

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar  
(PEUAPM) com polietileno Linear de Média  
Densidade (PELMD) para Rotomoldagem**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Genizia Islabão de Islabão

**Porto Alegre**

**2005**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar  
(PEUAPM) com polietileno Linear de Média  
Densidade (PELMD) para Rotomoldagem**

Genizia Islabão de Islabão

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Polímeros

**Orientador:**

**Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo**

**Co-orientador:**

**Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda**

**Porto Alegre**

**2005**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar (PEUAPM) com polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) para Rotomoldagem*, elaborada por Genizia Islabão de Islabão, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Marlí Bohrz Nachtigall

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Keiko Wada

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Nilo Sérgio M. Cardozo e ao Dr. Telmo Francisco M. Ojeda, por sua dedicação integral, pelo incentivo e pela colaboração indispensável ao sucesso deste trabalho.

À comissão examinadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Marlí Bohrz Nachtigall, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Santos Mauler e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Keiko Wada pela sua contribuição técnica, dedicação e amizade desde meu curso de graduação.

À BRASKEM S.A. pela infra-estrutura de laboratórios e pelo fornecimento de matéria-prima para a realização deste trabalho.

Ao Engenheiro e Diretor Técnico Alexandre Melhado da BEPLAST Concentrado e Cor, por possibilitar o uso de sua extrusora de rosca dupla.

Ao grupo de pesquisas GYROS do CEFET/RS – UNED – Sapucaia do Sul pela permissão para utilizar a máquina rotomoldadora de laboratório.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A todos os alunos de iniciação científica e colegas de trabalho dos grupos GYROS e CCQPol do CEFET/RS – UNED – Sapucaia do Sul, pelo companheirismo e pela ajuda prestada nas mais diversas ocasiões.

Aos funcionários e amigos dos laboratórios de reologia, ensaios físicos, microscopia, caracterização e processamento da BRASKEM S.A., pela grande ajuda e atenção dispensadas.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Éster Rieder do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Ulbra, por possibilitar a utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Aos colegas do mestrado da Engenharia Química, por enfrentarem junto comigo todas as dificuldades nesta jornada.

Aos meus familiares e amigos, que de maneira direta ou indireta, sempre me prestaram carinho, dedicação e apoio na minha trajetória.

## Resumo

Neste trabalho foi feito um estudo das propriedades reológicas, mecânicas e térmicas de blendas poliméricas contendo 1 e 10% em massa de polietileno de ultra alto peso molar (PEUAPM) e polietileno linear de média densidade (PELMD). As blendas foram obtidas por mistura em extrusora de rosca simples e em extrusora de rosca dupla, para fins de comparação. Na extrusão em rosca dupla foi acrescentado um terceiro componente - óleo mineral, cera ou polietileno de muito baixo peso Molar (PEMBPM) - a fim de promover uma melhor interação entre o PELMD e PEUAPM. As amostras obtidas por moldagem por injeção, rotomoldagem e moldagem por compressão foram submetidas a testes reológicos, térmicos e mecânicos. Foi analisada a influência do tipo de processamento e da composição das blendas sobre morfologia e as propriedades finais destas. A reometria rotacional indicou um gradual aumento da viscosidade das blendas com o aumento da quantidade de PEUAPM adicionado. Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica e calorimetria diferencial de varredura (DSC) indicaram uma separação de fases nas blendas, mesmo quando o terceiro componente foi adicionado. Entretanto, as blendas que contêm agente de acoplamento apresentaram diferenças na morfologia final, como observado através das análises de microscopia ótica durante a cristalização do sistema polimérico e nas análises de MEV nas amostras moldadas por injeção. Para todas as blendas moldadas por injeção, a resistência ao impacto foi menor do que a encontrada para o PELMD puro. Por outro lado, nas amostras rotomoldadas não houve diferença significativa nas propriedades das blendas quando comparadas ao PELMD puro. As amostras extrusadas em rosca dupla, contendo óleo mineral ou cera e, posteriormente, moldadas por compressão apresentaram resistência ao impacto similares aos valores encontrados para o PELMD puro, sem significativas mudanças na processabilidade. Considerando as demais análises de propriedades mecânicas, não foi observada influência do terceiro componente.

**Palavras chave:** polietileno de ultra alto peso molar, blenda, rotomoldagem, propriedades reológicas, calorimetria, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, propriedades mecânicas.

## Abstract

A study was carried out on the rheological, mechanical, thermal and morphological properties of polymer blends with 1 and 10 wt % of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and linear medium density polyethylene (LMDPE). The blends were obtained in a single screw and in a twin-screw extruder. In the twin-screw extruded blends, a third component – a mineral oil, a wax or a very low molecular weight polyethylene - was added in order to achieve better coupling between LMDPE and UHMWPE. Samples for rheological, thermal and mechanical tests were then molded through compression, rotational and injection molding. The influence of blend composition and processing method on its final morphology and properties was analyzed. Rotational rheometry indicated a gradual increase in blend viscosity with the increase in the UHMWPE content. Scanning electronic microscopy, optical microscopy and differential scanning calorimetry (DSC) indicated phase separation in the blends, even when the third component was added. However, the materials used as coupling agents have clearly affected the final morphology of the blend, as observed through optical microscopy analysis of the crystallization pattern of the system. For all blends, impact strength of injection molded samples was lower than that of the pure LMDPE. On the other hand, no significant difference in the properties of the blends and the pure LMDPE was observed for rotational molded samples. Compression molded samples obtained from twin-screw extruded blends containing the mineral oil or wax as a third component presented higher impact strength than the pure LMDPE, without significant changes in the processing behavior. Compression molded samples of the blends containing the very low molecular weight polyethylene presented lower impact strength than the pure LMDPE. Regarding the other analyzed mechanical properties, no influence of the third component was observed.

**Keywords:** ultra high molecular weight polyethylene, blend, rotational molding, rheological, calorimetry, optical microscopy, mechanical properties.

# Sumário

<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Objetivos Gerais .....	2
1.2 Objetivos Específicos .....	2
1.3 Organização da Dissertação .....	2
<b>Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>4</b>
2.1 Conceitos Fundamentais .....	4
2.1.1 Tipos de Polietileno .....	4
2.1.2 Características do PELMD e PEUAPM .....	6
2.1.3 Blendas Poliméricas .....	8
2.1.3.1 Miscibilidade .....	8
2.1.3.2 Morfologia .....	10
2.1.3.3 Obtenção de Blendas .....	11
2.1.4 Rotomoldagem .....	13
2.1.4.1 Características e Usos da Rotomoldagem .....	13
2.1.4.2 O Processo de Sinterização e Importância da Granulometria do Sólido .....	14
2.2 Revisão Bibliográfica .....	16
2.2.1 Uso de PEUAPM em rotomoldagem .....	16
2.2.2 Uso de PEUAPM em Blendas e Compósitos com outros Polímeros .....	19
2.2.3 Considerações Finais .....	20
<b>Parte Experimental</b> .....	<b>21</b>
3.1 Materiais .....	21
3.2 Equipamentos para Preparação das Amostras .....	22
3.3 Equipamentos para Caracterização das Amostras .....	25
3.4 Métodos Utilizados na Preparação das Blendas .....	27
3.4.1 Obtenção do PELMD em Pó .....	27
3.4.2 Estudo Preliminar da Obtenção das Blendas de PELMD e PEUAPM .....	28
3.4.2.1 Obtenção de blendas com mistura manual e sem auxiliares de processamento .....	29
3.4.2.2 Obtenção de blendas com extrusora de rosca simples e sem auxiliares de processamento .....	29
3.4.2.3 Obtenção de blendas com extrusora de rosca dupla e sem auxiliares de processamento .....	30
3.4.2.4 Obtenção de blendas com extrusora de rosca dupla e com auxiliares de processamento .....	30
3.5 Métodos de Caracterização das Amostras .....	31
<b>Resultados e Discussão</b> .....	<b>35</b>
4.1 Caracterização do PELMD e PEUAPM .....	35



4.1.1 Infravermelho .....	35
4.1.2 Análise Granulométrica .....	37
4.1.3 Testes para Análise do Potencial dos Materiais para Aplicação em Rotomoldagem .....	38
4.1.4 Estudo da Sinterização por Microscopia Ótica .....	39
4.1.5 Testes Preliminares de Rotomoldagem .....	42
4.2 Testes Preliminares para o Desenvolvimento de Blendas.....	43
4.2.1 Testes Reológicos para os Polímeros e Blendas Obtidas por Mistura Manual.....	43
4.2.2 Testes de Sinterização para Misturas Manuais com e sem Auxiliares de Processamento.....	45
4.2.3 Comportamento Térmico.....	52
4.2.4 Determinação dos Perfis de Temperatura para Rotomoldagem .....	55
4.2.5 Análise dos Resultados.....	56
4.3 Blendas.....	57
4.3.1 Análise do Índice de Fluidez (IF) .....	57
4.3.2 Estudo da Sinterização por Microscopia Ótica.....	57
4.3.3 Comportamento Mecânico das Blendas.....	67
4.3.3.1 Tração .....	67
4.3.3.2 Flexão .....	68
4.3.3.3 Impacto .....	69
4.3.4 Reometria Rotacional de Amostras de PELMD Processadas nas Extrusoras de Rosca Simples e Rosca Dupla.....	70
4.3.5 Infravermelho das Blendas.....	72
4.3.6 MEV das Blendas.....	74
<b>Conclusão.....</b>	<b>80</b>
<b>Sugestões.....</b>	<b>82</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>83</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas .....</b>	<b>xii</b>
<b>Lista de Siglas, Símbolos e Variáveis .....</b>	<b>xiii</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Esquema das características morfológicas do PE.....	5
<b>Figura 2.2:</b> Representação esquemática dos tipos de morfologia mais comuns em blendas poliméricas. Polímero A (linha cheia) e do polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível e c) blenda parcialmente miscível.....	11
<b>Figura 2.3:</b> Extrusora de rosca dupla co-rotante com parafuso segmentado. No detalhe, a zona de mistura máxima dotada de elementos amassadores.....	12
<b>Figura 2.4:</b> Etapas do processo de rotomoldagem: a) carregamento; b) aquecimento; c) resfriamento; d) desmoldagem.....	13
<b>Figura 2.5:</b> Representação Esquemática do molde e partículas durante os fenômenos de: a) acomodação das partículas sólidas e b) sinterização e densificação através da espessura da peça [6,34]. .....	15
<b>Figura 3.1:</b> Extrusora de rosca simples.....	22
<b>Figura 3.2:</b> Extrusora de rosca dupla.....	23
<b>Figura 3.3:</b> Sistema de mistura de pós poliméricos MIXACO.....	23
<b>Figura 3.4:</b> Misturador MECANOPLAST.....	24
<b>Figura 3.5:</b> Protótipo de rotomoldadora: a) forno fechado e b) forno aberto e molde cúbico.....	25
<b>Figura 3.6:</b> Acessório para medida de densidade aparente e escoamento a seco.....	26
<b>Figura 3.7:</b> Moinho para micronização da Envitec. a) funil; b) peneira e c) disco.....	28
<b>Figura 4.1:</b> Espectro infravermelho do PELMD micronizado.....	34
<b>Figura 4.2:</b> Espectro infravermelho do PEUAPM em pó.....	34
<b>Figura 4.3:</b> Distribuição Granulométrica do PELMD micronizado.....	35
<b>Figura 4.4:</b> Distribuição Granulométrica do PEUAPM em pó.....	35
<b>Figura 4.5:</b> Microscopia ótica: a) PEUAPM e b) PELMD.....	36
<b>Figura 4.6:</b> Microscopia da sinterização do PELMD.....	38
<b>Figura 4.7:</b> Microscopia da sinterização do PEUAPM.....	40
<b>Figura 4.8:</b> a) Peça rotomoldada de PEUAPM em pó puro e b) Peça rotomoldada de PELMD micronizado puro.....	41
<b>Figura 4.9:</b> Curvas de viscosidade à temperatura de 200°C (PELMD e Blendas com 1, 10 e 20% em massa de PEUAPM).....	42
<b>Figura 4.10:</b> Curvas de viscosidade à temperatura de 220°C e 200°C (PELMD e Blenda com 20% em massa de PEUAPM).....	42
<b>Figura 4.11:</b> Microscopia da sinterização da blenda MU10 manual.....	44
<b>Figura 4.12:</b> Microscopia da sinterização da blenda MU10C manual.....	46
<b>Figura 4.13:</b> Microscopia da sinterização da blenda MU10O manual.....	49
<b>Figura 4.14:</b> Microscopia da sinterização da blenda MU10P manual.....	50
<b>Figura 4.15:</b> Termograma de cristalização: a) M puro, b) MU – 50/50, c) MUO – 40/40/20 e (d) U puro.....	51
<b>Figura 4.16:</b> Termograma da 1ª fusão: a) M puro, b) MU – 50/50, c) MUO – 40/40/20 e d) U puro.....	52

<b>Figura 4.17:</b> Termograma da 2ª fusão: a) M puro, b) MU – 50/50, c) MUO – 40/40/20 e d) U puro. ....	52
<b>Figura 4.18:</b> Perfil de temperatura da sinterização em microscopia ótica e do processo de rotomoldagem. ....	54
<b>Figura 4.19:</b> Microscopia da blenda MU10s. ....	57
<b>Figura 4.20:</b> Microscopia da blenda MU10d. ....	58
<b>Figura 4.21:</b> Microscopia da blenda MU10Cd. ....	60
<b>Figura 4.22:</b> Microscopia da blenda MU10Od. ....	62
<b>Figura 4.23:</b> Microscopia da blenda MU10Pd. ....	64
<b>Figura 4.24:</b> Reometria rotacional para o Ms e Md. ....	69
<b>Figura 4.25:</b> Reometria rotacional para análise de G', G'' e tan $\delta$ para o Ms e Md. ....	69
<b>Figura 4.26:</b> Espectro de infravermelho do Ms, Md e MU10Od. ....	70
<b>Figura 4.27:</b> Espectro de infravermelho do Ms, Md e MU10Od com ampliação na faixa de comprimento de onda entre 1000 e 2000 $\text{cm}^{-1}$ . ....	71
<b>Figura 4.28:</b> Morfologia obtida por MEV para a blenda MU10s. ....	72
<b>Figura 4.29:</b> Morfologia obtida por MEV para a blenda MU10d: a) MU10d (magnitude original de 100x) e b) MU10d (magnitude original de 10.000x) ....	73
<b>Figura 4.30:</b> Morfologia obtida por MEV para a blenda MU10Cd: a) magnitude original de 100x e b) magnitude original de 10.000x. ....	75
<b>Figura 4.31:</b> Morfologia obtida por MEV para a blenda MU10Od: a) 100x e b) 10.000x. ....	76

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Influência do aumento da densidade, do IF e da MM nos PEs. ....	6
<b>Tabela 2.2:</b> Propriedades genéricas do PEUAPM.....	8
<b>Tabela 3.1:</b> Técnicas de obtenção das blendas de PELMD/PEUAPM.....	29
<b>Tabela 4.1:</b> Escoamento a seco e densidade aparente do PELMD micronizado.....	38
<b>Tabela 4.2:</b> Escoamento a seco e densidade aparente do PEUAPM em pó. ....	39
<b>Tabela 4.3:</b> Dados de DSC para amostras preparadas por mistura manual. ....	53
<b>Tabela 4.4:</b> Perfil de temperaturas da sinterização e rotomoldagem do pó. ....	56
<b>Tabela 4.5:</b> Índice de fluidez das blendas de PELMD e PEUAPM. ....	67
<b>Tabela 4.6:</b> Tração de corpos-de-prova moldados por compressão. ....	67
<b>Tabela 4.7:</b> Tração de corpos-de-prova rotomoldados.....	68
<b>Tabela 4.8:</b> Tração de corpos-de-prova moldados por injeção. ....	68
<b>Tabela 4.9:</b> Flexão de corpos-de-prova rotomoldados. ....	69
<b>Tabela 4.10:</b> Impacto de pêndulo (Izod) das blendas produzidas por diferentes processos. ....	70

## Lista de Siglas, Símbolos e Variáveis

ABS – copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno

ASTM – American Society for Testing and Materials

CEFET/RS – Centro Federal de Educação Tecnológica de Pelotas

CP – corpo-de-prova

cv – unidade de potência em cavalo

$d_{ap}$  – densidade aparente

DMM – Distribuição de Massa Molar

DSC – Differential Scanning Calorimetry

EPDM – copolímero etileno-propileno-dieno-monômero

$G'$  – módulo de armazenamento

$G''$  – módulo de perda

$\Delta G_m$  = variação molar da energia livre de mistura

GPa – unidade de tensão em Giga Pascal

$\Delta H_m$  = variação molar da entalpia de mistura

I.F – Índice de Fluidez

LMDPE – Linear Medium Density Polyethylene

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PC - Policarbonato

PE – Polietileno

PEs – Polietilenos

PEMBPM – Polietileno de Muito Baixo Peso Molar

PELMD – Polietileno Linear de Média Densidade

PEUAPM – Polietileno de Ultra Alto Peso Molar

PP – Polipropileno

PVC – Poli(Cloreto de Vinila)

$\Delta S_m$  – variação molar da entropia de mistura

$\tan \delta$  – razão entre  $G''$  e  $G'$

$T$  = temperatura absoluta

$T_c$  – temperatura de cristalização

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

$T_m$  – temperatura de fusão cristalina

TEM – microscopia eletrônica de transmissão

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UHMWPE – Ultra High Molecular Weight Polyethylene

UNED/Sapucaia do Sul – Unidade de Ensino Descentralizada / Sapucaia do Sul

# Capítulo 1

## Introdução

Através do intenso esforço em pesquisas realizadas nas últimas décadas, o desenvolvimento de processos para modificação e mistura de polímeros alcançou um papel importante como forma de oportunizar a combinação das propriedades de seus componentes em um só produto. Neste contexto, incluem-se as blendas poliméricas, que são materiais obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros, visando à obtenção de novos materiais que tenham um conjunto desejado de propriedades. Entretanto, na maioria das vezes, quando se misturam dois ou mais polímeros, estes são imiscíveis entre si, gerando uma morfologia multifásica, devido à alta massa molar dos constituintes envolvidos e a tensão interfacial entre as fases poliméricas. Isto pode levar à obtenção de propriedades mecânicas inferiores às dos componentes puros [1]. Desta forma, as propriedades finais de uma blenda polimérica imiscível são influenciadas pela sua morfologia, que por sua vez é muito complexa e depende de vários fatores como: composição, propriedades reológicas dos componentes, condições de processamento, entre outras [2]. O método economicamente mais viável e versátil para a preparação de blendas é a extrusão, sendo por isso o método utilizado industrialmente para a mistura de polímeros. O polietileno representa a maioria dos polímeros utilizados para rotomoldagem no mundo. Por exemplo, na América do Norte representa cerca de 85% de todos os polímeros e, por isso, é de grande interesse, sendo utilizado na produção de frascos, brinquedos, reservatórios, embalagens, entre outros. Deste total, cerca de 61% são polietilenos lineares com copolímero, dos quais faz parte o polietileno linear de média densidade (PELMD), enquanto que 11% representam os polietilenos lineares homopolímeros, sendo o restante representado por outros tipos de polietilenos, como ramificados e reticulados. No que diz respeito ao polietileno de ultra alto peso molar (PEUAPM), este é utilizado, geralmente, na produção de peças semi-acabadas como: chapas, tarugos, tubos, barras e uma variedade de perfis [3,4].

Neste trabalho é estudada a preparação de blendas poliméricas de dois tipos de polietilenos (PEs) com diferentes composições, utilizando para isso uma extrusora de rosca simples comparativamente com uma de rosca dupla. Além das propriedades reológicas, térmicas e mecânicas será analisada a morfologia do material, através da

microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de estudos de coalescência das partículas e de dinâmica de cristalização destas, quando são submetidas ao aquecimento e resfriamento.

## **1.1 Objetivos Gerais**

O objetivo deste trabalho é testar a hipótese de desenvolver um material novo com melhores propriedades mecânicas e reológicas do que aquelas encontradas em materiais convencionais, aliando as propriedades mecânicas excepcionais do PEUAPM ao fácil processamento do PELMD.

## **1.2 Objetivos Específicos**

Tendo em vista os objetivos gerais descritos anteriormente, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- desenvolver a metodologia a ser utilizada para a mistura das blendas de PELMD e PEUAPM;
- testar a aplicação desse material inovador no processo de rotomoldagem, bem como nos processos de injeção e moldagem por compressão.

## **1.3 Organização da Dissertação**

Esta dissertação de mestrado está organizada em seis capítulos.

O primeiro capítulo apresenta uma breve explicação sobre os aspectos técnicos envolvidos no estudo da preparação de blendas, e os objetivos aos quais a dissertação pretende alcançar.

O segundo capítulo descreve as propriedades de interesse para a caracterização do polietileno e de blendas de polietileno, com ênfase nos aspectos que interferem nas propriedades mecânicas. A influência de auxiliares de processamento na miscibilidade das blendas e dos tipos e condições de processamento, são discutidos. Neste trabalho o termo auxiliares de processamento deve ser entendido como aqueles agentes capazes de auxiliarem na interação entre o PELMD e PEUAPM.

O terceiro capítulo descreve os experimentos realizados, tanto na preparação das blendas quanto no processamento destas, e justifica as diversas determinações realizadas.

O quarto capítulo tem por objetivo apresentar os resultados obtidos, bem como aprofundar-se na análise dos mesmos, buscando indicações que possam fundamentar os critérios adotados neste trabalho.



---

O quinto e o sexto capítulos apresentam as conclusões finais da dissertação e indicam possíveis diretrizes para a continuidade dos estudos na área.

## Capítulo 2

### Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

Nesta seção são apresentados e discutidos alguns conceitos fundamentais e tecnologias inerentes ao trabalho proposto. Também é apresentada a revisão bibliográfica, a qual mostra o estado da arte no tema de interesse.

