



IX International Macromolecular  
Colloquium

306628



# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

## IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001  
Centro de Convenções do Hotel Serrano  
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

# EXTRUSÃO SÓLIDA DO POLI(CLORETO DE VINILA). ESTUDO DO USO DE PTFE COMO LUBRIFICANTE.



Oswaldo Casagrande Jr.<sup>1</sup>, Lourival Rech Jr.<sup>1</sup>, Marisa L. Q. Espinoza<sup>1</sup>, Sérgio H. Pezzin<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Cx.Postal 631, 89223-100 Joinville/SC – dcb2shp@joinville.udesc.br

*Solid state extrusion of poly(vinyl chloride). A study of the use of PTFE as lubricant.*

The objective of the present work was to verify the effect of the use of PTFE lubricants on the processing of poly(vinyl chloride) (PVC) by solid state extrusion. For this study, samples of micrometric powders of PVC were compacted and submitted to uniaxial compression at temperatures between the glass transition temperature and the melting point through a conical die, with a extrusion draw ratio of 27. The specimens thus obtained were submitted to thermal (differential scanning calorimetry) and morphological (scanning electron microscopy) characterization. It was observed that the surface properties of the PVC extrudate are improved with the use of PTFE as lubricant.

## Introdução

Embora cálculos teóricos predigam que materiais poliméricos podem ter módulos de elasticidade próximos aos dos metais, os métodos tradicionais de processamento (extrusão por rosca, injeção em molde, etc.) não são capazes de aproximar os valores de módulo reais dos teóricos. Alguns estudos, porém, mostram que é possível obter valores próximos dos ideais por extrusão de polímeros termoplásticos no estado sólido, o que permite a obtenção de estruturas altamente orientadas, estendidas e cadeias densamente empacotadas. Estudos mostram que o método de extrusão em estado sólido tem sido eficaz para a deformação de vários polímeros semicristalinos e amorfos [1]. Alguns resultados foram altamente interessantes, sendo obtidas fibras de alguns polímeros (Kevlar e X-500) com módulo de elasticidade de aproximadamente 200 GPa indicando que os valores teóricos podem ser aproximados [2].

Uma das estratégias para a obtenção de cadeias poliméricas bem alinhadas, estendidas e empacotadas é o processamento de polímeros com cadeias flexíveis de maneira que uma deformação permanente da estrutura interna possa ocorrer. Assim, configurações altamente orientadas e com cadeias estendidas com substancial aumento do módulo de elasticidade podem ser alcançadas por deformação no estado sólido usando a extrusão ou técnicas de estiramento. Recentemente, Hu e Schmidt-Rohr [3] propuseram uma explicação do

estiramento de diferentes polímeros semicristalinos, baseada em estudos de RMN. Foram encontradas evidências que o deslocamento através dos cristalitos é ativado termicamente, o que explica o papel crucial da temperatura e da velocidade de processamento em extrusão sólida. A extrusão sólida é o mais novo desenvolvimento para o processamento do UHMWPE, levando a extrudados de alta ductibilidade e resistência à tração [4]. Novos desenvolvimentos na extrusão de PTFE em pó [5] e na coextrusão em fase sólida de poli(fluoreto de vinilideno) [6] e de poli(acrilonitrila) isotático [7], também foram recentemente relatados.

Por outro lado, o poli(cloreto de vinila) – PVC, devido à sua boa compatibilidade com outros produtos, tais como plastificantes, estabilizantes e cargas, pode fornecer uma larga faixa de propriedades mecânicas, produzindo materiais de rígidos a flexíveis [8]. Existem, porém, limitações em relação ao uso do PVC devido a sua susceptibilidade ao calor, especialmente nas condições de processamento a temperaturas sob alta taxa de cisalhamento, e à luz, necessitando de estabilizantes térmicos que garantam a sua processabilidade em temperaturas em torno de 180°C. Os estabilizantes térmicos, essenciais para os métodos de processamento tradicionais, são substâncias muitas vezes baseadas em metais pesados (especialmente chumbo), apresentando elevada toxicidade. Além disso, para materiais flexíveis há a necessidade do uso de plastificantes (cerca de 20%), sendo que os preferidos, a base de ftalatos, são suspeitos de

atividade carcinogênica. Há, portanto, uma crescente “pressão verde” no sentido de restringir as aplicações de compostos de PVC. Tais inconvenientes podem ser evitados no processamento por extrusão em fase sólida, que elimina, a um só tempo, a necessidade do uso de estabilizantes térmicos, já que as temperaturas de processamento são bem mais baixas e o processo muito mais rápido, e de altas concentrações de plastificantes de alta toxicidade, além de melhorar as propriedades mecânicas de tração do material.