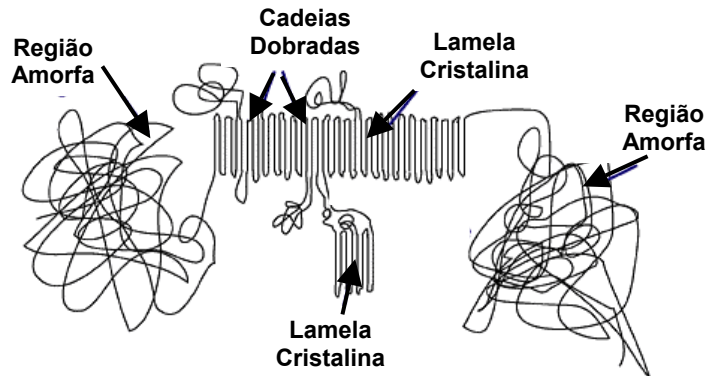
#### 2.1 Conceitos Fundamentais

Nesta seção são apresentados conceitos fundamentais. As seções 2.1.1 e 2.1.2 apresentam os tipos de PEs, descrevendo em mais detalhes o PELMD e o PEUAPM, os quais são utilizados neste trabalho. A seção 2.1.3 direciona a proposta de trabalho para misturas de PEs, apresentando alguns conceitos fundamentais com relação à produção, morfologia e propriedades. A seção 2.1.4 apresenta a descrição da rotomoldagem, processo que inspirou o desenvolvimento deste trabalho e uma comparação como os processos de injeção e compressão, os quais também são utilizados no trabalho para a geração de corpos-de-prova para teste de propriedades.

##### 2.1.1 Tipos de Polietileno

O polietileno (PE) é um termoplástico abundante e barato, caracterizando-se pela excelente resistência química e elétrica, baixo coeficiente de fricção, alta resistência à umidade, além de fácil processamento. A faixa de temperatura de trabalho desta resina varia de  $-40$  a  $93$  °C. É formado a partir do gás etileno ( $C_2H_4$ ), sendo sua estrutura química genérica representada por  $-[CH_2CH_2]_n-$ , onde  $n$  é grau de polimerização. O PE é um polímero semi-cristalino, pois há em sua estrutura molecular regiões tanto amorfas (desordenadas) quanto cristalinas (ordenadas). Devido à energia térmica, quando as cadeias são resfriadas abaixo da temperatura de cristalização ( $T_c$ ) estas tendem a girar em torno das ligações carbono-carbono (C-C) e criar cadeias dobradas. Estas cadeias dobradas permitem a ordenação de moléculas em determinados locais, constituindo-se nas lamelas cristalinas, como apresentado na Figura 2.1, as quais são microscópicas e invisíveis a olho nu. O grau de

crystalinidade e a orientação das regiões cristalinas dependem da massa molar e das condições de processamento, entre outros fatores.



**Figura 2.1:** Esquema das características morfológicas do PE.

O PE está disponível em uma larga variedade de tipos e de faixa de propriedades, tais como densidade ( $d$ ), massa molar (MM), distribuição de massa molar (DMM), entre outras. Basicamente os PEs classificam-se em famílias de polímeros, podendo ser: polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) ( $0,900 < d < 0,915$ ), polietileno de baixa densidade (PEBD) ( $0,910 < d < 0,925$ ), PELMD ( $0,926 < d < 0,940$ ), polietileno de alta densidade (PEAD) ( $0,941 < d < 0,959$ ) e PEUAPM ( $d \cong 0,930$ ). Cada tipo apresenta suas características específicas [3,4], podendo apresentar diferenças significativas em termos de arquitetura molecular, morfologia, flexibilidade, transparência e resistência ao impacto, entre outras propriedades.

O PEBDL é constituído por cadeias ramificadas curtas e de tamanho uniforme, sendo produzidas através do processo de copolimerização. O PEBD é constituído por ramificações de cadeias longas (até 100 unidades de etileno) e curtas de tamanho variável, as quais são produzidas pelo processo de polimerização via radicais livres. O PEBD pode ser produzido por dois métodos: processo de autoclave (ICI) e processo de reator tubular (BASF). Estes processos usam altas pressões (1.000 a 3.000 bar) e temperaturas de 80 a 300°C com a utilização de oxigênio ou peróxido como catalisador [5,6]. O PEAD pode ser produzido por dois métodos envolvendo catalisadores distintos: método Ziegler (pressão de 1 a 50 bar e temperatura de 20 a 150°C), usando haletos de titânio, ésteres de titânio e álcalis de alumínio como catalisadores e método de Philips (pressão de 30 a 40 bar e temperatura de 85 a 180°C), usando óxido de cromo como catalisador [5].

A variação de densidade é resultante da estrutura cristalina, a qual afeta as propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Como exemplo, reduzindo-se a cristalinidade do PE, reduz a densidade, ocorre o aumento da resistência ao impacto,

fluência a frio, resistência ao *stress cracking*, entre outras, contudo decrescem a dureza, contração e resistência química [3].

Para a determinação do tipo de processamento e das propriedades do produto final, leva-se em consideração três características básicas dos PEs que são: densidade, índice de fluidez (IF) e massa molar (MM). A influência destes parâmetros sobre algumas propriedades mecânicas é mostrada na Tabela 2.1 [3].

**Tabela 2.1:** Influência do aumento da densidade, do IF e da MM nos PEs.

Propriedade do PE	Densidade	Índice de fluidez	Massa Molar
Tensão no escoamento	AUMENTA	DIMINUI	POUCA INFLUÊNCIA
Dureza	AUMENTA	DIMINUI LEVEMENTE	DIMINUI LEVEMENTE
Resistência ao impacto	DIMINUI	DIMINUI	DIMINUI
Fragilidade à baixa T	AUMENTA	AUMENTA	DIMINUI
Resistência à abrasão	AUMENTA	DIMINUI	POUCA INFLUÊNCIA
Ponto de amolecimento	AUMENTA	POUCA INFLUÊNCIA	AUMENTA
Tensão na ruptura	DIMINUI	DIMINUI	POUCA INFLUÊNCIA
Permeabilidade	DIMINUI	AUMENTA LEVEMENTE	POUCA INFLUÊNCIA
Resistência química	AUMENTA	DIMINUI	POUCA INFLUÊNCIA
Resistência do fundido	POUCA INFLUÊNCIA	DIMINUI	AUMENTA
Brilho	AUMENTA	AUMENTA	DIMINUI
Contração	DIMINUI	DIMINUI	AUMENTA

### 2.1.2 Características do PELMD e PEUAPM

O PELMD é um polímero abundante e barato. Apresenta morfologia, grau de cristalinidade e propriedades físicas intermediárias entre o PEBD e o PEAD [7]. É obtido diretamente por copolimerização, mediante a adição de comonômeros na estrutura do polietileno de baixa densidade linear (PEBDL). Os comonômeros utilizados para este fim são, geralmente,  $\alpha$ -olefinas, de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>, usadas em proporções de 5 a 10% em massa [5].

O PELMD apresenta faixa de cristalinidade variando de 55 a 75%, módulo de flexão de 0,69 a 0,90 GPa e dureza Shore D numa faixa de 52 a 56. Comparando-se seu desempenho ao do PEAD em processos de rotomoldagem, constata-se que o PELMD resulta em menor quantidade de manchas superficiais no produto final, menor porosidade da peça produzida a partir do pó e, portanto, maior densificação do material, ou seja, maior difusão de bolhas existentes na massa polimérica e aumento da densidade de material fundido [6]. O PELMD é aplicado na produção de filmes, recipientes, brinquedos, entre outros.

No que se refere ao PEUAPM, este é um polietileno linear de alta densidade com massa molar superior a  $3 \cdot 10^6$  g.mol<sup>-1</sup> [5]. O PEUAPM é definido pela ASTM D-4020-00 [8] como aquele que tem viscosidade relativa no mínimo igual a 2,3, usando uma solução de decahidronaftaleno de concentração igual a 0,05% a 135°C. Apresenta cristalinidade, tipicamente, em torno de 45 a 50%. É um polímero semi-cristalino que, por difração da luz visível sobre a lamela à temperatura ambiente, apresenta-se branco, com uma aparência opaca. Porém à temperatura acima da temperatura de fusão ( $T_m \cong 133^\circ\text{C}$ ), apresenta-se translúcido. As lamelas têm espessura da ordem de 10 a 50 nm, comprimento de 10 a 50  $\mu\text{m}$  e o espaço médio entre as lamelas é de 50 nm [9,10].

O PEUAPM é comercializado e processado na forma de pó, apresentando, como a maioria dos polímeros de engenharia (de alto desempenho), um processamento bastante difícil. É utilizado, geralmente, na produção de peças semi-acabadas como: chapas, tarugos, tubos, barras e uma variedade de perfis [3,4], a partir das quais são usinadas peças como juntas para implantes, fibras para colete à prova de bala, engrenagens, etc..

O PEUAPM é um polímero termoplástico com características semelhantes às apresentadas pelo PEAD em termos de estrutura molecular,  $T_m$ , permeabilidade e inércia química. Contudo, devido à sua massa molar extremamente alta e às extensas áreas amorfas, distingue-se daquele por apresentar excepcional resistência ao impacto a baixas temperaturas, alta resistência à abrasão, excelente resistência ao desenvolvimento do *stress cracking*, baixo coeficiente de fricção, alta resistência à fadiga, propriedade de auto-lubrificação e de atenuação de barulho e energia (isolante térmico e acústico). Apresenta a propriedade de biocompatibilidade [11], podendo ser usado para implantes de próteses [12-14] constituindo-se num polímero de alto desempenho. Seu uso é liberado para aplicações em processos alimentícios, uma vez que é um polímero inerte e não tóxico. Em consequência da sua alta massa molar apresenta uma viscosidade do fundido extremamente elevada, fato este que prejudica o escoamento ou a mudança de forma necessárias para o seu processamento [15,16]. Quanto à solubilização do PEUAPM em um solvente, mesmo sob altas temperaturas, esta não ocorre totalmente, pois o polímero incha e assume um estado de gel [17,18]. Algumas propriedades genéricas relacionadas a esse tipo de polietileno são apresentadas na Tabela 2.2 [4,19].

**Tabela 2.2:** Propriedades genéricas do PEUAPM.

Propriedade do PEUAPM	Valor	Unidade
Massa Molar	2 a $6 \times 10^6$	$\text{g.mol}^{-1}$
Massa Específica	0,930	$\text{g.cm}^{-3}$
$T_m$	125 a 138	$^{\circ}\text{C}$
Temp. de transição vítrea ( $T_g$ )	-120	$^{\circ}\text{C}$
Módulo de Elastic. na tração	800 a 1600	MPa
Resistência à tração	19,9 a 41,4	MPa
Alongamento na ruptura	350 a 525	%
Resistência ao impacto IZOD	>1070 (não quebra)	$\text{J.m}^{-1}$

Mesmo que na maioria das vezes o PEUAPM seja usado sem modificação, pode-se adicionar antioxidantes e estabilizantes quando a técnica de fabricação e/ou o uso do produto final impuserem exposição a altas temperaturas [20]. A adição de fibras de grafite, talco, pó metálico, fibra ou grânulos de vidro melhoram a dureza e a temperatura de deflexão da resina, com pouco ou nenhum efeito sobre as propriedades primárias da mesma. Óleos de silicone e dissulfeto de molibdênio favorecem à redução do coeficiente de fricção [21]. A adição de peróxidos orgânicos (0,2 a 0,5% em volume) causa a completa reticulação do material e isto diminui o coeficiente de fricção, o coeficiente de expansão linear e a transparência de filmes [5].

### 2.1.3 Blendas Poliméricas

O termo blenda polimérica refere-se a qualquer mistura física de dois ou mais polímeros, que podem ser tanto homopolímeros como copolímeros [2]. As blendas poliméricas têm apresentado aumento na sua produção devido, principalmente, ao menor custo do produto gerado e/ou à combinação das propriedades específicas de ambos os polímeros em um novo produto, conferindo-lhe o conjunto de propriedades desejadas [22,23]. Miscibilidade ou compatibilidade entre componentes e nível de mistura obtidos durante a preparação das blendas poliméricas são fatores fundamentais na determinação da morfologia e das propriedades finais destas.

#### 2.1.3.1 Miscibilidade

O critério que controla os aspectos de miscibilidade de sistemas poliméricos está baseado na equação de energia livre de mistura [24], que é dada por:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.1)$$

Onde:

$\Delta G_m$  = variação molar da energia livre de mistura;

$\Delta H_m$  = variação molar da entalpia de mistura;

$\Delta S_m$  = variação molar da entropia de mistura;

$T$  = temperatura absoluta.

A equação 2.1 permite três possibilidades aos sistemas poliméricos:

- 1)  $\Delta G_m > 0$ , o sistema é imiscível;
- 2)  $\Delta G_m = 0$ , o sistema está em equilíbrio dinâmico;
- 3)  $\Delta G_m < 0$ , o sistema é miscível.

Nas blendas miscíveis ( $\Delta G_m < 0$ ), todos os componentes interagem formando uma única fase, com um único valor de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Nas blendas imiscíveis ( $\Delta G_m > 0$ ) os componentes segregam-se, formando duas ou mais fases com fraca adesão interfacial e apresentando mais de uma  $T_g$ , correspondentes aos valores de cada um dos componentes [24].

Na equação 2.1, verifica-se que o segundo termo ( $T\Delta S_m$ ) é sempre positivo porque a temperatura absoluta é sempre positiva e a variação de entropia do sistema também, pois a tendência de um processo de mistura é sempre o aumento da desordem, ou seja, aumento da entropia. Como o termo entrópico é unicamente devido ao diferente número de combinações que as moléculas podem se arranjar e, sendo os polímeros espécies de alta massa molar, esse número de maneiras de arranjos das moléculas dos polímeros fica bastante reduzido. Assim o valor de  $\Delta S_m$  é muito pequeno e a temperatura não pode ser muito elevada para que não haja degradação dos materiais poliméricos. Portanto, o sinal da variação molar da energia livre do sistema ( $\Delta G_m$ ) depende principalmente do sinal da variação molar da entalpia do sistema ( $\Delta H_m$ ).

A variação de entalpia está diretamente relacionada ao balanço energético entre a energia necessária para a separação de moléculas idênticas e a energia liberada na formação de interações entre moléculas diferentes e entre as moléculas ou entre os segmentos moleculares das espécies misturadas, sendo influenciada pelas interações energéticas.

Quando  $\Delta H_m = 0$  tem-se uma mistura ideal e a mudança de energia livre é provocada somente pela mudança de entropia. O significado físico disto é que as interações entre as moléculas independem de suas vizinhanças. No caso das misturas, as interações polímero A / polímero A, polímero A / polímero B e polímero B / polímero B serão todas iguais e formarão sempre soluções miscíveis, pois sempre haverá uma variação negativa da energia livre.

Quando as interações entre as moléculas distintas forem diferentes das interações entre elas mesmas, a mistura não é ideal. Neste caso, o valor de  $\Delta H_m$  estará associado ao rompimento das interações entre as moléculas similares nos

componentes puros e a troca destes contatos por contatos entre moléculas não similares. Têm-se, assim, duas situações:

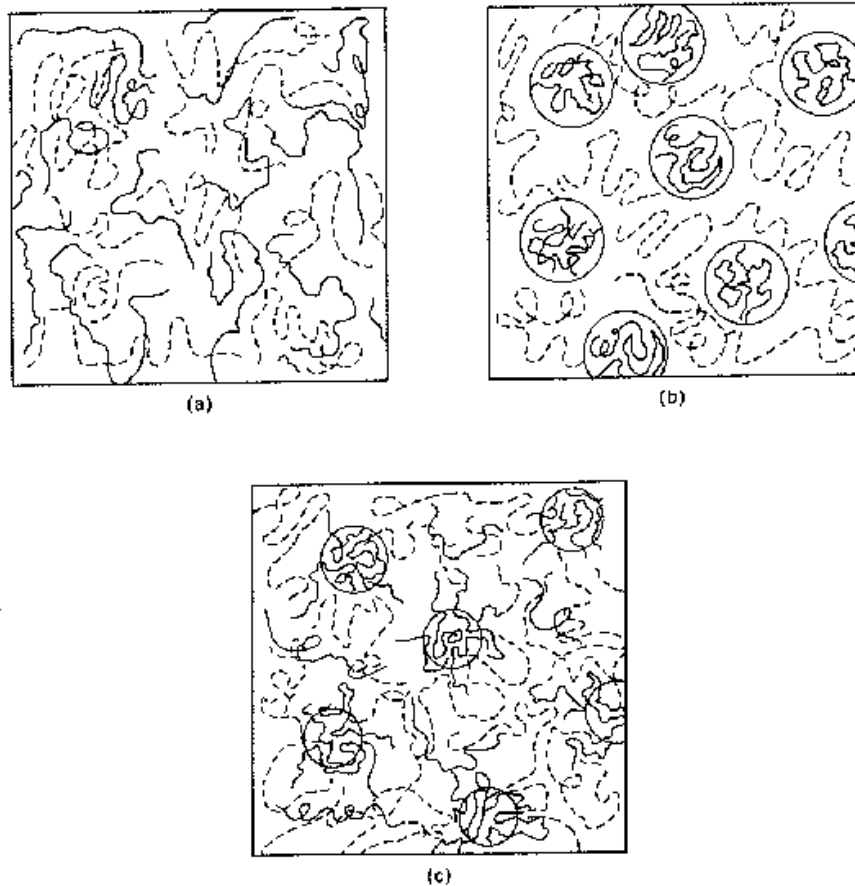
- a) Quando  $\Delta H_m < 0$ , temos uma condição na qual as moléculas de um tipo (polímero A) preferem a vizinhança de moléculas de outro tipo (polímero B). Neste caso, têm-se soluções miscíveis, pois a energia livre de mistura será negativa. O valor de  $\Delta H_m$  é negativo somente quando ocorrem interações intermoleculares específicas entre os polímeros de diferentes tipos.
- b) Quando  $\Delta H_m > 0$ , as moléculas preferem uma vizinhança de moléculas do mesmo tipo. Neste caso, as soluções podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis, dependendo das magnitudes relativas dos termos entálpicos e entrópicos e da temperatura do sistema. Por exemplo, num sistema onde é exigida uma energia muito alta para quebrar ligações entre moléculas similares para formar ligações entre moléculas não similares, o valor de  $\Delta H_m$  é muito grande e positivo. Assim, em baixas temperaturas o termo entálpico deve prevalecer, gerando misturas imiscíveis. Ao contrário, em altas temperaturas e com componentes de baixo peso molecular, o termo entrópico pode prevalecer, gerando misturas miscíveis.

Na maioria dos casos de importância comercial, as blendas são imiscíveis e necessitam de um processo de compatibilização [25]. Com o auxílio do agente de processamento as misturas apresentam redução da tensão interfacial entre as fases, proporcionando o aumento da adesão entre estas e uma dispersão mais fina, melhorando as propriedades mecânicas da mistura [26,27].

### **2.1.3.2 Morfologia**

As blendas podem ser do tipo homogênea ou heterogênea, sendo considerada heterogênea quando apresenta imiscibilidade entre as fases distintas [28]. No caso de blendas imiscíveis tem-se, geralmente, uma fase contínua e uma fase dispersa. Usualmente, o polímero em menor quantidade forma a fase dispersa, enquanto que o polímero em maior quantidade forma a matriz contínua. Uma blenda miscível consiste em uma única fase, na qual os segmentos macromoleculares dos componentes são misturados intimamente não havendo qualquer separação de fases. Os três tipos de morfologia possíveis são apresentados na Figura 2.2.





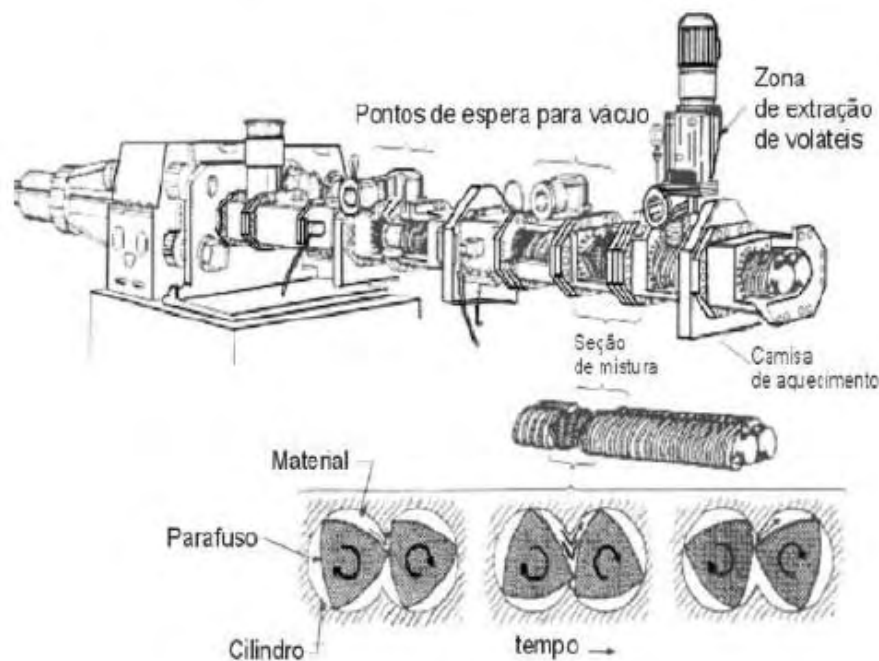
**Figura 2.2:** Representação esquemática dos tipos de morfologia mais comuns em blendas poliméricas. Polímero A (linha cheia) e do polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível e c) blenda parcialmente miscível.

Para blendas miscíveis, as propriedades de fluxo para uma dada composição da mistura mostram um comportamento reológico que pode ser determinado a partir daqueles dos homopolímeros usando regras de mistura simples. Desta forma as medidas reológicas são somente função das frações volumétricas dos componentes. Para blendas de componentes imiscíveis, a estrutura das duas fases influencia o comportamento reológico, fazendo com que estes materiais mostrem um comportamento complexo [29,30]. Comportamento similar é observado em outras propriedades.

### 2.1.3.3 Obtenção de Blendas

A obtenção de blendas consiste basicamente na mistura dos seus componentes através da utilização de algum tipo de equipamento, como, por exemplo, extrusoras de rosca simples e extrusoras de rosca dupla. Os processos de extrusão são de uso mais difundido pelo fato de serem processos contínuos. Na comparação entre extrusão com rosca simples e com rosca dupla, a melhor qualidade

de mistura das extrusoras de rosca dupla tem feito com que este tipo de equipamento seja o mais empregado para a produção de blendas. A Figura 2.3 apresenta um desenho ilustrativo de uma extrusora de rosca dupla co-rotante com parafuso segmentado, onde são apresentadas as zonas de vácuo (*devolatilizing section*) e a zona de mistura, com detalhe da configuração da rosca nesta zona [31]. O detalhe mostra o movimento dos elementos amassadores (*kneading*), pela secção transversal, os quais produzem a intermistura, através do transporte da massa fundida de uma rosca a outra, alternadamente. Este movimento faz com que a mistura, tanto distributiva como dispersiva, resultante numa extrusora de rosca dupla seja muito mais eficiente do que numa extrusora de rosca simples.