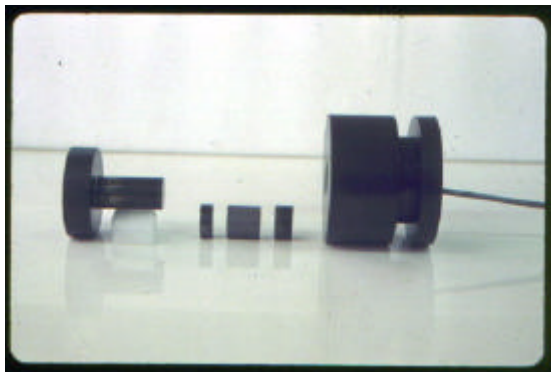
Este trabalho tem o intuito investigar o efeito da adição de lubrificantes no processo de extrusão de PVC em fase sólida, através da caracterização de propriedades térmicas (calorimetria diferencial de varredura) e morfológicas (microscopia eletrônica de varredura) de perfis extrudados.

## Experimental

### *Materiais*

Neste trabalho utilizou-se a resina de PVC NORVIC EP 131 (Trikem S.A.), em pó de 250 a 63  $\mu\text{m}$ , polimerizada em emulsão. Não foram adicionados aditivos, exceto lubrificantes.

Foram preparados tarugos de PVC com cerca de 12 g, denominados pré-formas, via compactação a frio. A compactação foi realizada em uma matriz cilíndrica de aço com 25 mm de diâmetro, previamente lubrificada com estearato de zinco (SYNTH), a uma pressão de 200 MPa. Utilizou-se uma Máquina Universal de Ensaio Mecânico, mod. EU40 fabricada pela WPM, para aplicação da força necessária para compactação.



**Figura 1** – Matriz de extrusão sólida.



**Figura 2** – Processo de extrusão sólida do PVC

### *Extrusão do Material*

As pré-formas foram extrudadas a partir de uma matriz de extrusão confeccionada em aço H13 (Figura 1), com razão de extrusão (EDR) igual a 27. A matriz, contendo a pré-forma, era aquecida em um forno tipo mufla, sendo a temperatura da superfície da matriz controlada através de um termopar do tipo K. A temperatura do forno foi mantida não muito acima da temperatura desejada para a matriz, a fim de que o gradiente de temperatura da matriz não fosse muito grande. A matriz era então transportada até a máquina universal de ensaios mecânicos, onde se aplicava sobre o pistão força suficiente para extrusão do material (Figura 2).

Em uma primeira etapa, as pré-formas foram aquecidas dentro da matriz até 98°C por aproximadamente 15 min. Para o estudo do efeito de “spray” de PTFE – poli(tetrafluoretileno) - (TIGRE) como lubrificante, a temperatura foi de 101°C por cerca de 22 min.

O processo de extrusão seguiu as seguintes etapas: (a) aquecimento do forno – aguardava-se até que o mesmo atingisse a temperatura desejada; (b) aquecimento da matriz – inicialmente a matriz era aquecida sem material, até a temperatura em que seria feito o processamento; (c) tempo de processamento, limpeza e carga de material (simulação); (d) aquecimento da matriz e material – tomava-se a temperatura da matriz e carregava-se o material, aguardando-se até que a mesma atingisse a temperatura desejada para o processamento; (e) extrusão do material – atingida a temperatura, a matriz era transportada até a máquina universal de ensaios, onde era aplicada a força necessária para extrusão do material; (f) limpeza da matriz e nova carga; (g) voltava-se ao passo d.

### Análise Morfológica

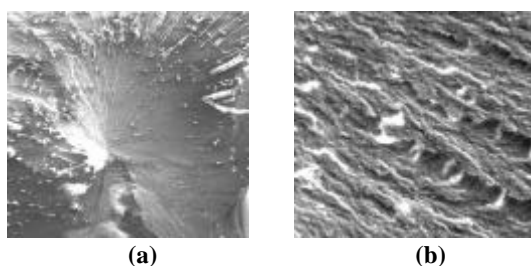
A caracterização morfológica dos extrudados de PVC foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um equipamento Carl Zeiss DSM 940 A. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro, sob vácuo, usando-se um metalizador BAL TEC SCD 050. As amostras foram crio-fraturadas, aplicando-se uma força de impacto apropriada a fim de se obter a fratura na direção desejada. Inicialmente foi feita análise da fratura na direção transversal à extrusão do material. Também foram analisadas as superfícies de extrusão.

### Análise Térmica

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas em um equipamento TA Instruments mod. V1.11A.

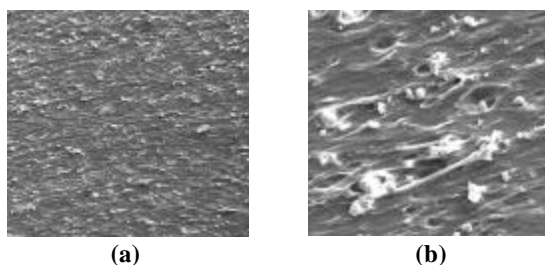
### Resultados e Discussão

A Figura 3 apresenta a superfície de fratura de extrudados de PVC EP 131 sem a utilização de nenhum lubrificante, com a matriz na temperatura de 98°C. Observou-se que o extrudado não é homogêneo, Figura (3a), apresentando uma aparente aglomeração da resina e uma certa rugosidade, que pode ser observada na Figura 3b.