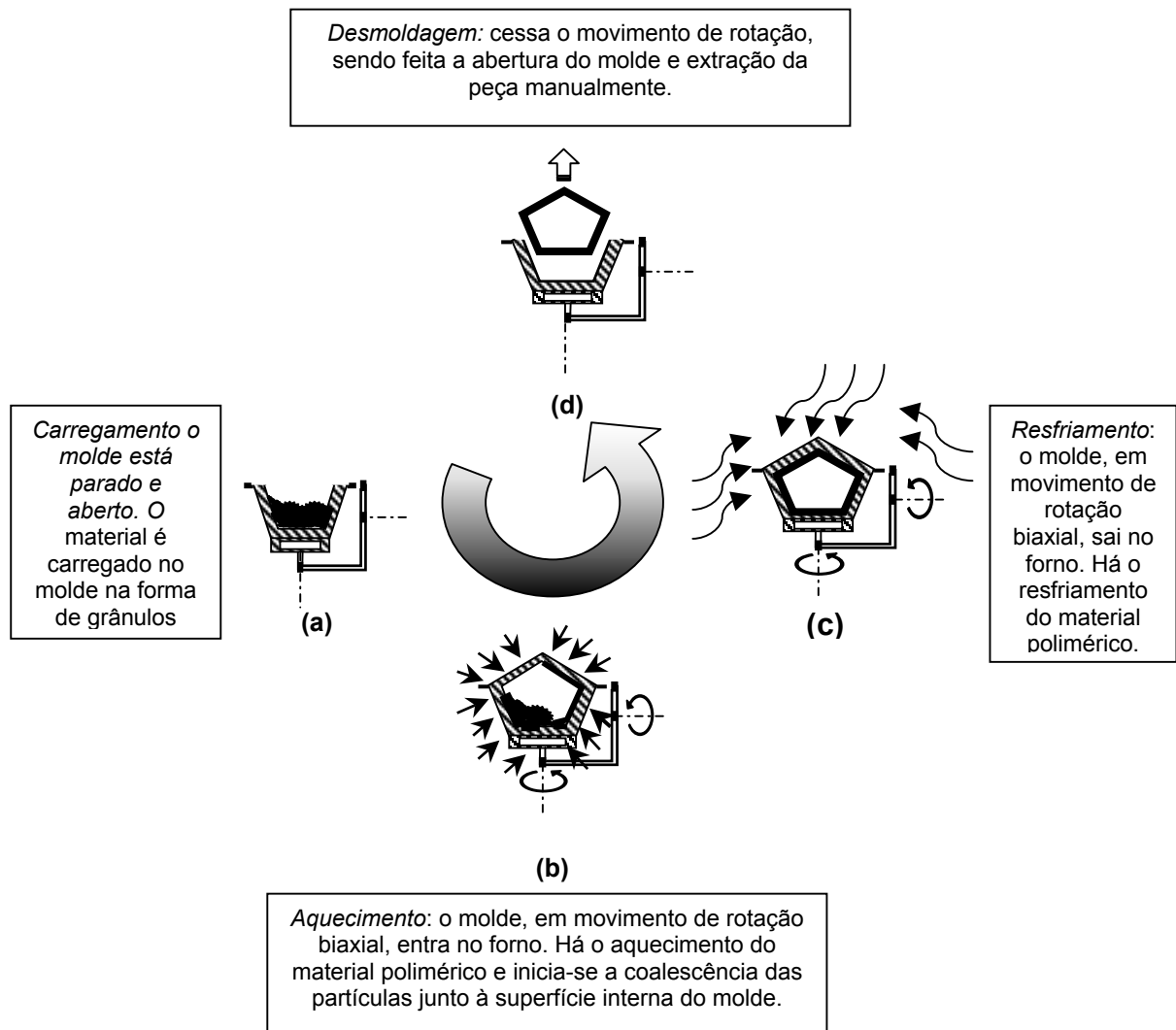
**Figura 2.3:** Extrusora de rosca dupla co-rotante com parafuso segmentado. No detalhe, a zona de mistura máxima dotada de elementos amassadores.

Os níveis de mistura dispersiva e distributiva características do processo de obtenção são fatores fundamentais para determinação da morfologia final da blenda (tamanho de partícula da fase dispersa, forma da fase dispersa, etc.).

A diferença de viscosidade entre os componentes em uma mistura é outro fator importante na determinação da morfologia final da blenda. Quanto mais próximos forem os valores de viscosidade dos componentes, mais finamente ocorre a dispersão do componente em menor quantidade na matriz. Portanto, o nível final de dispersão em misturas depende fortemente da razão de viscosidades entre os componentes, cujo valor ideal é 1 (um), nas condições de processamento [29].

### 2.1.4 Rotomoldagem

A *Moldagem Rotacional*, também conhecida como *Rotomoldagem* ou *Rotocasting*, é um processo de transformação de plásticos que se baseia na rotação biaxial de um molde contendo o material a ser processado [32]. O processo pode ser dividido nas etapas de carregamento, aquecimento, resfriamento e desmoldagem. Estas quatro etapas são representadas esquematicamente na Figura 2.4.



**Figura 2.4:** Etapas do processo de rotomoldagem: a) carregamento; b) aquecimento; c) resfriamento; d) desmoldagem.

#### 2.1.4.1 Características e Usos da Rotomoldagem

Como características mais importantes do processo de rotomoldagem pode-se destacar: 1) o material plastificado escoia somente pela ação da gravidade, já que a pressão no interior do molde é da mesma ordem que a pressão atmosférica; 2) o

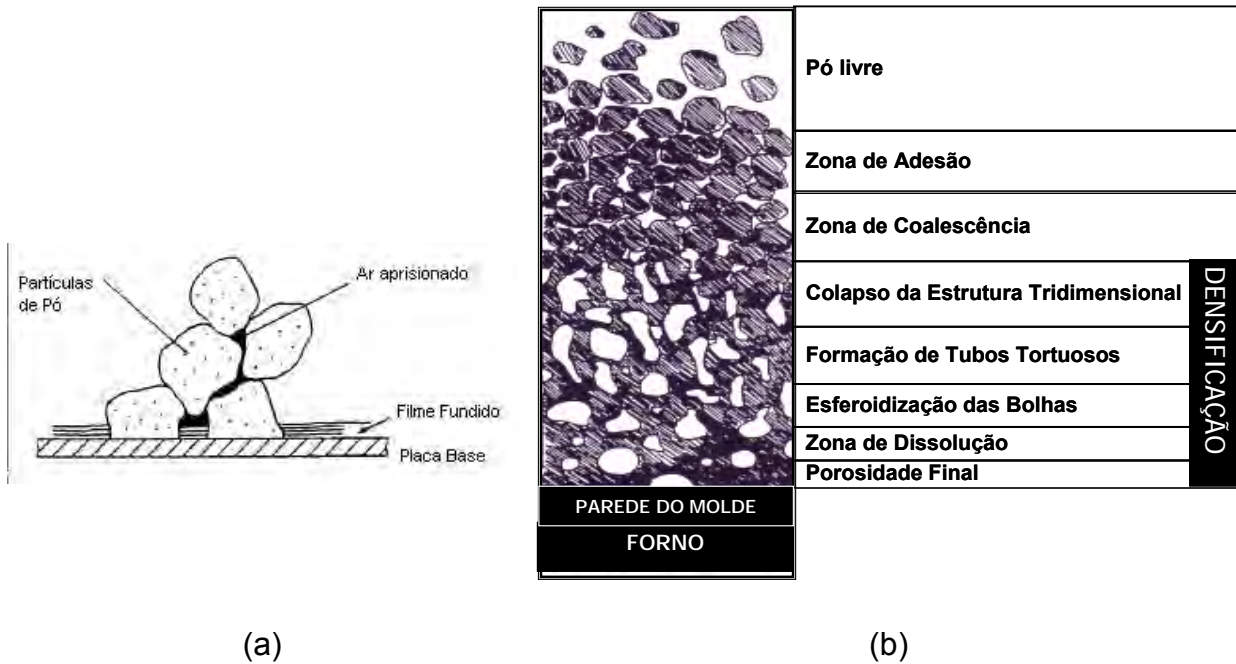
aquecimento do material plástico é feito por uma fonte externa de calor, sem auxílio da dissipação viscosa de calor decorrente do cisalhamento do material e 3) a fusão do material plástico e a solidificação do moldado ocorrem no mesmo local, sendo necessário o aquecimento e resfriamento do molde a cada ciclo, o que implica em longos tempos de ciclo.

A rotomoldagem apresenta como vantagens: 1) peças ocas produzidas sem linhas de solda ou junções; 2) produto final livre de tensões residuais; 3) baixo custo dos moldes, pois na rotomoldagem trabalha-se com pressão atmosférica, não necessitando de material e reforços especiais os moldes; 4) pequeno tempo para fabricação dos moldes; pouca perda com material; 5) produção de produtos multicamadas e 6) produção de diferentes produtos na mesma máquina e moldagem de peças com insertos de materiais diferentes. Por outro lado, apresenta como desvantagens: 1) longos tempos de ciclo, os quais resultam em baixa produção e podem levar à degradação do polímero e, conseqüentemente, a perdas em termos de propriedades do produto final, já que o material fica exposto às condições térmicas do processo durante todo o ciclo; 2) número limitado de materiais aplicáveis ao processo e 3) alto custo na preparação na matéria-prima, devido à necessidade de aditivação especial e micronização [4,7].

A rotomoldagem é utilizada principalmente na produção de peças ocas, tais como: tanques e contentores industriais, brinquedos, bolas, manequins, peças técnicas, entre outros [33]. São utilizados, na rotomoldagem, materiais como: copolímero Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS), policarbonato (PC), Polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC) e poliamida (Nylon). O PE abrange de 85 a 90% de todos os polímeros rotomoldáveis [6,7]. O PELMD representa 61% do percentual de PEs rotomoldados.

#### **2.1.4.2 O Processo de Sinterização e Importância da Granulometria do Sólido**

A sinterização é uma etapa importante do processo de rotomoldagem. Durante o processo de sinterização, o polímero fundido passa a formar uma estrutura tridimensional na forma de rede, como mostra a Figura 2.5, na qual parte do ar contido entre as partículas sólidas originais fica retido, formando bolhas [34,35]. A quantidade de ar entre as partículas é função da geometria das mesmas, da distribuição do tamanho, da relação superfície-volume e da densidade aparente ( $d_{ap}$ ). A análise de  $d_{ap}$  é importante porque materiais com baixa  $d_{ap}$  (menor que 0,2) tendem a apresentar problemas de transporte do material particulado tanto no funil de alimentação como na seção de alimentação da rosca, no processo de extrusão [35]. Além disso, quando a  $d_{ap}$  é baixa, a taxa de escoamento de massa será baixa. Materiais com partículas, cuja geometria é irregular, tendem a apresentar baixa  $d_{ap}$ , como por exemplo, fragmentos (raspas) de fibras ou de filmes. Em conseqüência disso, a  $d_{ap}$  é inversamente proporcional à quantidade de bolhas nas peças rotomoldadas, porque quanto mais difícil for o fluxo de material no interior do molde (menor  $d_{ap}$ ), maior será a quantidade de ar que ficará aprisionado entre as partículas poliméricas, formando as bolhas.



**Figura 2.5:** Representação Esquemática do molde e partículas durante os fenômenos de: a) acomodação das partículas sólidas e b) sinterização e densificação através da espessura da peça [6,34].

Quanto maior a quantidade de bolhas presentes no produto final, menor tende a ser a qualidade deste [36], pois as bolhas diminuem a resistência ao impacto e a densidade da peça. Assim, para a obtenção de peças de qualidade é necessária a máxima remoção/dissolução destas bolhas [37]. Por isso, faz-se necessário dar tempo para que ocorra a densificação do material [6,38].

Embora existam poucos estudos sobre a distribuição ideal do tamanho de partículas do pó, é geralmente aceito que as mesmas tenham o valor nominal entre 150 e 500 $\mu\text{m}$  [39] e que o formato ovalado é o mais adequado [39]. Partículas com tamanho maior que 500 $\mu\text{m}$  não aquecem e não sinterizam facilmente como as partículas finas, resultando em peças com superfície externa com alto grau de porosidade e a  $d_{ap}$  das partículas finas é muito pequena em comparação com as partículas grosseiras, isto devido à forma acicular que caracteriza estas pequenas partículas obtidas por moagem. Como resultado, o processo de densificação pode ser longo [40]. As finas partículas preencherão os vazios entre as partículas grosseiras, diminuindo o tamanho e a quantidade de bolhas formadas, auxiliando o processo de densificação. Partículas ovaladas resultam em uma boa  $d_{ap}$  (empacotamento do sistema de partículas), razoável razão superfície/volume e bom comportamento de fluxo por tombamento (tipo de fluxo encontrado no processo de rotomoldagem). Na prática, as partículas encontradas comercialmente, após a moagem, são bem diferentes da forma idealizada, sendo muito irregulares e apresentando filamentos (“rabichos”), o que resulta em baixa  $d_{ap}$  e baixos valores de fluxo a seco.

### **2.1.4.3 Comparação entre Rotomoldagem, Injeção e Moldagem por Compressão**

No processo de rotomoldagem se trabalha com pressão atmosférica, não havendo, portanto, uma orientação preferencial das cadeias poliméricas, enquanto que na moldagem por injeção trabalha-se com altas taxas de cisalhamento, orientando as cadeias poliméricas no sentido do fluxo do material na cavidade do molde. Na moldagem por compressão, embora seja aplicada uma pressão sobre o material, este não sofre orientação num sentido preferencial de escoamento, resultando numa distribuição uniforme das cadeias ao longo da peça.

## **2.2 Revisão Bibliográfica**

Além dos estudos do comportamento das blendas de PEUAPM com PP [41,42], com PEAD [43] e com PEBD [44], atualmente novos campos de pesquisa estão sendo explorados, abrangendo também a utilização de compósitos de PEUAPM com carga de 20% de casca de coco em pó, [14] a fim de diminuir os custos da matéria-prima, sem a perda das propriedades de processabilidade e mecânicas [45].

### **2.2.1 Uso de PEUAPM em rotomoldagem**

Neste trabalho foi utilizado o processo de rotomoldagem para a confecção de CPs e um dos fatores importantes a serem levados em consideração é o mecanismo de formação e remoção de bolhas. Portanto, o estudo realizado por Spence et al. [34] foi um meio de avaliar as variáveis de processamento e de material envolvidas no processamento. Foi realizada uma investigação do efeito das variáveis de processamento sobre a formação e remoção de bolhas em produtos rotomoldados. Este artigo descreveu os resultados do primeiro estágio do trabalho e cobriu variáveis tais como: viscosidade do polímero fundido, a natureza da pigmentação, tamanho e forma de partícula, distribuição granulométrica do pó, agente desmoldante utilizado, metal de que é constituído o molde, distribuição de temperaturas no molde, entre outras. Mostrou o mecanismo de formação e remoção de bolhas. Também, Gogos [46] estudou a remoção das bolhas no processo de rotomoldagem. Constatou que o controle de pressão interna, no processo de rotomoldagem, pode resultar em substancial diminuição do tempo de ciclo e aumento da remoção das bolhas formadas.

Em continuidade ao entendimento do processo de rotomoldagem, Kontopoulou et al. [47] estudaram a sinterização e densificação de resinas termoplásticas. Usando uma câmara de aquecimento, foi analisada a evolução da densidade em função do tempo durante o processo de sinterização do polímero. Os resultados mostraram que a sinterização divide-se em dois estágios: 1) coalescência das partículas, podendo surgir bolhas de ar entre o material fundido, dependendo da viscosidade, tensão superficial e propriedades do pó, 2) difusão e eventual desaparecimento das bolhas. Constataram que modelos baseados unicamente na viscosidade e fenômeno de tensão superficial podem descrever satisfatoriamente o processo até o ponto onde surgem as bolhas. O modelo de dissolução de bolhas também pode ser aplicado

satisfatoriamente para prever a densidade como função do tempo depois do estágio de densificação. Bellehumeur et al. [48] simularam a densificação de polietileno em rotomoldagem sob condições não isotérmicas. A simulação combinou taxa de aquecimento, sinterização do polímero e modelo da dissolução de bolhas, assumindo um arranjo ideal das partículas de pó. Os resultados indicaram que o processo de densificação é afetado pelas características do pó, em termos de tamanho das partículas e forma de arranjo destas. As propriedades reológicas vêm crescendo sua importância quando se trata da análise da qualidade do pó. A simulação mostrou que a combinação de certas condições de processamento ajudam a reduzir o tempo de ciclo, o qual afeta o processo de densificação. Em adição aos estudos de rotomoldagem, Cramez et al. [49] estudaram a otimização deste processo para prever o consumo de antioxidante. Descreveram um método de otimização, o qual possibilita identificar as melhores condições de processamento em rotomoldagem, tornando o processo mais eficiente e diminuindo os custos na produção de peças.

No caso do processamento de blendas contendo PEUAPM, o escoamento torna-se mais difícil devido ao aumento de viscosidade causado pela influência da grande massa molar do PEUAPM. Desta forma, fez-se necessário pesquisar a influência de agentes facilitadores de fluxo, como, por exemplo, óleo mineral. Chaudhary et al. [50] investigaram o aumento da processabilidade do PE convencional para rotomoldagem. O objetivo deste trabalho foi avaliar a ação de aditivos de baixa massa molar como facilitadores da sinterização do PEBDL e validar os resultados na rotomoldagem. Foram misturados com o PEBDL, nas proporção de 3% em massa, os seguintes aditivos: óleo mineral, monoestearato de glicerol ou monooleato de pentaeritritol, utilizando uma extrusora de rosca dupla para o preparo das amostras. Os aditivos resultaram numa diminuição da viscosidade do fundido e/ou elasticidade à baixa taxa de cisalhamento. A redução da elasticidade foi particularmente significativa. Estudos da sinterização confirmaram que os aditivos propiciaram uma mais rápida coalescência das partículas. Na rotomoldagem uniaxial, a diminuição da viscosidade e da elasticidade obtida com o óleo mineral, resultou numa densificação mais rápida e maior remoção de bolhas. A espessura da peça foi uniformizada e não houve empenamento. A adição de óleo mineral reduziu o tempo de ciclo na rotomoldagem uniaxial e biaxial, mantendo a máxima resistência ao impacto das peças. Chaudhary et al. [51] investigaram a ação de copolímeros de etileno como facilitadores da sinterização e modificadores de impacto no processamento de PE em rotomoldagem. Os resultados mostraram que houve uma diminuição do tempo de sinterização das blendas quando comparadas ao polietileno puro. As blendas com poli(etileno/acetato de vinila) (EVA) resultaram em melhor resistência ao *stress cracking* e diminuição do módulo de flexão, remoção de bolhas mais rápida, espessura mais uniforme da peça rotomoldada e menor tempo de ciclo.

Outra necessidade encontrada para o entendimento do processo, foi a influência da viscoelasticidade na sinterização do polímero. Com o trabalho de Bellehumeur et al. [51,52] foi possível investigar a viscoelasticidade de polímeros durante a sinterização destes. Foi observada a coalescência de partículas de pó de PP copolímero, utilizando microscopia ótica e rotomoldagem. Foi desenvolvido um

modelo matemático capaz de descrever o processo de sinterização de fluidos viscoelásticos e prever a taxa de sinterização. Os resultados desta pesquisa [52] constituíram-se na base de informações que direcionaram a escolha da metodologia adotada neste trabalho de mestrado.

Até este momento, ainda faltavam informações sobre a rotomoldagem do PEUAPM. Então, a partir do trabalho de Sangeeta et al. [53] foi possível conhecer o comportamento do PEUAPM durante a sinterização deste. Sangeeta et al. [53] concentraram os estudos na sinterização do PEUAPM de dois *grades* diferentes. Avaliaram o comportamento de compactação e sinterização destes materiais com referência à morfologia do pó, temperatura de sinterização e desenvolvimento da resistência. Os resultados referentes às propriedades avaliadas, se mostraram diferentes para cada *grade* de PEUAPM, devido às diferenças das características das partículas de cada material. A rotomoldagem do PEUAPM não foi estudada.

Fan et al. [54] estudaram a influência do emaranhamento intermolecular sobre o comportamento da cristalização do PEUAPM. A resina foi fundida a 160°C por várias vezes ou a várias temperaturas por 5 minutos e, então houve a cristalização no resfriamento. Notou-se que a temperatura de cristalização diminuiu com o tempo de aquecimento ou com o aumento da temperatura de aquecimento. Durante o processo de fusão, a energia térmica das cadeias leva a uma mudança na sua conformação de uma cadeia com segmentos estendidos para uma conformação de novo aleatório, acompanhada pela ocorrência de entrelaçamentos. Por outro lado as amostras com menos emaranhamento foram preparadas a partir de solução diluída, utilizando o procedimento de liofilização (*freeze-drying*). Nisto observou-se que a  $T_c$  das amostras decaiu com a diminuição da concentração da solução. Sendo assim, o PEUAPM produziria pequenos cristais em processos resfriados, levando à redução do ponto de fusão e o deslocamento da  $T_c$  para uma temperatura menor. Baseado no ponto de fusão, foi estimado o volume médio dos cristais pequenos. Estes são todos menores do que uma cadeia simples de PEUAPM.

Elzubair et al. [55] estudaram o comportamento do PEUAPM quando este é irradiado. Foi determinada a taxa de inchamento da fração de gel. Os resultados mostraram que o aumento das doses de irradiação leva a um aumento da fração de gel e simultaneamente diminui a taxa de inchamento. Essa tendência é atribuída à formação de reticulações.

Quanto ao comportamento mecânico do PEUAPM, são apresentados estudos realizados por Costa et al. [56,57], os quais investigaram a oxidação térmica, oxidação pela exposição à luz e degradação mecânico-oxidativa do PEUAPM. Identificaram que os peróxidos são as espécies responsáveis pelo início da degradação mecânico-oxidativa do polímero. Foi constatado que na oxidação pela luz houve a formação de maior quantidade de ácidos formados.

Wu et al. [58] trataram das propriedades mecânica do PEUAPM moldado por compressão, analisando os efeitos da variação das condições de processamento. A



estrutura característica do PEUAPM, moldado por compressão, foi determinada por DSC (% de cristalinidade), infravermelho (grau de oxidação), densidade e MEV. As propriedades mecânicas foram avaliadas através de testes de tração com deformação nominal constante, examinando, posteriormente, a amostra fraturada em MEV. Descobriram que o grau de cristalinidade não variou quando utilizou-se um intervalo de temperatura de 145 a 200°C e tempo de processamento compreendido de 10 a 90 minutos. Por outro lado, observaram que a percentagem de alongação na ruptura variou de 10% na temperatura de 145°C a 560% quando a temperatura foi igual a 175°C. Para temperaturas de processamento superiores a 175°C foi observada uma redução na percentagem da alongação na ruptura. Através da MEV foi possível observar que os defeitos de fusão do pó diminuíram quando houve o aumento da temperatura de processamento.

Pick et al. [59] enfocaram a investigação da relação entre as propriedades de impacto e a dinâmica das propriedades mecânicas de produtos de PE rotomoldados. Neste artigo foram produzidas peças por rotomoldagem, utilizando PEBDL convencional (Ziegler-Natta) e PEBDL com catalisador metalocênico, ambos na forma de pó. Foram feitos os testes de impacto por queda de dardo e análises termo-dinâmico-mecânica (DMTA) para comparar tais resinas. Verificaram que a resistência ao impacto e o módulo de perda do PEBDL com catalisador metalocênico variam menos com a temperatura do que para a resina de PEBDL convencional (Ziegler-Natta). Para as amostras obtidas de PEBDL com catalisador metalocênico verificaram que ocorreu fratura frágil, enquanto que para as amostras de PEBDL convencional (Ziegler-Natta) apresentaram fratura dúctil.

### **2.2.2 Uso de PEUAPM em Blendas e Compósitos com outros Polímeros**

Wang et al. [41] estudaram o comportamento de blendas de PP e PEUAPM preparadas por extrusão em extrusora de rosca dupla e quádrupla, com a adição de EPDM como terceiro componente. Verificou que as blendas contendo até 15% em massa de PEUAPM e extrusadas em rosca quádrupla apresentaram o máximo valor de resistência ao impacto IZOD e miscibilidade com o aumento de EPDM adicionado. As propriedades mecânicas e térmicas demonstraram que a extrusão em rosca quádrupla é o melhor método de mistura. Através das análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) observou-se uma estrutura co-contínua e foi proposto um mecanismo de “rede de interpenetração linear”.

Boscolleto et al. [43] investigaram blendas de PEAD e PEUAPM, contendo até 20% em massa de PEUAPM, as quais foram preparadas por dois tipos de processos: 1) extrusão em extrusora de rosca dupla e 2) misturador interno (como uma função do tempo de mistura). As análises de MEV revelaram que o PEUAPM apresenta dissolução apenas parcial na matriz polimérica, mesmo utilizando um tempo maior e condições mais intensas de mistura. A avaliação da viscosidade das blendas fundidas mostrou um duplo efeito do PEUAPM, devido à sua baixa dissolução e a sua presença como uma carga. As análises reológicas mostraram que para as amostras

obtidas em condições de mistura com maior cisalhamento, houve a dissolução de até 2,6% em massa da quantidade de PEUAPM acrescentado no início. As análises de DSC confirmaram essa dissolução, pois indicaram a ocorrência de co-cristalização entre as duas fases de PEs e uma maior taxa de cristalização do PEAD induzida pela presença do PEUAPM. A maioria dos dados indicaram que, a cristalização para cada fase ocorre em separado, dependendo, estritamente, das condições experimentais de mistura entre o PEAD e o PEUAPM.

Segundo Liu et. al [23], além da processabilidade do PEUAPM melhorar com a adição de PP, também diminui o coeficiente de fricção e melhora efetivamente as propriedades de resistência à abrasão, diminuindo a taxa de desgaste da blenda quando comparada ao PEUAPM puro para as mesmas condições de teste.

### **2.2.3 Considerações Finais**

Em função da revisão bibliográfica, constatou-se que a bibliografia sobre a produção de blendas de PEUAPM com outras poliolefinas é escassa. Em se tratando de blendas para rotomoldagem, não foram encontrados trabalhos relacionados. Este panorama justifica plenamente o desenvolvimento deste trabalho de mestrado.

## Capítulo 3

### Parte Experimental

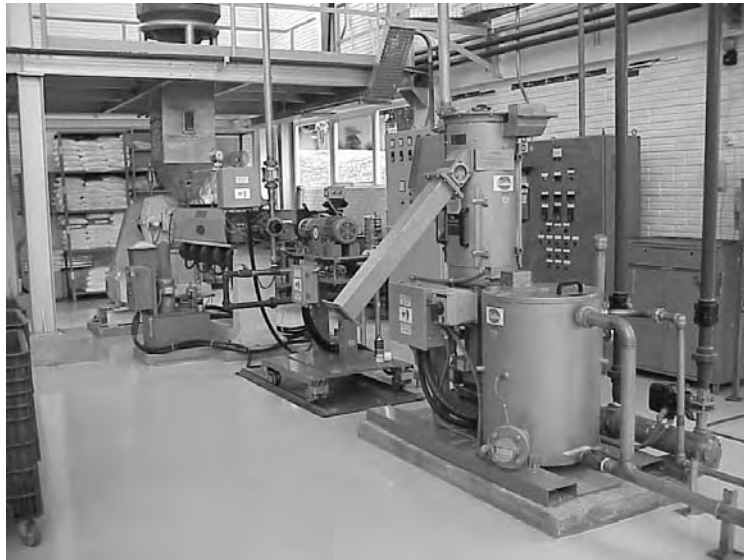
Este capítulo descreve os materiais utilizados neste trabalho, bem como os métodos empregados para a preparação das amostras, processamento por rotomoldagem e caracterização, tanto das matérias-primas como das peças rotomoldadas.

#### 3.1 Materiais

O PELMD, na forma de *pellets*, foi micronizado e utilizado como matriz polimérica na preparação das blendas. Apresenta  $d = 0,934$  e  $IF \cong 4,0 \text{ dg.min}^{-1}$  medido nas condições de teste, utilizando temperatura igual a  $190^\circ\text{C}$  e carga de 2,16 kg. No PELMD é adicionado anti-oxidante, anti-ultravioleta e aditivo de neutralização de resíduos ácidos catalíticos, todos em teores usuais de comercialização. Neste trabalho não são relatados os teores usuais dos aditivos utilizados devido ao sigilo industrial. O PEUAPM em pó apresenta  $d > 0,93$ ,  $d_{ap} > 0,40$ , tamanho médio das partículas de 150 a 230  $\mu\text{m}$  e massa molar igual a  $4,5 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ . Neste PEUAPM empregado foi adicionado somente aditivo de neutralização de resíduos ácidos catalíticos. As substâncias utilizadas como auxiliares de processamento foram: a cera, o óleo EMCAplus 350 e o polietileno de muito baixo peso molar, que neste trabalho adotou-se a sigla PEMBPM, o qual apresenta  $IF \cong 150 \text{ dg.min}^{-1}$ . Os auxiliares de processamento utilizados, objetivaram auxiliar a interação entre as resinas de PELMD e PEUAPM. A cera de PE apresenta massa molar variando entre  $2 \times 10^3$  e  $10^4 \text{ g.mol}^{-1}$  e o ponto de fusão varia de  $80$  a  $200^\circ\text{C}$ . O óleo EMCAplus 350 é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados parafínicos e naftênicos, obtidos a partir da hidrogenação catalítica à alta pressão de destilados de petróleo. Apresenta ponto de fulgor à temperatura de  $216^\circ\text{C}$ , ponto de ebulição a  $280^\circ\text{C}$ , densidade a  $20^\circ\text{C}$  na faixa de 0,8560 a 0,8780 e viscosidade de 340 a 360 SSU ( $64 \times 10^{-2} \text{ Pa.s}$ ) a  $37,8^\circ\text{C}$ . Todas as resinas e auxiliares de processamento foram produzidos pela Braskem S.A., com exceção do óleo mineral, o qual foi produzido pela Empresa Carioca de Produtos Químicos.

### 3.2 Equipamentos para Preparação das Amostras

**Extrusora Rulli Gala:** modelo EF-70 de rosca simples,  $L/D = 30$ , com 5 zonas de aquecimento, diâmetro da rosca de 70 mm, potência de 63 kW e capacidade de  $150 \text{ kg.h}^{-1}$ . Gentilmente cedida pela Braskem S.A., como apresentada na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Extrusora de rosca simples.

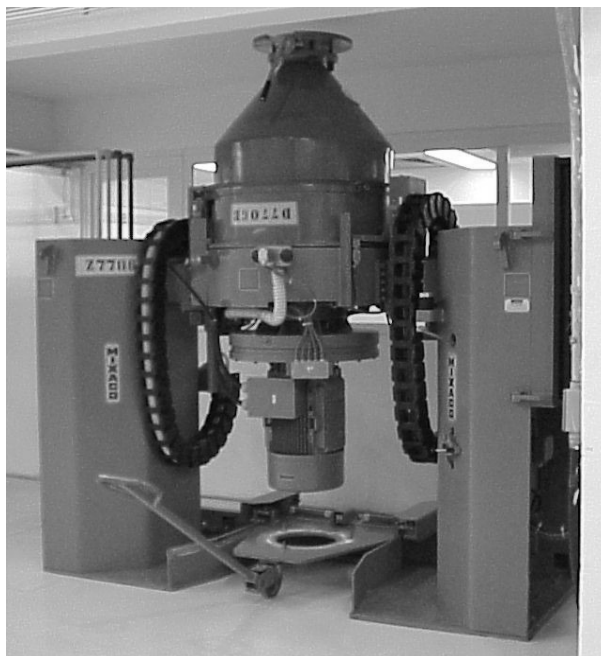
**Extrusora de Rosca Dupla:** extrusora Coperion Werner & Pfleiderer - modelo ZSK25WLE de rosca dupla co-rotante com parafuso segmentado,  $D = 25 \text{ mm}$ ,  $L/D = 44$  e com 8 zonas de aquecimento. Gentilmente cedida pela BEPLAST Concentrado e Cor, conforme Figura 3.2.



**Figura 3.2:** Extrusora de rosca dupla.

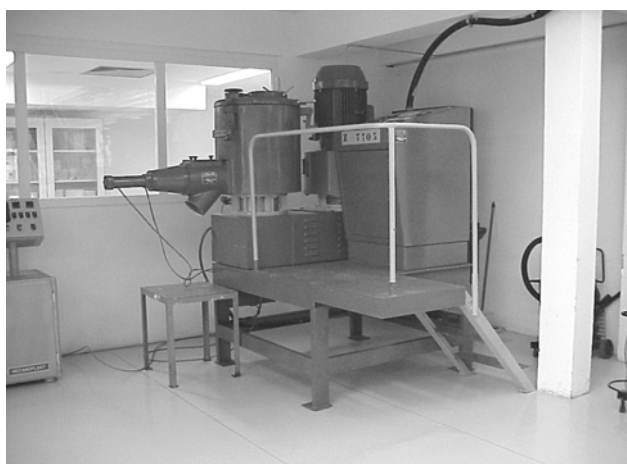
**Máquina Injetora:** BATTERFELD, modelo Plus 350.

**Misturador de sólidos de grande escala:** MIXACO - Maschinenbau, D58809, Alemanha, modelo CM 600-D. Trabalha com bateladas de até 130 kg. O equipamento é apresentado na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Sistema de mistura de pós poliméricos MIXACO.

**Misturador de sólidos de pequena escala:** Mecanoplast S/A, modelo M - 120, Henschel, dotado de pás inoxidáveis, com ajuste de velocidade. Trabalha com bateladas de até 30 kg. O equipamento é apresentado na Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Misturador MECANOPLAST.

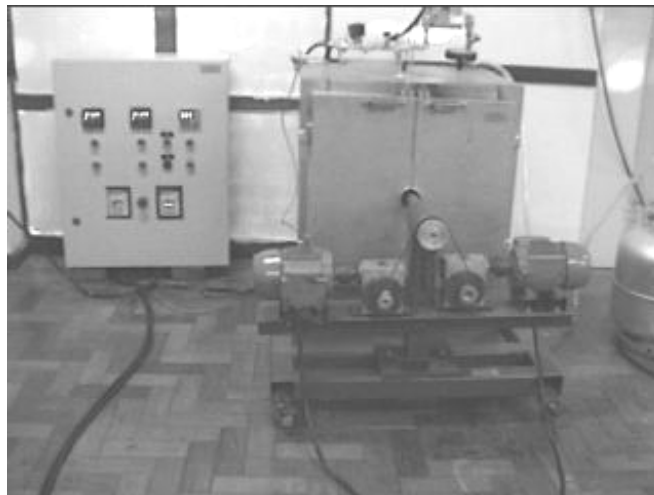
**Moinho de discos:** Envitec com um motor de 10 cv, rotação do disco de 14700 rpm (24,5 Hz), cuja capacidade é de aproximadamente  $50 \text{ kg.h}^{-1}$ .

**Prensa Pneumática:** CEAST Torino Italy, modelo CE-UM-170.

**Prensa:** WABASH MPI, modelo G302H com programação de aquecimento e resfriamento.

**Rotomoldadora:** do tipo shuttle, construída no laboratório do CEFET/RS que é apresentada na Figura 3.5: (a) e (b). Apresenta um forno com capacidade de 74 L, chama à gás GLP, dois motores idênticos com potência de  $0,25 \text{ HP} = 186,42 \text{ W}$ , com rotação dos eixos primário e secundário de 12 rpm e 15 rpm, respectivamente. O molde cúbico foi construído em aço, com aresta de 150 mm.

(a)



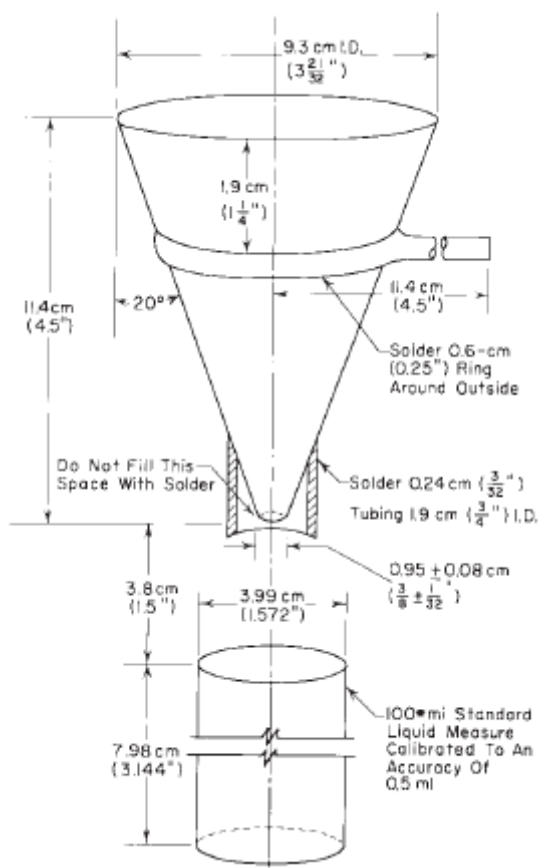
(b)



**Figura 3.5:** Protótipo de rotomoldadora: a) forno fechado e b) forno aberto e molde cúbico.

### 3.3 Equipamentos para Caracterização das Amostras

**Acessório de Medida de Densidade Aparente e Escoamento a Seco:** a densidade aparente e o escoamento a seco foram determinados conforme norma da ASTM D1895-03A [60], usando um funil e um recipiente cilíndrico para a coleta da amostra em pó, como apresentado na Figura 3.6



**Figura 3.6:** Acessório para medida de densidade aparente e escoamento a seco.

**Aparelho de Resistência ao Impacto de pêndulo (Izod):** marca CEAST, modelo Resil Impactor 6958. O teste de resistência ao impacto de pêndulo de Izod foi realizado conforme norma da ASTM D 256-00A [8].

**Balança Analítica:** marca Sartorius, modelo BP110S, carga máxima  $110 \pm 0,0001$  g.

**Balança Semi-analítica:** marca Marte, modelo AS5500, carga máxima 5000g e carga mínima  $0,25 \pm 0,01$  g.

**Balança Semi-analítica grande:** marca Toledo, modelo 2124, carga máxima  $100 \pm 0,01$  kg.

**Calorímetro diferencial por varredura (DSC):** marca TA Instruments, modelo DSC 2910, com a unidade de controle TA 2100.

**Durômetro:** marca BAREISS – PRÜFGERÄTE, modelo BE62, Shore D, segundo sistema original Shore, dentro das normas Din 53505 e ASTM D 2240-00. Faixa de ensaio entre 0 a 100 Shore, com tolerância de  $\pm 1\%$ . Carga aplicada 5 Kp (50N) 0 -100 Shore D.

**Espectrômetro de Infravermelho:** FTIR Thermo Nicolet, modelo Nexus 470, com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas na forma de filme de  $100\ \mu\text{m}$  de espessura.

**Estereomicroscópio:** Carl Zeiss – West Germany com luz incidente, acoplado com câmera de alta resolução COHU (High performance color CD). Para a captura das imagens fez-se uso do software Leica Qwin V2.3.

**Extrusora Haake:** Thermo Haake PolyLab System, modelo ARES (Advanced Rheometric Expansion System), de rosca simples e com  $L/D = 25$ .

**Máquina Universal de Ensaio:** Marca EMIC, modelo DL2000. Capacidade Máxima 2000 kgf (20kN).

**Máquina Universal de Ensaio:** Marca INSTRON, modelo 4203. Capacidade Máxima 2000 kgf (20kN).

**Micrômetro:** DIGIMESS 0 -  $25 \pm 0,001\text{ mm}$ .

**Microscópio ótico de luz polarizada:** Marca Scientific Instruments - Leica, modelo DMLM, com câmera de alta resolução Digital Color – SCC-131 e sistema de aquecimento LINKAM, modelo TMS 92 – LNP 2.

**Microscópio Eletrônico de Varredura:** Marca Philips, modelo XL-20. Voltagem aplicada: 20kV.

**Peneiras:** conjunto de peneiras vibratórias, para análises de granulometria, de acordo com a norma ASTM E-11.

**Pirômetro:** marca Raynger, modelo ST20.

**Platina Elétrica:** marca EMIC para entalhe de corpos-de-prova.

**Plastômetro:** CEAST Melt Flow Junior, construído segundo a norma ASTM D1238. Faixa de temperatura de 30 a  $400^\circ\text{C}$ , resolução de  $0,1^\circ\text{C}$ , acuracidade de  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  e potência de 800 W. Foi utilizado um peso de 2,16 kg, temperatura controlada ( $190^\circ\text{C}$  para PE). Utilizou-se hexano P.A., da marca



Merck, como solvente de limpeza. A unidade de medida do IF é  $\text{g} \cdot (10\text{min})^{-1}$  ou  $\text{dg} \cdot \text{min}^{-1}$ . O procedimento experimental é todo regulamentado pela norma ASTM D-1238-03 [61].

**Prensa de placas para reometria rotacional:** HIMAPEL, modelo PHL 112.

**Reômetro Rotacional:** Reômetro de tensão controlada Rheometrics Dynamic Stress Rheometer DSR, modelo DSR 200, com geometria de pratos planos paralelos, com 25 mm de diâmetro e espaçados de 1,0 mm entre si, com frequência de 0,001 a 400  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ .

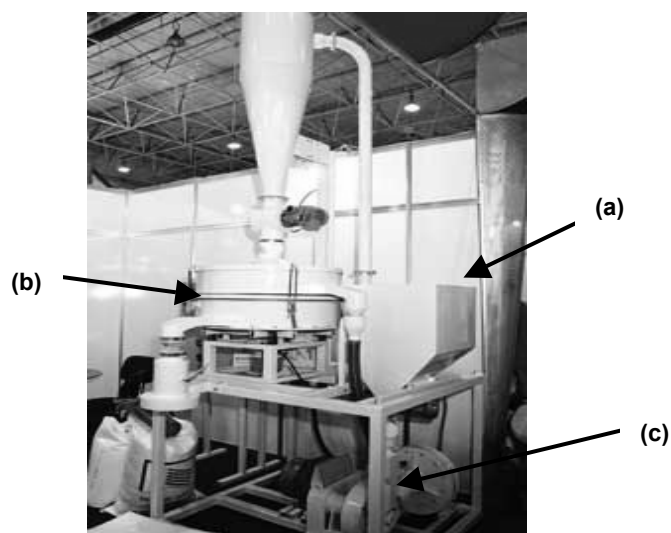
### 3.4 Métodos Utilizados na Preparação das Blendas

A preparação das blendas envolveu uma etapa prévia de moagem do PELMD, seguida do processo de mistura, o qual foi realizado seguindo 3 estratégias alternativas. O método de moagem e os 3 métodos de mistura são descritos a seguir. Como será necessário fazer referência a algumas blendas produzidas para especificar a metodologia de produção utilizada em cada caso, é conveniente apresentar a nomenclatura adotada para a designação das blendas.

Foi estabelecida a seguinte nomenclatura:  $\text{MUxxAm}$ , onde: 1) MU faz referência aos componentes principais (PELMD e PEUAPM, respectivamente); 2) xx é o número utilizado para especificar a quantidade de PEUAPM, podendo assumir os valores de 01 (1% em massa) e 10 (10% em massa); 3) A é um caracter utilizado para especificar o terceiro componente no caso das blendas ternárias, podendo ser C (cera), O (óleo mineral) e P (polietileno de muito baixo peso molar), no caso de blendas binárias o caracter A não é usado, e 4) o caracter *m* é utilizado para especificar a extrusora utilizada na produção da blenda, podendo ser “s” (rosca simples) ou “d” (rosca dupla).

#### 3.4.1 Obtenção do PELMD em Pó

Como, tanto para a utilização no processo de rotomoldagem quanto para a produção das blendas com PEUAPM é necessário que a matéria-prima encontre-se na forma de pó, tornou-se necessária à moagem da amostra. Para tanto, nesta etapa do trabalho, utilizou-se o moinho de discos que está localizado no setor de tecnologia e inovação da BRASKEM S.A., que é apresentado na Figura 3.7. O funil (a) é abastecido com o PELMD, na forma de *pellets* e o fluxo da alimentação é controlado por vibração e auxiliado por fluxo de ar. A temperatura do material durante a moagem manteve-se em 65°C, sendo controlada pelo sistema de resfriamento a ar existente no moinho. Nos experimentos adotou-se 0,3 mm como folga entre os discos de corte do moinho e utilizou-se uma peneira (b) de 300 mesh ou 300  $\mu\text{m}$  e disco (c) com velocidade de rotação igual a 14700 rpm [62].



**Figura 3.7:** Moinho para micronização da Envitec. a) funil; b) peneira e c) disco.

### **3.4.2 Estudo Preliminar da Obtenção das Blendas de PELMD e PEUAPM**

Prepararam-se blendas de PELMD e PEUAPM, com e sem o terceiro componente. Nos dois casos (com e sem o agente de processamento) trabalhou-se com composições de 1 e 10% em massa de PEUAPM. Para a preparação das amostras foram empregadas as seguintes técnicas: mistura manual, extrusão com rosca simples e extrusão com rosca dupla, sendo que o esquema da utilização destas técnicas é apresentado na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Técnicas de obtenção das blendas de PELMD/PEUAPM.