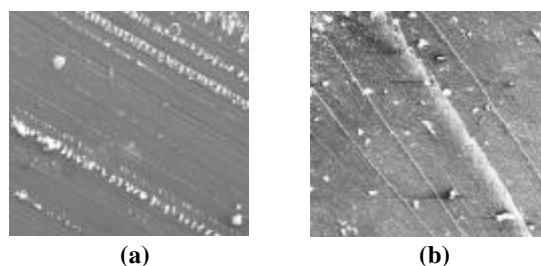
**Figura 3** - Micrografias da superfície de fratura do extrudado de PVC EP 131 obtidas por MEV. Magnificação: (a) 50X. (b) 500X.

A análise superficial do extrudado sem utilização de lubrificante, apresenta rugosidade, derivada do atrito existente entre a parede da matriz com a lateral do tarugo e aglomerados de partículas de PVC (Figura 4).



**Figura 4** - Micrografias da superfície do extrudado de PVC EP 131 obtidas por MEV sem utilização de lubrificante. Magnificação: (a) 100X; (b) 500X.

No processo, o pó compactado, é aquecido até o estado de gel, em temperaturas cerca de 20°C acima da Tg, e conformado na matriz. Acredita-se que as partículas se deformam por adesão entre as partículas e fricção [12]. A Figura 5 apresenta as micrografias de superfície do extrudado de PVC EP 131 utilizando PTFE como lubrificante, a uma temperatura de 101°C. Observou-se a presença de alguns aglomerados da resina de PVC que podem ser melhor visualizados na Figura 5a e 5b. Entretanto, nota-se uma melhora acentuada no aspecto superficial com a adição do plastificante, caracterizado por uma superfície mais homogênea e pela ausência de rugosidade.



**Figura 5** - Micrografias da superfície do extrudado de PVC obtidos por MEV, utilizando teflon como lubrificante. (a) Aumento: 200X; (b) Aumento: 300X.

A aplicação de lubrificantes nos tarugos pré-moldados, no reômetro e na ferramenta de extrusão, é benéfica, já que reduz o atrito entre o tarugo e a parede. Como resultado, a extrusão ocorre com taxas de extrusão mais rápidas e exige pressões menores. No caso estudado, percebe-se uma nítida melhora nos perfis de extrusão pelo uso de “spray” de PTFE.

O material obtido é de elevada rigidez, o que pode ser atribuído ao acúmulo de intensas forças bipolares de união entre as cadeias [9]. Isto contribui para que a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero seja elevada, aproximadamente 85°C.

Os dados de DSC não mostram diferenças significativas em relação à Tg para o polímero antes e depois do processamento. Não foram observadas outras transições de fase até 180°C. Devido à configuração atática da maior parte das cadeias, o PVC é um polímero predominantemente amorfo com baixo grau de cristalinidade (10-15%) [10].

### Conclusões

A partir do estudo de caracterização superficial dos polímeros extrudados, pode-se observar que a adição de lubrificante de PTFE melhora o aspecto superficial do extrudado, sendo também significativa a melhora em sua processabilidade, exigindo menores pressões de extrusão. Os aglomerados podem ser resultados da uma temperatura não suficientemente alta para a conformação do material, fator que deve ser estudado com maior detalhe.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a CAPES e CNPq pelo suporte financeiro a MLQE, LRJ e OCJ, respectivamente, ao Prof. César E. Costa pelo apoio na confecção deste trabalho, a USITECH e TKM pelo apoio técnico.

## Referências Bibliográficas

1. A. E. Zachariades; R. S. Porter in *The Strength and Stiffness of Polymers*, A. E. Zachariades; R. S. Porter, Eds.; Marcel Dekker, New York, 1983; 1-35.
2. A. E. Zachariades; T. Kanamoto; R. S. Porter *J. Polym. Sci., Phys. Ed.* 1980, 18, 575.
3. W. G. Hu; K. Schmidt-Rohr *Acta Polym.* 1999, 50, 271.
4. C. Whitehouse; M. L. Liu; P. Gao *Polymer* 1999, 40, 1421.
5. R. Endo; K. Jounai; H. Uehara; T. Kanamoto; R. S. Porter *J. Polym. Sci., Part B-Polym. Phys.* 1998, 36, 2551.
6. M. Nagai; K. Nakamura; H. Uehara; T. Kanamoto; Y. Takahashi; T. Furukawa *J. Polym. Sci., Part B-Polym. Phys.* 1999, 37, 2549
7. D. Sawai; A. Yamane; T. Kameda; T. Kanamoto; M. Ito; H. Yamazaki; K. Hisatani *Macromolecules* 1999, 32, 5622.
8. R. L. Clough; N. C. Billingham; K. T. Gillen, *Polymer Durability - Degradation, Stabilization, and Lifetime Prediction*, American Chemical Society, Washington, 1996; 4-32.
9. N. R. R. Velasquez, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1988.
10. V. R. Struber, *Teoria e Prática da Fabricação de Compostos Vinílicos*, Inbra, Argus Chemical Corporation, 1971.