<b>Tipo de Blenda</b>	<b>Processo de Mistura</b>
Binária	Mistura manual
	Extrusão com rosca simples
	Extrusão com rosca dupla
Ternária	Extrusão com rosca dupla

As metodologias utilizadas para cada uma das técnicas mencionadas na Tabela 3.1 são descritas a seguir.

### **3.4.2.1 Obtenção de blendas com mistura manual e sem auxiliares de processamento**

Amostras de PELMD micronizado e PEUAPM em pó foram misturadas manualmente por agitação em um saco plástico transparente de 3 litros de capacidade durante 2 minutos. Utilizaram-se as proporções de 99/1 e 90/10 de PELMD e PEUAPM, respectivamente, na obtenção das blendas. Posteriormente esta mistura dos pós foi processada por rotomoldagem para a obtenção das blendas, com a finalidade de fazer um estudo prévio sobre a viabilidade técnica de processamento deste material polimérico.

### **3.4.2.2 Obtenção de blendas com extrusora de rosca simples e sem auxiliares de processamento**

Foi feita a mistura prévia das blendas de PELMD micronizado e PEUAPM em pó em um misturador de sólidos de escala pequena, operando durante 2 minutos, com velocidade de rotação igual a 600 rpm, voltagem de 400 V e corrente de 40 A. Para a blenda MU01s, usaram-se massas de 29,7 kg e 0,3 kg de PELMD e PEUAPM, respectivamente. Enquanto que para a obtenção das blendas de MU10s, usaram-se massas de 27 kg e 3,0 kg de PELMD e PEUAPM, respectivamente.

Após essa mistura prévia, as amostras foram processadas na extrusora de rosca simples. Na extrusão da blenda MU01s trabalhou-se com pressão de aproximadamente 1400 psi (96,5 bar), enquanto que na extrusão da blenda MU10s a pressão de trabalho atingiu em torno de 1550 psi (106,8 bar). A velocidade de rotação da rosca da extrusora foi ajustada a 110 rpm e o perfil de temperatura empregado foi 175-175-180-185-190°C. O polímero extrusado passou por um tanque de resfriamento com água e foi picotado num *pelletizador*. A seguir os *pellets* foram micronizados, originando a blenda na forma de pó para a posterior moldagem por compressão, injeção e rotomoldagem. Para estas micronizações utilizaram-se as mesmas condições descritas na Seção 3.4.1. A moldagem dos corpos-de prova (CPs) por compressão foi feita na prensa hidráulica utilizando-se um perfil de temperaturas e de pressões de 160°C por 5 min à 0,18 psi (0,01 bar) , mantendo-se por mais 5 min à 160°C e 1018,6 psi (70,2 bar) e, finalmente resfriando-se à 15°C.min<sup>-1</sup> até 70°C, sendo mantida a mesma pressão anterior.

Para o processo de rotomoldagem dos CPs utilizaram-se as seguintes temperaturas de molde ao longo do ciclo 23-130-175-215-110-63-41°C, sendo os valores de temperaturas coletados em intervalos de tempo de 2 min. O ciclo de rotomoldagem teve duração de 30 min.

### **3.4.2.3 Obtenção de blendas com extrusora de rosca dupla e sem auxiliares de processamento**

Para a mistura prévia da blenda MU01d, usaram-se massas de 49,5 kg e 0,5 kg de PELMD e PEUAPM, respectivamente. Enquanto que para a obtenção da blenda MU10d, usaram-se massas de 45 kg e 5,0 kg de PELMD e PEUAPM, respectivamente.

As amostras previamente misturadas foram processadas na extrusora de rosca dupla co-rotante com parafuso segmentado. Na extrusão da blenda MU01d trabalhou-se com pressão de aproximadamente 377 psi (26 bar), enquanto que na extrusão da blenda MU10d, a pressão de trabalho atingiu em torno de 464 psi (32 bar). O perfil de temperatura empregado foi 215-215-210-210-210-220-220°C (zona1-zona2-zona3-zona4-zona5-zona6-zona7-matriz), sendo que a temperatura do material fundido variou de 270 a 280°C na saída da matriz, devido à contribuição da dissipação viscosa no interior do cilindro da extrusora, promovendo o aquecimento do material polimérico. A seguir, o polímero extrusado passou por um tanque de resfriamento com água e foi picotado num *pelletizador*. Após esta etapa os *pellets* foram micronizados no moinho Envitec, originando a blenda na forma de pó para a posterior moldagem por compressão, injeção e rotomoldagem. Para estas micronizações utilizaram-se as mesmas condições descritas na Seção 3.4.1. Na injetora utilizada na preparação dos CPs foi adotado um perfil de temperaturas de 200-210°C (zona1-zona2), pressão de injeção de 22 bar e temperatura do molde igual a 60°C. Para a preparação dos CPs foram utilizadas as mesmas condições de processamento descritas na Seção 3.4.2.2.

### **3.4.2.4 Obtenção de blendas com extrusora de rosca dupla e com auxiliares de processamento**

Em todas as situações foi feita uma mistura prévia, no misturador de escala pequena, do PEUAPM com o agente de processamento (Óleo, Cera e PEMBPM). Essa mistura teve duração de 2 minutos, com velocidade de rotação igual a 600 rpm. Para o caso específico do óleo foi necessário que a mistura deste como o PEUAPM ficasse em repouso por uma hora, a fim de que houvesse uma melhor absorção do mesmo no pó do PEUAPM. Após a mistura prévia, todo o material foi levado ao misturador de sólidos de grande escala, completando-se assim a preparação das blendas ternárias, as quais, na seqüência, foram processadas em extrusora de rosca dupla.

Para a obtenção da blenda MU01Od, usaram-se massas de 49,45 kg, 0,50 kg e 0,05 kg de PELMD, PEUAPM e óleo mineral, respectivamente. Enquanto que para a obtenção da blenda MU10Od, usaram-se massas de 44,5 kg, 5,0 kg e 0,5 kg de PELMD, PEUAPM e óleo mineral, respectivamente. As condições de processamento foram: pressão de 464 psi (32 bar), temperatura da massa fundida igual a 286°C, torque igual a 77% para a primeira blenda e

pressão de 391,6 psi (27 bar), temperatura da massa fundida igual a 279°C, torque igual a 73% para a segunda blenda.

Para a obtenção das blendas MU01Cd e MU10Cd usaram-se as mesmas proporções descritas acima para os respectivos casos. As condições de processamento das blendas MU01Cd e MU10Cd, foram, respectivamente: pressão de 377 psi (26 bar), temperatura da massa fundida igual a 279°C, torque igual a 74% para a primeira blenda e pressão de 435 psi (30 bar), temperatura da massa fundida igual a 282°C, torque igual a 77% para a segunda blenda.

As condições de processamento das blendas MU01Pd e MU10Pd, foram, respectivamente: pressão de 406 psi (28 bar), temperatura da massa fundida igual a 255°C, torque igual a 76% para a primeira blenda e pressão de 464 psi (32 bar), temperatura da massa fundida igual a 283°C, torque igual a 79% para a segunda blenda. Em todos os processamentos feitos em extrusora de rosca dupla utilizou-se velocidade de rotação de 800 rpm, capacidade de 20 kg.h<sup>-1</sup> e tempo de residência de 24 segundos, sendo que a massa polimérica ficou exposta por aproximadamente 5 segundos a uma temperatura de 270 a 283°C.

### 3.5 Métodos de Caracterização das Amostras

A análise de densidade aparente consistiu-se na coleta da amostra em pó em um recipiente cilíndrico de massa igual a 290,77 g e volume igual a 100 cm<sup>3</sup>. Após, foi medida a massa de amostra recolhida neste recipiente. Assim, através do cálculo da razão entre massa de amostra e volume ocupado, obteve-se o valor de densidade aparente da amostra em pó. Na análise de escoamento a seco mediu-se o tempo de escoamento, através do funil, da amostra de pó. Assim calculou-se a vazão mássica de escoamento apresentada pela amostra. Para ambas as análises, foram feitas 05 (cinco) repetições para cada amostra.

Nos ensaios de resistência ao impacto de pêndulo (Izod) foram utilizados diferentes tipos de CPs: a) rotomoldados, que foram obtidos a partir das faces das peças rotomoldadas, as quais foram serradas e depois cortadas nas dimensões requeridas para o teste; b) injetados, que foram provenientes de um molde, cujas cavidades apresentavam as dimensões estabelecidas pela norma; e c) obtidos por compressão, os quais foram prensados nas dimensões regulamentadas pela norma. A seguir os CPs foram entalhados na metade de seu comprimento, na forma de "V", com profundidade de 2,5 mm e ângulo de 45°, utilizando-se uma plaina elétrica. Foram então submetidos ao impacto, efetuando-se a medida da resistência ao impacto diretamente no aparelho. A energia nominal do pêndulo foi de 2,7 J. O material ficou previamente por 40 horas em sala climatizada com temperatura de 23±2°C e umidade relativa de 50±5%.

As análises térmicas foram realizadas no DSC, sob fluxo de nitrogênio de 70 ± 5 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. As amostras em pó de PELMD puro, PEUAPM puro, blendas

MU01s e MU10s, mistura manual de PELMD/PEUAPM na proporção de 50/50 e mistura manual de PELMD/PEUAPM/Óleo na proporção de 40/40/20 foram colocadas em cápsulas de alumínio. O padrão de referência foi uma cápsula de alumínio com tampa, sem amostra. O método empregado na determinação das curvas de fusão e cristalização utilizou uma taxa de inicial de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperaturas variando entre 10 e  $150^{\circ}\text{C}$ , permanecendo na temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  por um tempo de 5 minutos, para eliminação de resíduos cristalinos, bem como de toda a história termo-mecânica anterior do polímero. Com isso encontrou-se a temperatura de fusão 1 ( $T_{m1}$ ). A seguir, utilizou uma taxa de resfriamento de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperaturas entre 150 e  $20^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos. Encontrou-se a temperatura de cristalização ( $T_c$ ). Finalmente, fez-se um novo aquecimento a  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $150^{\circ}\text{C}$ , obtendo-se a temperatura de fusão 2 ( $T_{m2}$ ).

Os testes de flexão seguiram a norma ASTM D-790-92 [63], obtendo-se assim os valores de módulo de flexão, tensão no ponto de escoamento e alongamento no ponto de escoamento. Os CPs rotomoldados foram submetidos a testes de flexão à velocidade de  $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , com célula de 20kN, até atingir deformação máxima de 5% ou a ruptura, o que acontecer primeiro. Foram monitoradas a força e a deformação. O material ficou 40 horas em sala climatizada com temperatura de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $50\pm 5\%$  antes de ser ensaiado.

Os CPs obtidos por compressão, injetados e rotomoldados foram submetidos a testes de tração de acordo com a norma ASTM D-638-97 [64], obtendo-se assim os valores de módulo de tração, tensão no ponto de escoamento, tensão no ponto de ruptura, alongamento no ponto de escoamento e alongamento no ponto de ruptura. Os CPs foram submetidos a testes à velocidade de  $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , com célula de 20kN, até atingir a ruptura. Foram monitoradas a força e a deformação. O material ficou previamente por 40 horas em sala climatizada com temperatura de  $23\pm 2^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $50\pm 5\%$ .

Nas análises de microscopia ótica com aquecimento, as amostras em pó de PELMD puro, PEUAPM puro, blendas MU01s, MU10s, MU01Od, MU10Od, MU01Cd, MU10Cd, MU01Pd, MU10Pd e as amostras obtidas por mistura manual PELMD/PEUAPM/cera, PELMD/PEUAPM/Óleo e PELMD/PEUAPM/PEMBPM foram submetidas ao aquecimento e posterior resfriamento numa câmara aquecedora da temperatura ambiente até  $200^{\circ}\text{C}$ , durante 45 min. Para o caso da amostra de PEUAPM puro, utilizou-se o limite superior de temperatura de aquecimento com valor de  $280^{\circ}\text{C}$ , para ser possível uma melhor visualização da fusão e escoamento deste material, já que apresenta alta massa molar e, conseqüentemente, alta viscosidade. Utilizou-se o seguinte perfil de temperaturas e taxas de aquecimento:  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $80^{\circ}\text{C}$  e  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $80^{\circ}\text{C}$  a  $200^{\circ}\text{C}$ , permanecendo nessa temperatura por 1 minuto. A seguir utilizou-se o seguinte perfil de temperaturas e taxas de resfriamento:  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $200^{\circ}\text{C}$  a  $80^{\circ}\text{C}$  e  $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $80^{\circ}\text{C}$  a  $40^{\circ}\text{C}$ . Com isso foi possível observar da fusão e

coalescência das partículas, bem como a sua dinâmica de cristalização na etapa de resfriamento. As partículas foram espalhadas entre duas lamínulas de vidro e submetidas à análise no microscópio ótico, com ampliação de 100 vezes. A medida do tamanho das partículas foi feita no software Leica Qwin V2.3 para cada amostra. A medida de referência foi uma imagem de uma régua, obtida no mesmo microscópio, com o mesmo aumento. Foram empregados polarizadores cruzados e compensador de comprimento de onda ( $\lambda$ ) para distinguir cristais.

Para os testes de microscopia eletrônica de varredura (MEV), os CPs foram injetados e fraturados criogenicamente com entalhe na direção transversal ao do fluxo da injeção. Foram utilizadas as seguintes magnificações: 100, 1000 e 10.000x. A metalização das amostras foi feita em um aparelho de Sputter Coating Bal-tec, modelo Med 20, com revestimento de Au-Pd, com 15 nm de espessura.

Na análise da distribuição granulométrica para a caracterização dos pós utilizados no processo de rotomoldagem, tanto para os obtidos pela micronização como para os pós oriundos do processo de produção, como é o caso do PEUAPM, foi realizado o peneiramento das amostras utilizando-se a Série Tyler de peneiras. Porém pelo fato de, no momento, não se dispor de todas as peneiras, a peneira de 65 mesh foi substituída pela de 60 mesh, mantendo-se as demais seqüências com uma razão de abertura, entre a peneira superior e a inferior, igual a raiz de dois [65]. Foi utilizada a série: 35 mesh (0,420 mm), 48 mesh (0,297 mm), 60 mesh (0,250 mm), 100 mesh (0,149 mm), 150 mesh (0,105 mm), 200 mesh (0,074 mm) e fundo sem abertura.

O índice de fluidez: foi medido utilizando-se um peso de 2,16 kg, o qual força a amostra, que está fundida no interior de um barril de paredes lisas, a escoar através de um orifício cilíndrico vertical (matriz) com temperatura controlada (190°C para PE). Uma massa de polímero de  $4,0000 \pm 0,0001$  foi introduzida no orifício superior do aparelho, aguardando-se 300 s para fusão e equilíbrio térmico, quando então se iniciou o teste. Alíquotas de massa foram colhidas e pesadas em períodos de 60 s, possibilitando assim a determinação do índice de fluidez (IF ou MFI, melt flow index), ou seja, a quantidade de massa que flui através da matriz do aparelho no tempo de 10 min. Unidade:  $[g.(10min)^{-1}]$  ou  $[dg.min^{-1}]$ . O procedimento experimental é todo regulamentado pela norma ASTM D1238, condição L. Foram feitas cinco medições de cada amostras, fazendo-se no final a média e o desvio padrão dos resultados encontrados. Não foram feitas análises para o PEUAPM puro, pois este material não escoar devido à elevada viscosidade do fundido.

Os CPs foram obtidos por compressão na prensa HIMAPEL a temperatura de 175°C e pressão de 2030 psi (140 bar), obtendo-se placas com espessura de no mínimo 1 mm que foram submetidas a corte com lâmina, a fim de se obterem CPs com 25 mm de diâmetro. Foram realizadas varreduras dinâmicas de frequência de  $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$  até 400 Hz, na temperatura de  $200, 220$  e  $240 \pm 0,1$  °C.

Este teste foi feito para o PELMD e para as misturas manuais dos pós de PELMD e PEUAPM, nas proporções de 99:1, 90:10 e 80:20, respectivamente.



## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes às resinas puras e blendas de PELMD e PEUAPM contendo diferentes proporções de cada polímero e métodos de mistura utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

#### 4.1 Caracterização do PELMD e PEUAPM

Com a finalidade de caracterizar o PELMD micronizado e o PEUAPM em pó, utilizados como matriz polimérica e polímero secundário, respectivamente, para a preparação das blendas, foram feitas análises de acordo com as seções subseqüentes. Na seção 4.1.1 são discutidos os resultados de infravermelho; na seção 4.1.2 são apresentadas as análises granulométricas dos pós; na seção 4.1.3 aparecem os testes para análise do potencial dos materiais para aplicação em rotomoldagem; na seção 4.1.4 é feito um estudo da sinterização das partículas e, finalmente, na seção 4.1.5 são apresentados testes preliminares de rotomoldagem.

##### 4.1.1 Infravermelho

A análise de infravermelho resultou nos espectros do PELMD e PEUAPM apresentados na Figura 4.1 e Figura 4.2. A partir destes espectros foi possível visualizar a semelhança entre PELMD e PEUAPM, devido ao fato de que ambos apresentam a mesma estrutura química, diferindo apenas na massa molar. Porém, notou-se que o espectro do PELMD apresenta picos na região de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, os quais não aparecem no espectro do PEUAPM. Como essa região do espectro caracteriza-se pela presença de grupos carbonila, provavelmente, os picos encontrados no espectro do PELMD indicam uma possível degradação deste, visto que o PELMD apresenta carbonos terciários e é extrusado durante o seu processamento, enquanto o PEUAPM é comercializado na forma como sai do reator de polimerização, sem ser extrusado posteriormente.

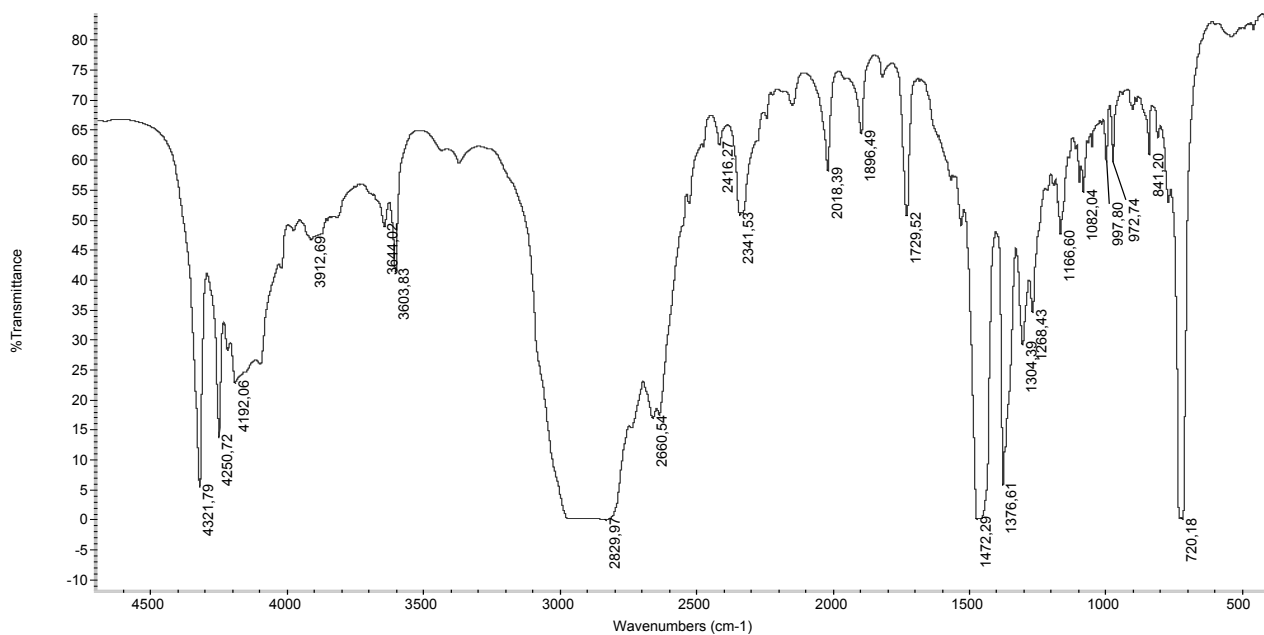


Figura 4.1: Espectro infravermelho do PELMD micronizado.

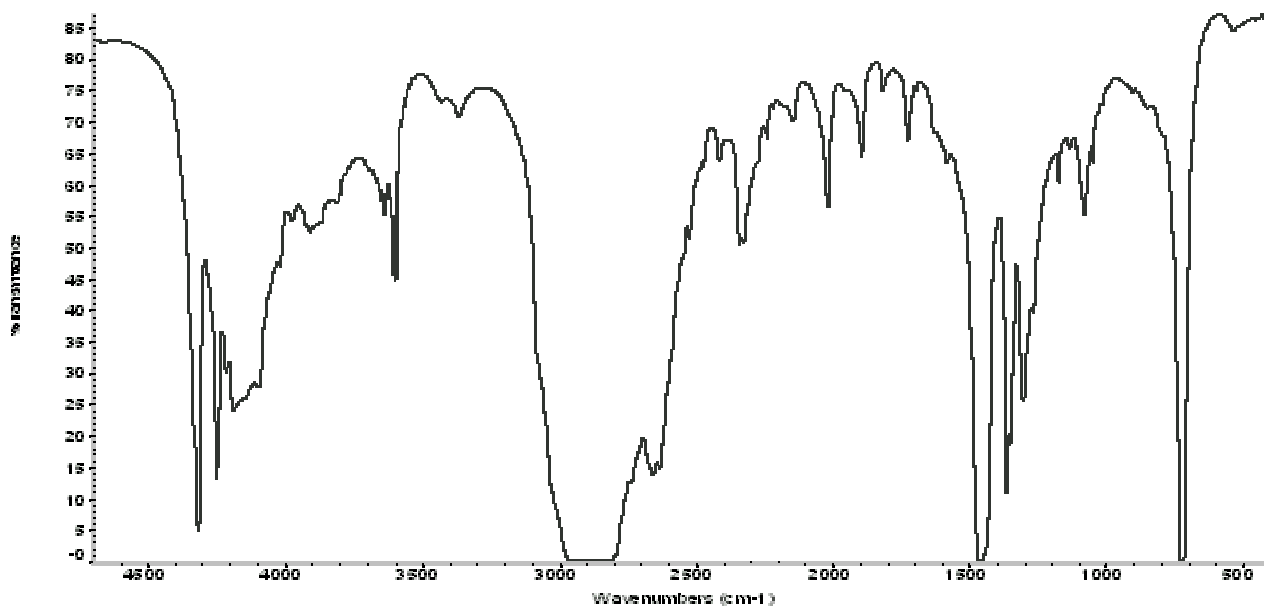
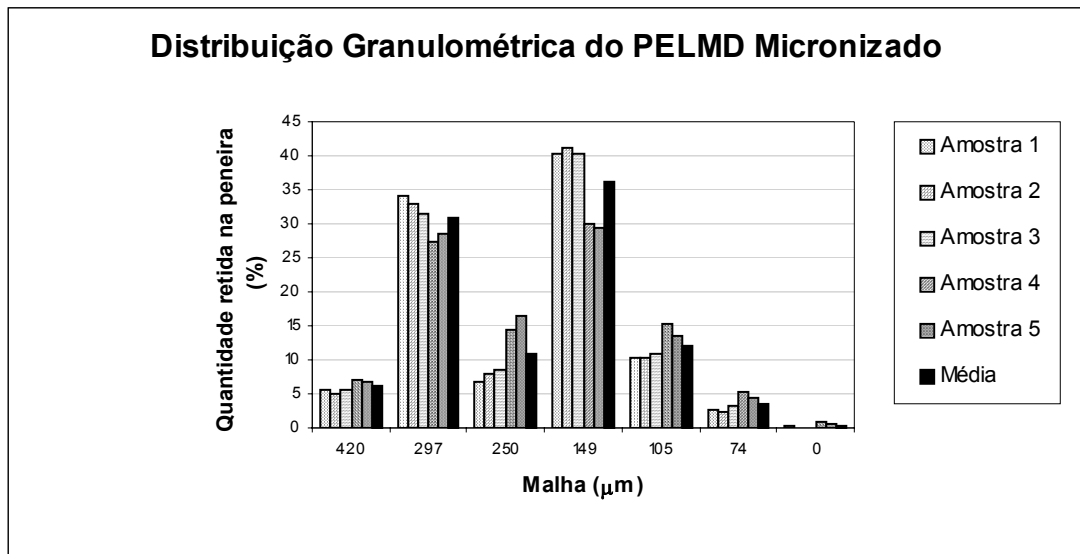


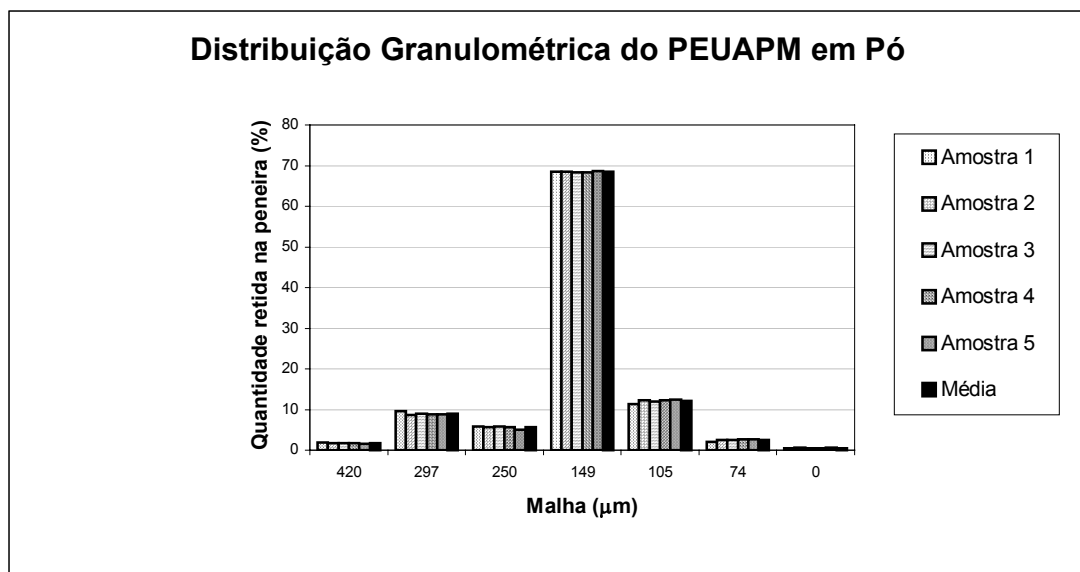
Figura 4.2: Espectro infravermelho do PEUAPM em pó.

### 4.1.2 Análise Granulométrica

A partir do peneiramento, foi possível determinar a distribuição granulométrica do PELMD micronizado e PEUAPM em pó como apresentado na Figura 4.3 e Figura 4.4, respectivamente. Observou-se que o PELMD micronizado apresenta uma distribuição granulométrica larga, tendo grande quantidade de partículas com diâmetro variando entre os valores de 150 - 250  $\mu\text{m}$  e 300 – 420  $\mu\text{m}$ , aproximadamente, enquanto que o PEUAPM apresenta distribuição granulométrica estreita, com diâmetro médio de partícula de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.3:** Distribuição Granulométrica do PELMD micronizado.

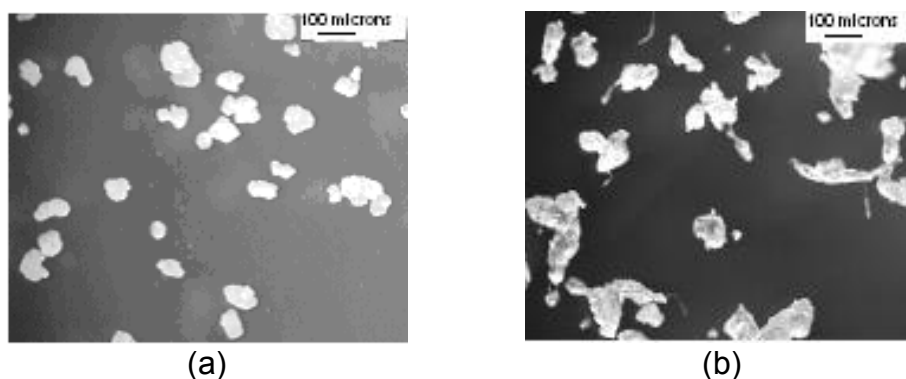


**Figura 4.4:** Distribuição Granulométrica do PEUAPM em pó.

### 4.1.3 Testes para Análise do Potencial dos Materiais para Aplicação em Rotomoldagem

Foram feitas análises de escoamento a seco (*dry flow*) e densidade aparente. Nas análises de escoamento a seco do PELMD e do PEUAPM, foram obtidos os resultados mostrados na Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

Analisando-se os resultados experimentais encontrados, constatou-se que o produto oriundo do reator (PEUAPM), por possuir partículas de formato mais uniforme, sem a presença de regiões alongadas (*rabichos*), conseqüentemente, apresentou taxa de escoamento mássico e  $d_{ap}$  maiores do que aquelas encontradas para o PELMD micronizado, como apresentado na Figura 4.5. Sendo assim, espera-se que o PEUAPM apresente menos espaços vazios entre as partículas na rotomoldagem. Por essa razão é possível presumir que o PEUAPM terá maior facilidade de escoamento no processo de rotomoldagem, quando moldado diretamente. Partículas com regiões alongadas podem se enganchar e até formar pontes, diminuindo a escoabilidade.



**Figura 4.5:** Microscopia ótica: a) PEUAPM e b) PELMD.

**Tabela 4.1:** Escoamento a seco e densidade aparente do PELMD micronizado.

Tempo (s)	Massa PELMD (g)	Vazão Mássica Escoamento ( $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$d_{ap}$
28,30	33,41	1,18	0,33
28,20	33,83	1,20	0,34
28,10	33,57	1,19	0,34
28,00	33,43	1,19	0,34
27,90	33,58	1,20	0,34
<b>Valores Médios</b>			
<b>28,1</b>	<b>33,56</b>	<b>1,19</b>	<b>0,34</b>
<b>Desvio Padrão</b>			
<b>0,16</b>	<b>0,17</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>

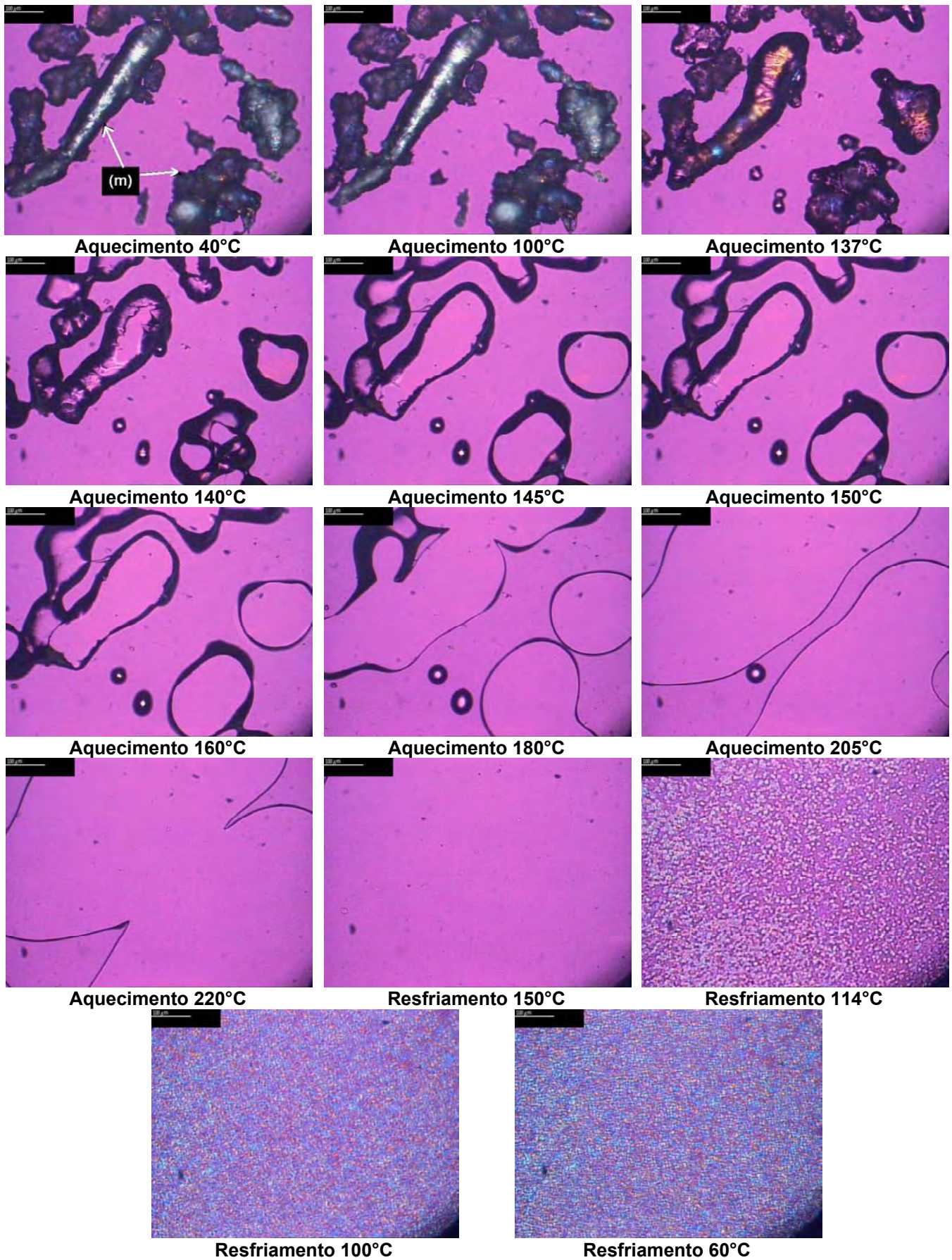
**Tabela 4.2:** Escoamento a seco e densidade aparente do PEUAPM em pó.

Tempo (s)	Massa PEUAPM (g)	Vazão Mássica Escoamento (g.s <sup>-1</sup> )	d <sub>ap</sub> .
13,21	51,82	3,92	0,52
13,10	51,73	3,95	0,52
13,26	51,59	3,89	0,51
13,06	51,70	3,96	0,52
13,51	51,62	3,82	0,52
<b>Valores Médios</b>			
<b>13,23</b>	<b>51,69</b>	<b>3,91</b>	<b>0,52</b>
<b>Desvio Padrão</b>			
<b>0,18</b>	<b>0,09</b>	<b>0,06</b>	<b>0,00</b>

#### **4.1.4 Estudo da Sinterização por Microscopia Ótica**

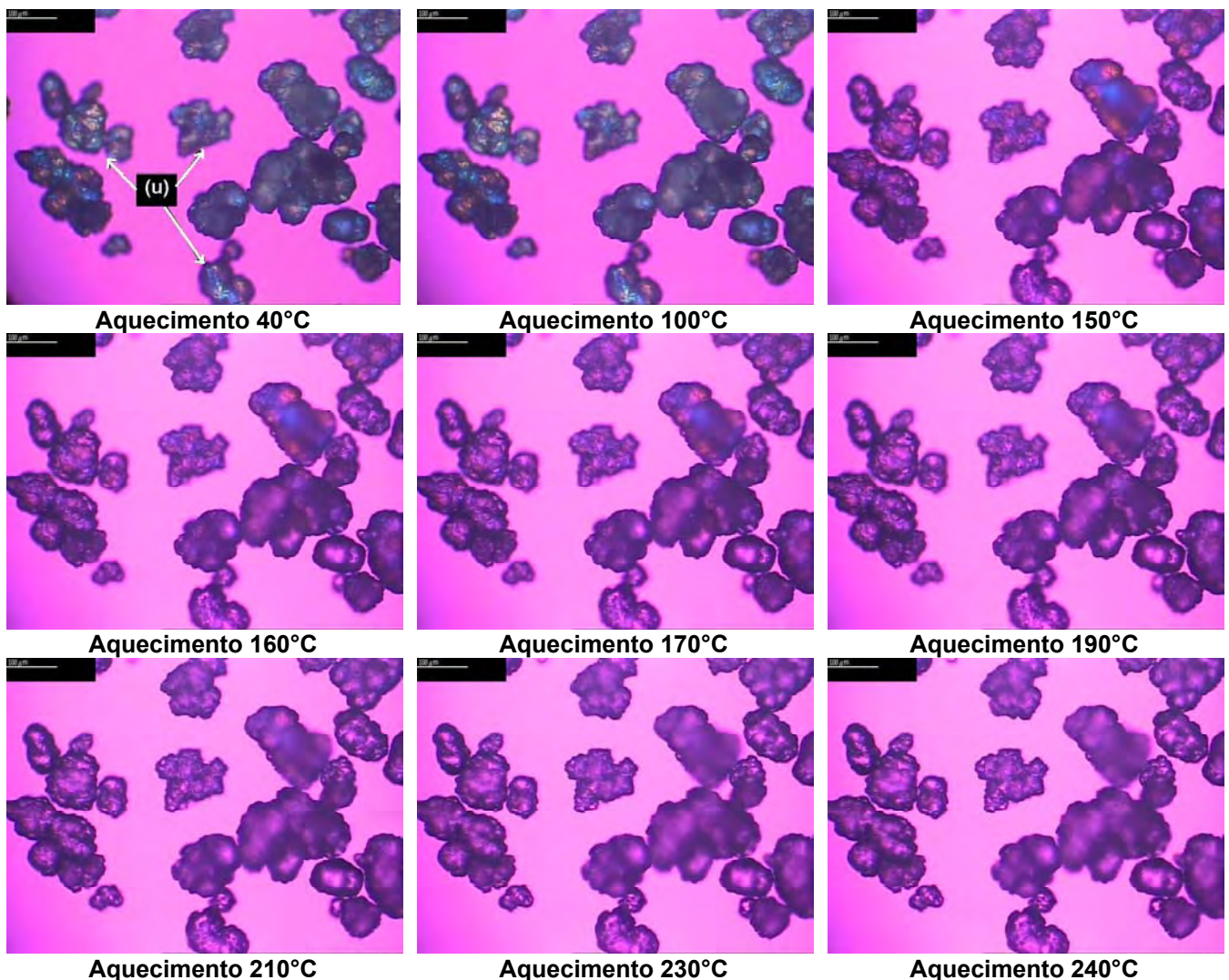
A partir da Figura 4.6 e Figura 4.7 foi possível observar o comportamento do PELMD micronizado e do PEUAPM em pó, respectivamente, quando submetidos ao aquecimento e posterior resfriamento. Nestas figuras (à esquerda e em cima), a régua indicadora, nas fotos de microscopia ótica, representa o tamanho de 100  $\mu\text{m}$ . As indicações (m) e (u), existentes na primeira imagem de cada seqüência de fotos, representam as partículas de PELMD e as partículas de PEUAPM, respectivamente.

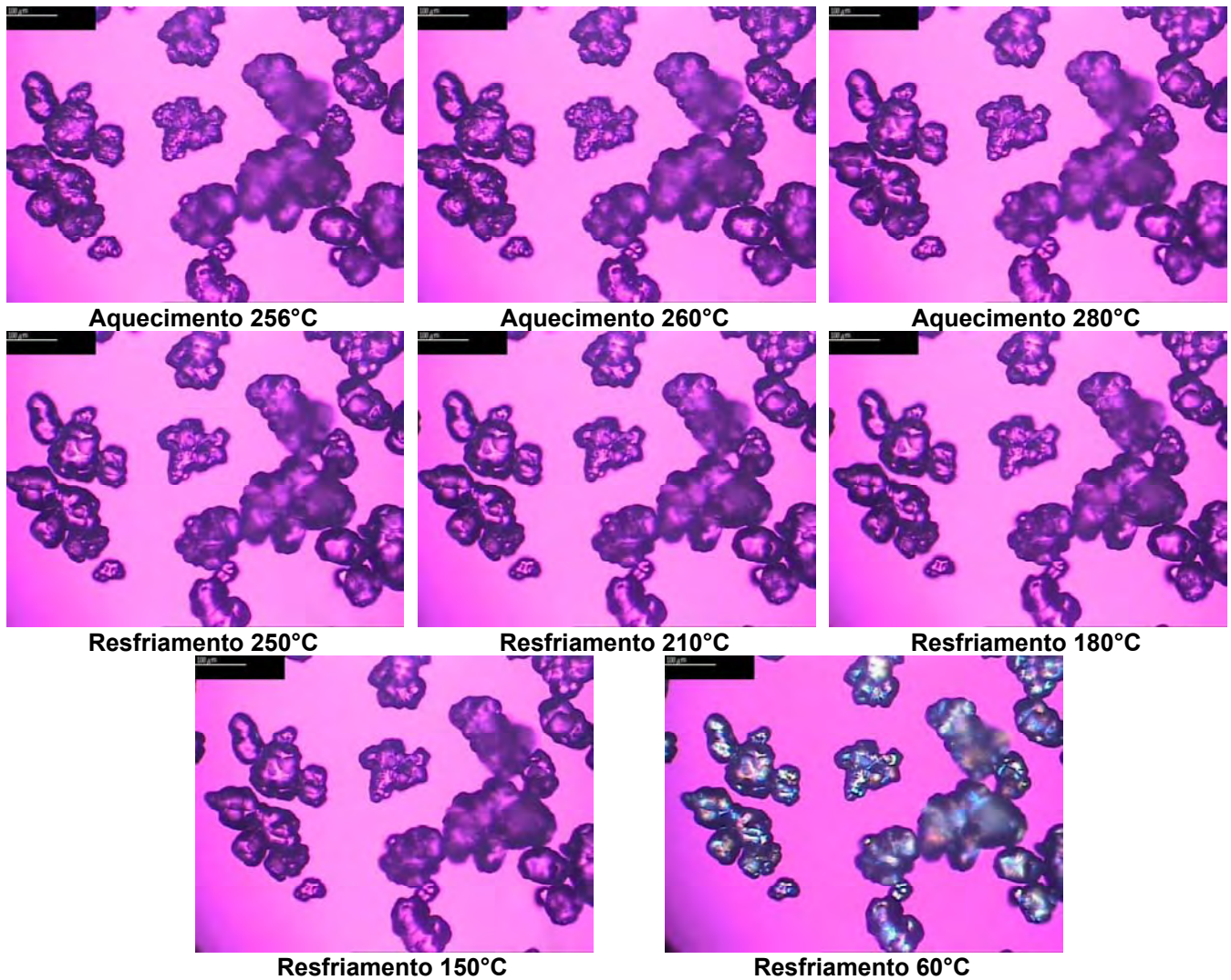
Na Figura 4.6 são apresentadas as partículas de PELMD (tamanho e formato não uniformes e coloração escura quando ainda sólidas) depositadas entre duas lamínulas (coloração púrpura ao fundo). As partículas de PELMD foram aquecidas e posteriormente resfriadas. Observou-se que o PELMD funde e escoam com facilidade espalhando-se por toda a lamínula, formando uma massa fundida contínua, como mostrado na foto do aquecimento a 200°C, por exemplo. Essa constatação evidenciou a facilidade de escoamento deste polímero, o que já era esperado, uma vez que este apresenta como característica uma boa processabilidade. Quando resfriado, surgiram os aglomerados cristalinos uniformes por toda a lamínula, formando uma fase contínua de polímero.



**Figura 4.6:** Microscopia da sinterização do PELMD. A régua representa 100µm.

A Figura 4.7 apresenta as partículas de PEUAPM, as quais ao serem aquecidas, apresentaram grande dificuldade de fundir, necessitando de elevadas temperaturas. Neste caso usou-se a temperatura máxima de aquecimento de 280°C, para que fosse possível se verificar a fusão das partículas poliméricas. Porém, mesmo que as partículas tenham fundido, estas não escoaram, permanecendo no mesmo local inicial, devido à elevada massa molar e, conseqüente, alta viscosidade do fundido. Ficou evidente a dificuldade de escoamento deste polímero, uma vez que este apresenta difícil processamento. Quando resfriado, os aglomerados cristalinos permaneceram no mesmo local em que se encontravam as partículas sólidas.



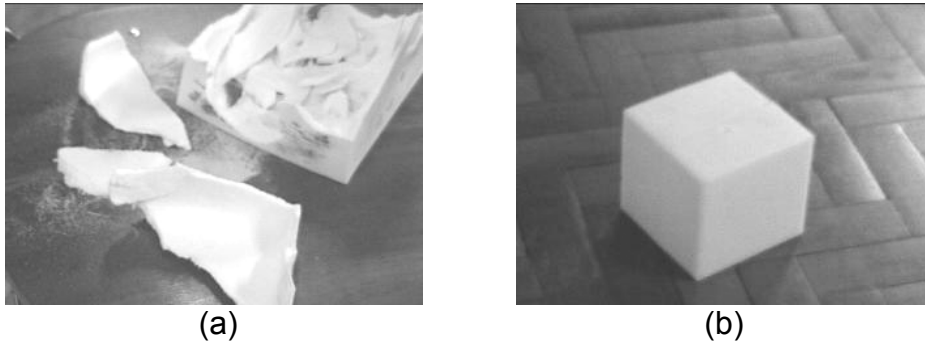


**Figura 4.7:** Microscopia da sinterização do PEUAPM. A régua representa 100µm.

#### **4.1.5 Testes Preliminares de Rotomoldagem**

A Figura 4.8 mostra peças rotomoldadas, utilizando PELMD puro e PEUAPM também puro. Observou-se que somente para o PELMD foi possível obter-se uma peça de boa qualidade. O PEUAPM, apesar de sua melhor capacidade de escoamento a seco, não possibilitou a produção de peças de boa qualidade, obtendo-se peças com sinterização incompleta e elevada fragilidade.





**Figura 4.8:** a) Peça rotomoldada de PEUAPM em pó puro e b) Peça rotomoldada de PELMD micronizado puro.

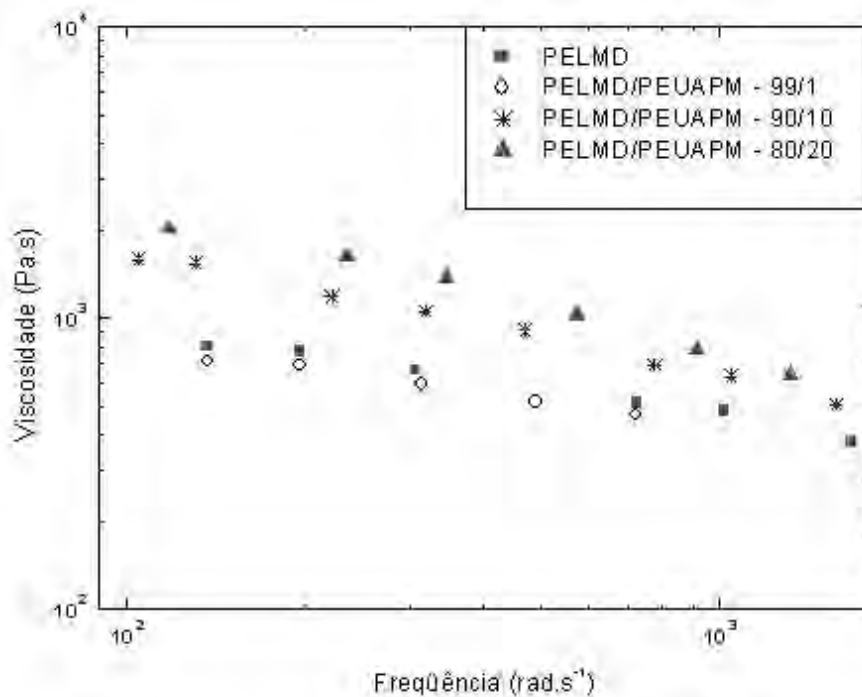
## 4.2 Testes Preliminares para o Desenvolvimento de Blendas

Nas blendas, cujas composições foram definidas na *Seção 3.4.2*, foram feitas análises de reologia, de sinterização, de comportamento térmico e de determinação dos perfis de temperatura para a rotomoldagem.

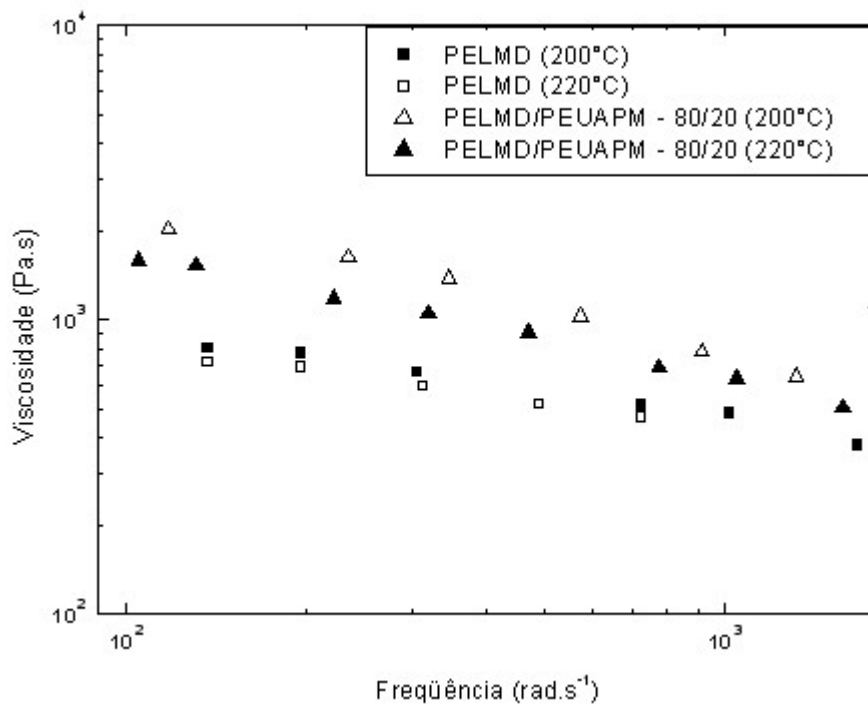
### 4.2.1 Testes Reológicos para os Polímeros e Blendas Obtidas por Mistura Manual

Blendas preparadas com PELMD e PEUAPM nas proporções de 1, 10 e 20% em massa de PEUAPM, obtidas por mistura manual dos materiais particulados e seguida de moldagem por compressão, foram analisadas através de reometria capilar nas temperaturas de 200, 220 e 240°C. As medidas de reometria capilar foram feitas na extrusora Haake. Como a informação disponível sobre o comportamento reológico de blendas contendo PEUAPM é muito escassa, este estudo constituiu um dos passos iniciais do trabalho, o qual teve o objetivo de determinar o potencial destas blendas com relação à possibilidade de processamento através das técnicas usuais para termoplásticos como, por exemplo, extrusão.

A Figura 4.9 mostra as viscosidades do PELMD puro e das blendas contendo 1, 10 e 20% em massa de PEUAPM na temperatura de 200°C. A Figura 4.10 apresenta o comportamento da viscosidade do PELMD puro e da blenda contendo 20% em massa de PEUAPM, nas temperaturas de 220°C e 200°C.



**Figura 4.9:** Curvas de viscosidade à temperatura de 200°C (PELMD e Blendas com 1, 10 e 20% em massa de PEUAPM)



**Figura 4.10:** Curvas de viscosidade à temperatura de 220°C e 200°C (PELMD e Blenda com 20% em massa de PEUAPM).

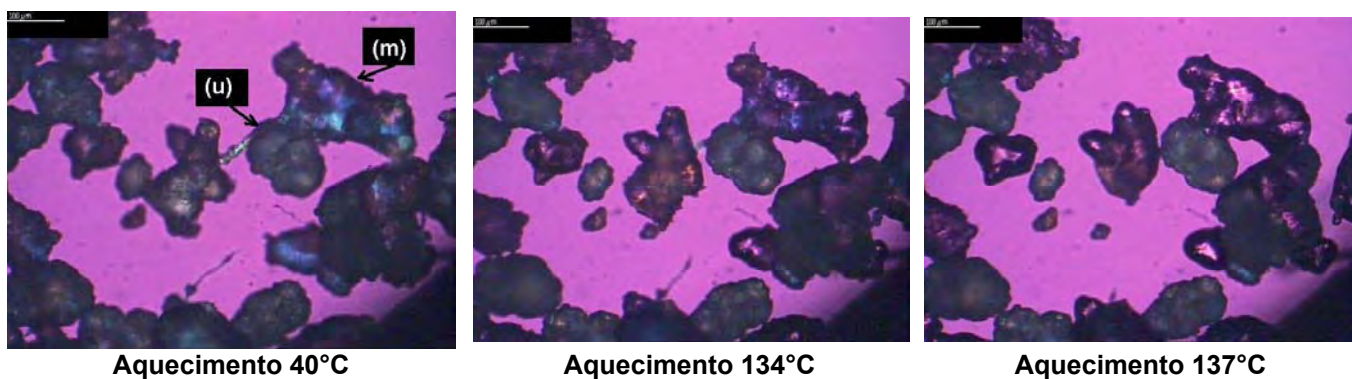
A partir da análise da Figura 4.9 e Figura 10 foi possível observar que, para todas as temperaturas analisadas e proporções de PEUAPM adicionado à matriz polimérica de PELMD, as blendas apresentaram comportamento pseudoplástico, assim como o PELMD. Além disso, a Figura 4.9 mostrou que a adição do PEUAPM aumenta a viscosidade do sistema. No entanto, mesmo para o conteúdo mais elevado de PEUAPM (blenda 80/20), as viscosidades encontradas ainda são de ordens de magnitude comparáveis à viscosidade do PELMD. Sendo assim, foi possível concluir que tais blendas poderiam ser preparadas por processos convencionais de extrusão sem problemas de processabilidade. Até o momento, sabe-se que o limite máximo de processabilidade de blendas contendo PEUAPM é de 20% em massa deste polímero, processadas em extrusora de rosca simples, conforme Tavan et al. [43] que investigaram o comportamento reológico e as propriedades de resistência ao impacto de pêndulo (Izod) de blendas de PEAD e PEUAPM nas proporções entre 0 e 20% em massa de PEUAPM.

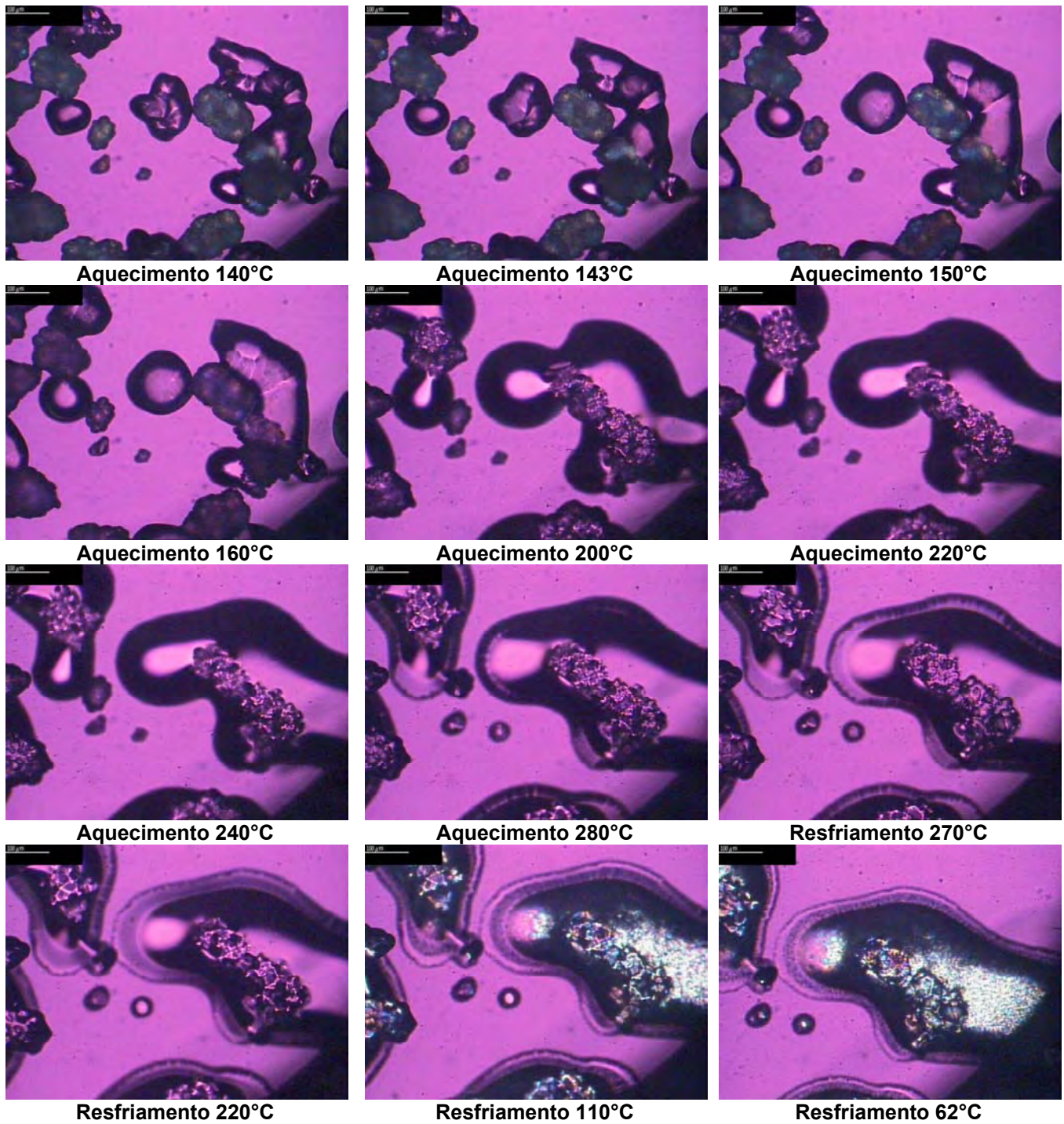
#### **4.2.2 Testes de Sinterização para Misturas Manuais com e sem Auxiliares de Processamento**

Considerando a dificuldade de sinterização verificada para o PEUAPM puro, resolveu-se efetuar testes de sinterização para misturas binárias de PELMD e PEUAPM e para misturas contendo os três auxiliares de processamento a serem utilizados.

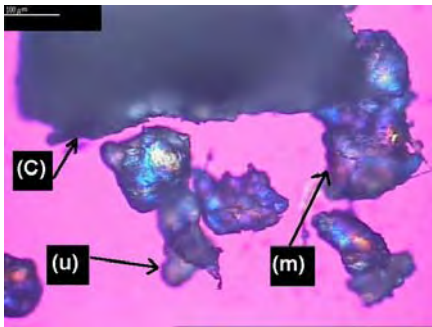
Nestes testes preliminares foram utilizadas misturas manuais com proporções de aproximadamente 10% em massa de PEUAPM e 10% em massa do auxiliar de processamento sobre o valor de PEUAPM adicionado à matriz polimérica de PELMD. O objetivo nesta fase do trabalho foi fazer um estudo qualitativo que pudesse indicar a viabilidade da rota escolhida.

As análises de microscopia com aquecimento foram feitas nas seguintes amostras com mistura manual: PELMD/PEUAPM – 90/10 (MU10), PELMD/PEUAPM/Cera – 89/10/1 (MU10C), PELMD/PEUAPM/óleo– 89/10/1 (MU10O) e PELMD/PEUAPM/PEMBPM – 89/10/1 (MU10P), apresentadas na Figura 4.11 -.14 respectivamente. As indicações (C), (O) e (P), existentes na primeira foto de cada seqüência de imagens, representam cera, óleo mineral e PEMBPM, respectivamente.

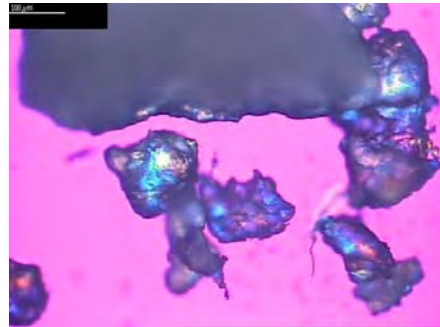




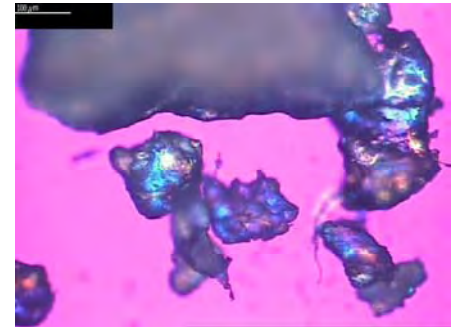
**Figura 4.11:** Microscopia da sinterização da blenda MU10 manual. A régua representa 100µm.



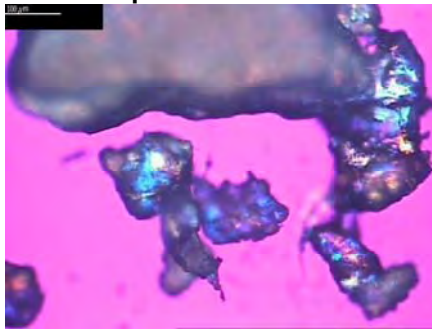
Aquecimento 23°C



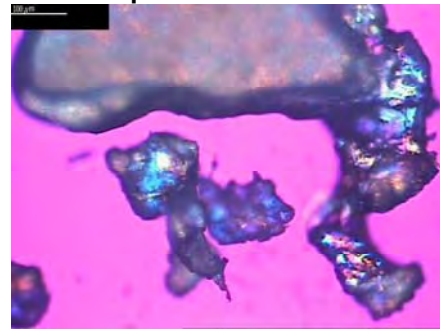
Aquecimento 100°C



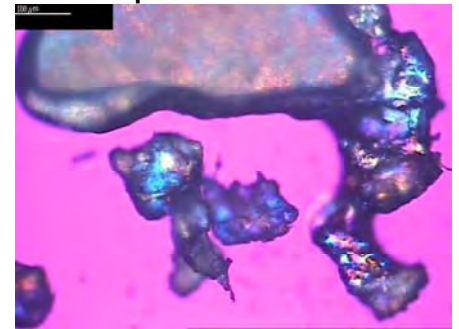
Aquecimento 105°C



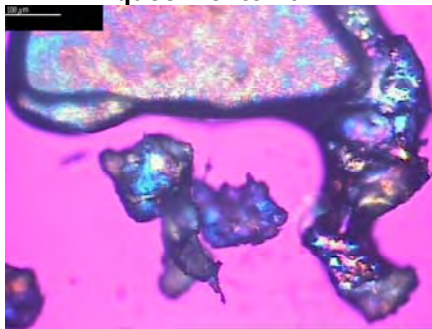
Aquecimento 107°C



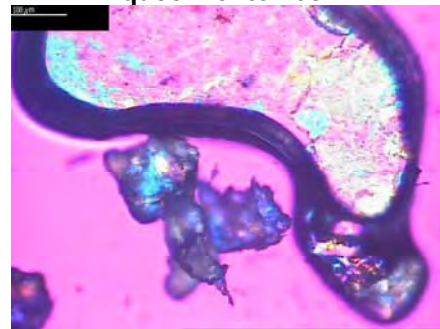
Aquecimento 108°C



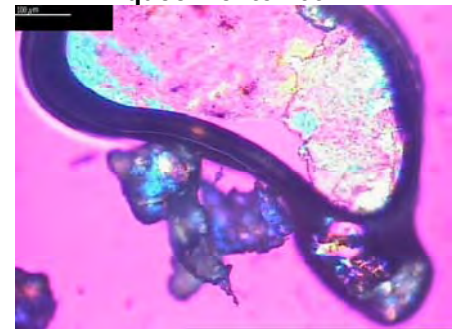
Aquecimento 109°C



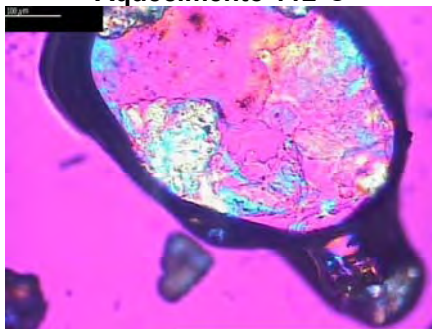
Aquecimento 112°C



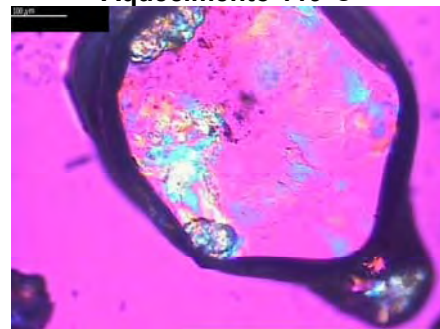
Aquecimento 119°C



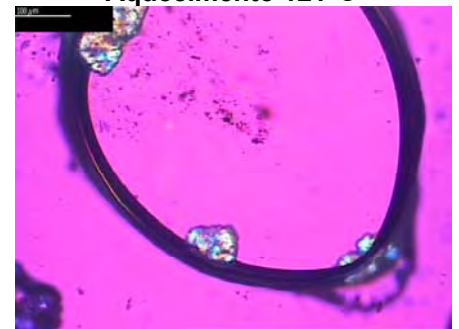
Aquecimento 121°C



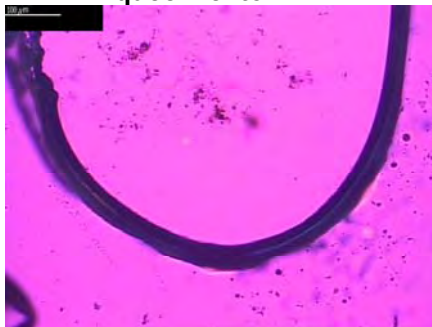
Aquecimento 122°C



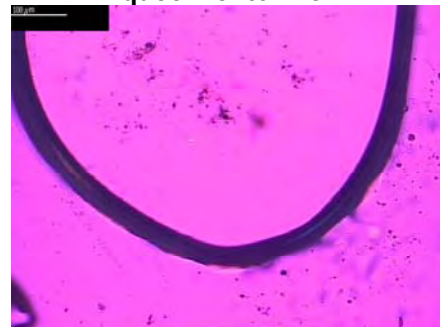
Aquecimento 128°C



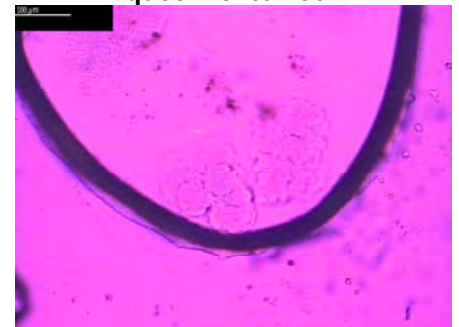
Aquecimento 156°C



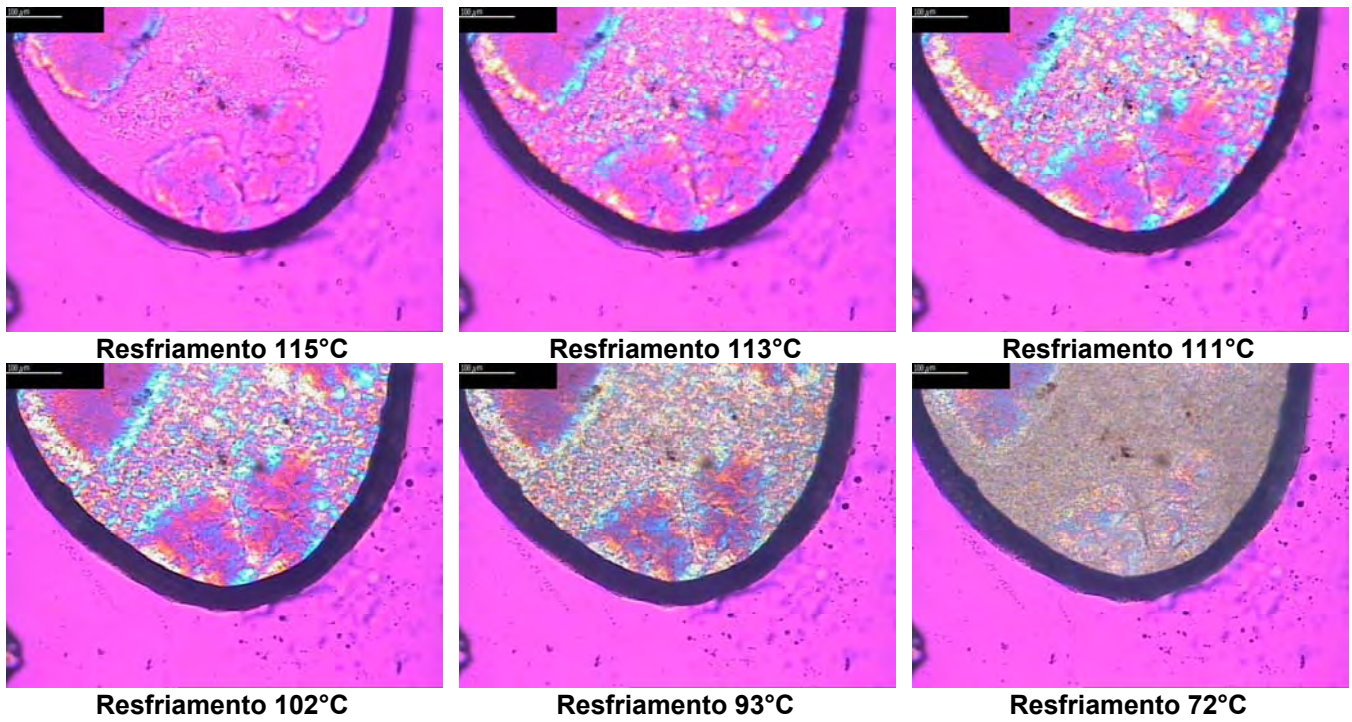
Aquecimento 200°C



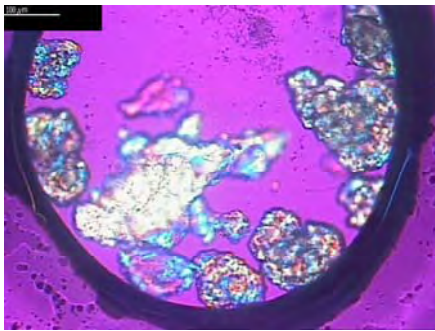
Resfriamento 190°C



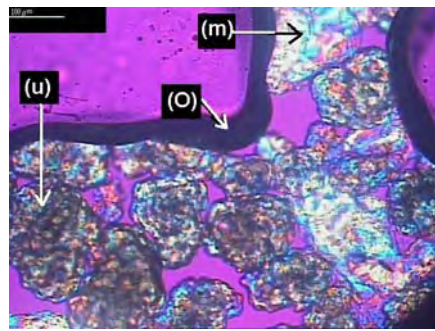
Resfriamento 120°C



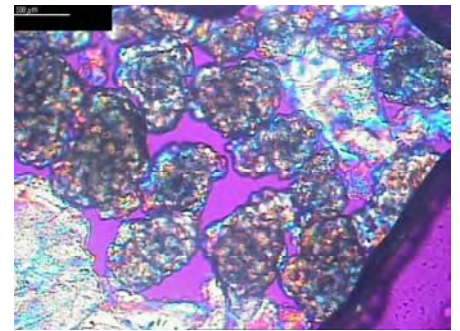
**Figura 4.12:** Microscopia da sinterização da blenda MU10C manual. A régua representa 100µm.



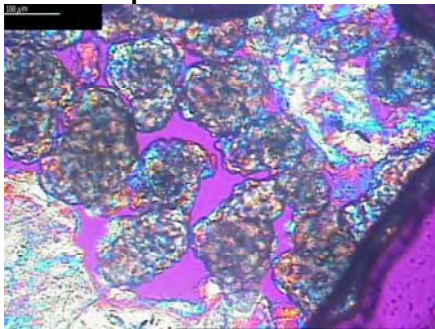
Aquecimento 23°C



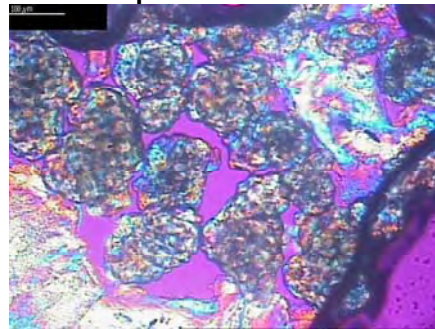
Aquecimento 73°C



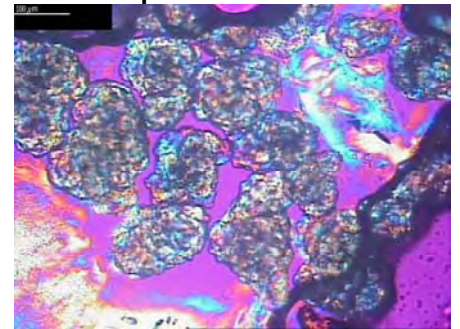
Aquecimento 85°C



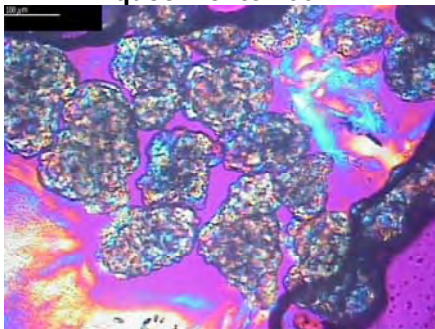
Aquecimento 100°C



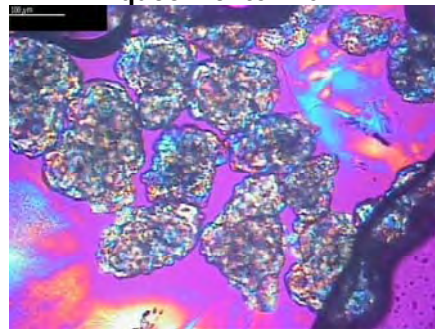
Aquecimento 110°C



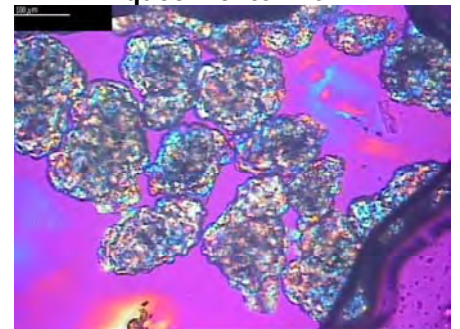
Aquecimento 116°C



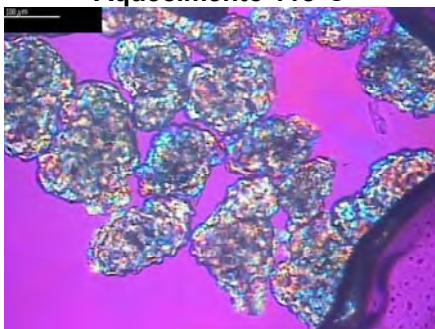
Aquecimento 118°C



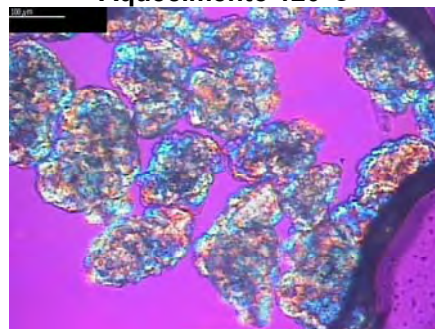
Aquecimento 120°C



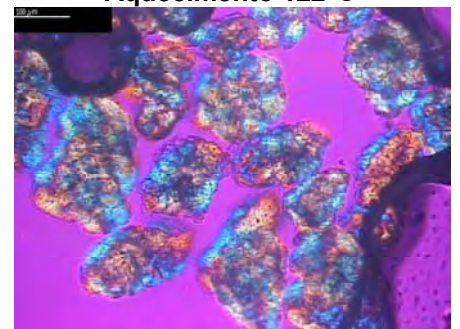
Aquecimento 122°C



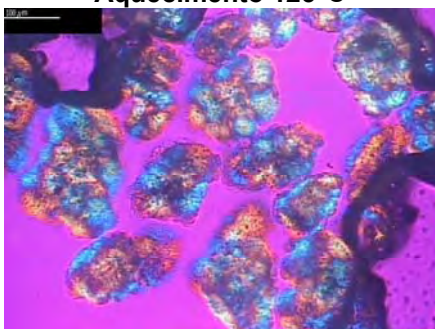
Aquecimento 125°C



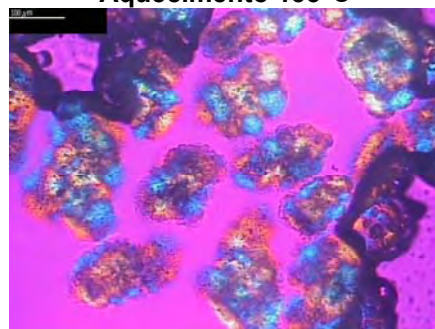
Aquecimento 133°C



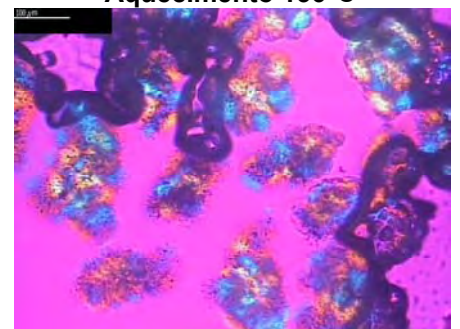
Aquecimento 136°C



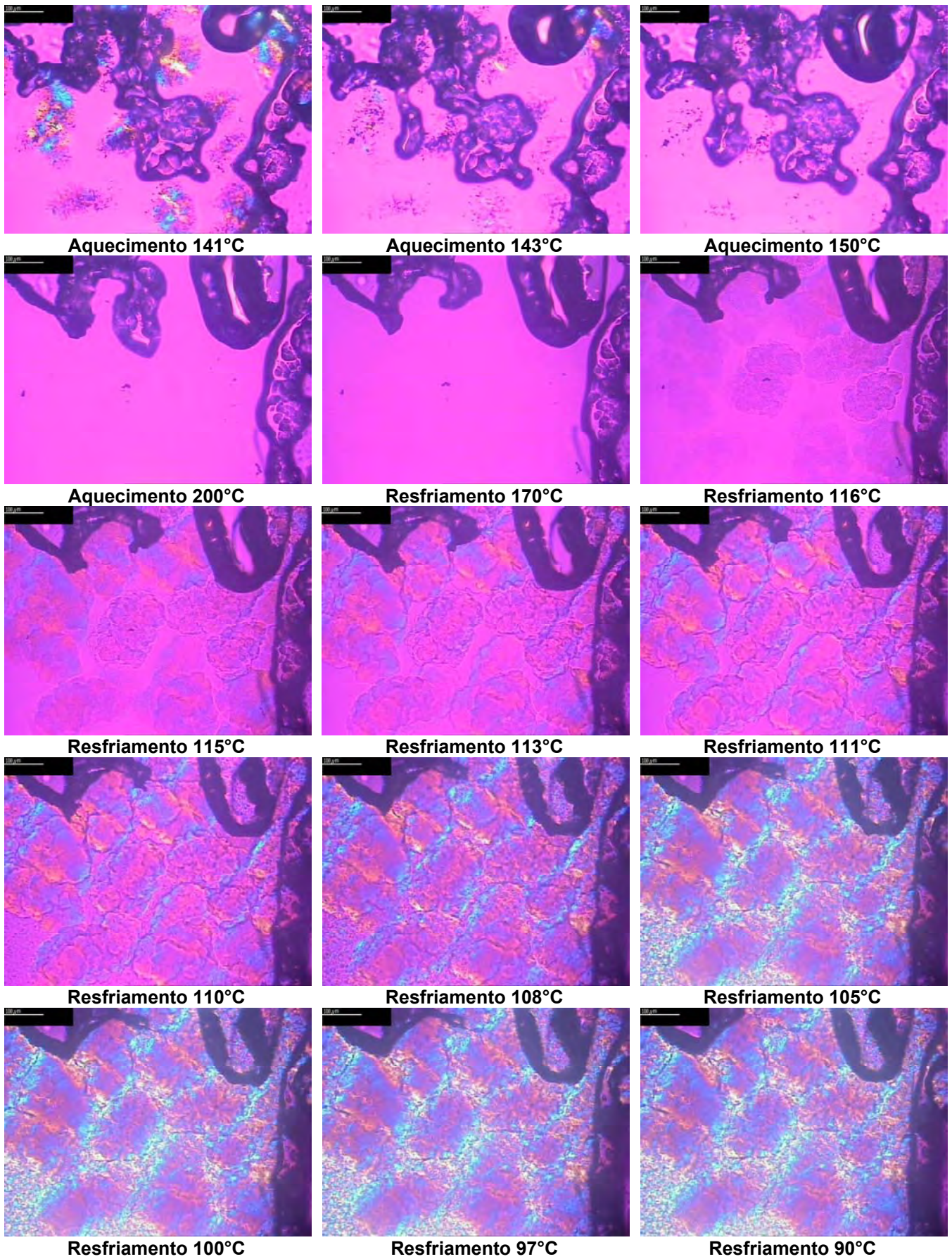
Aquecimento 137°C



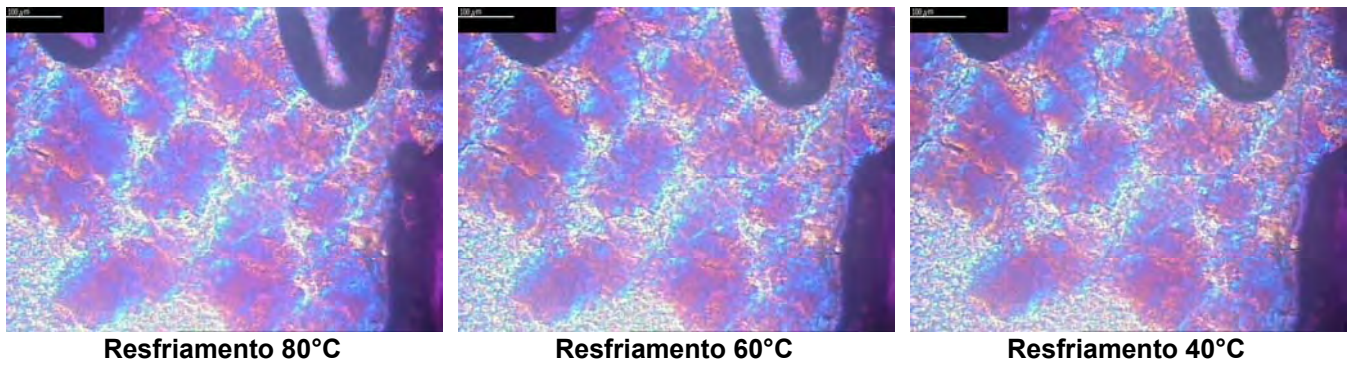
Aquecimento 138°C



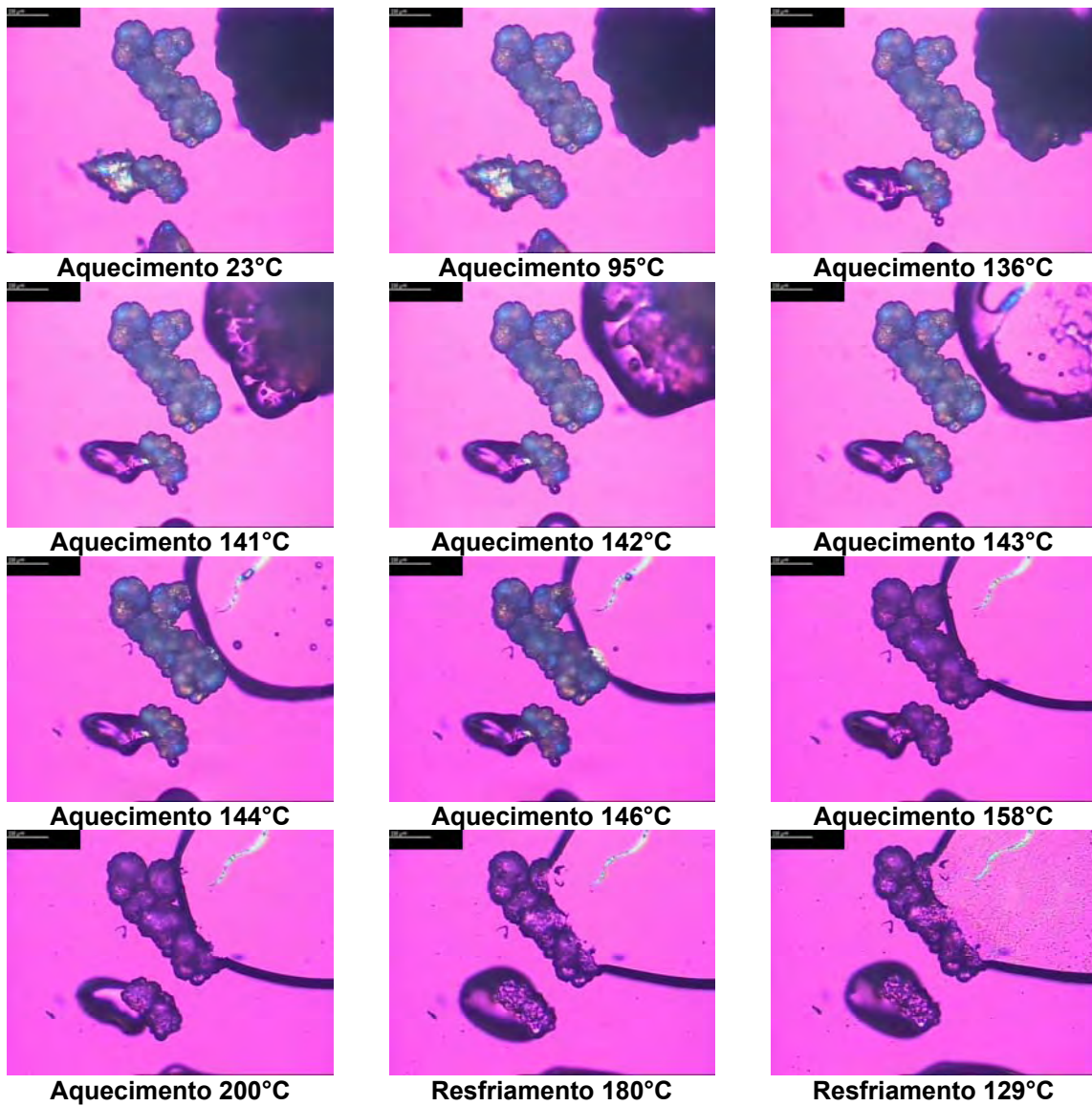
Aquecimento 139°C

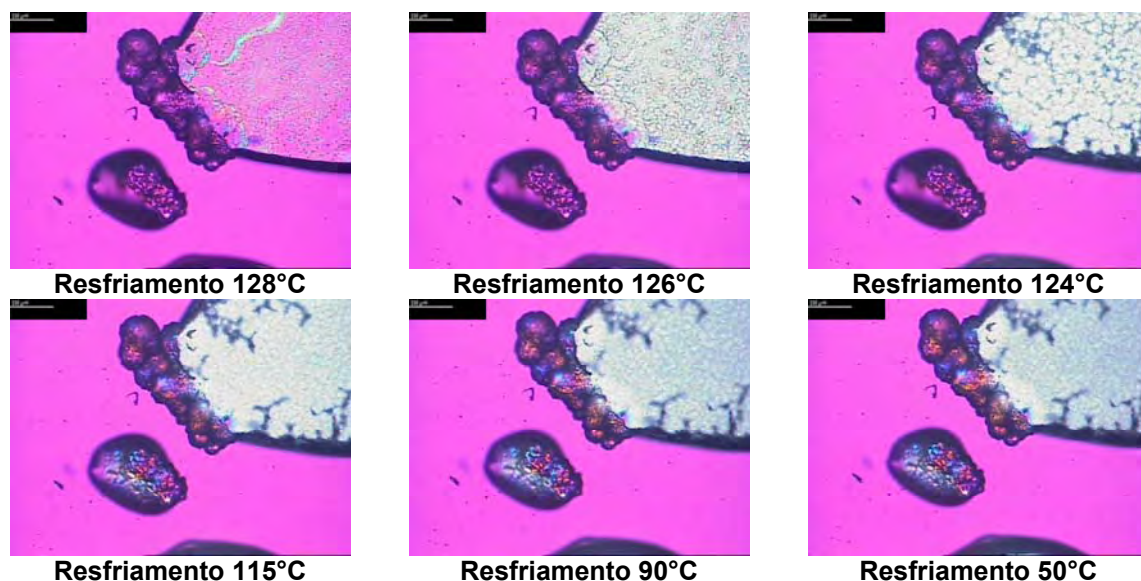






**Figura 4.13:** Microscopia da sinterização da blenda MU100 manual. A régua representa 100μm.





**Figura 4.14:** Microscopia da sinterização da blenda MU10P manual. A régua representa 100 $\mu$ m.

Observou-se que no caso da adição de óleo mineral ou cera, embora sem as blendas terem sido extrusadas anteriormente, houve uma significativa mudança no comportamento da segregação de fases. Houve uma distribuição mais homogênea da fase dispersa, indicando que estes auxiliares de processamento, provavelmente, terão melhor desempenho no auxílio a uma maior interação do PELMD e PEUAPM quando estas blendas forem extrusadas. Contudo, para o caso do PEMBPM quando é feita a análise do comportamento térmico das blendas, observou-se que houve segregação de fases.

Na cristalização da blenda MU10, notou-se que as partículas de PEUAPM segregaram-se do PELMD, já que não havia auxiliar de processamento adicionado. Quando foi acrescentado óleo mineral ou cera, como terceiro componente, observou-se que ocorreu uma dispersão intersticial do PELMD entre as partículas de PEUAPM, indicando que houve uma maior interação entre os dois PEs. Essa dispersão de pequenos aglomerados cristalinos de PELMD entre as partículas de PEUAPM pode ser observada nitidamente nas fotos de resfriamento da blenda MU10O, a partir da temperatura de 105°C até a temperatura final de resfriamento de 40°C. No caso da blenda MU10C observou-se o mesmo comportamento ao se fazer a análise das fotos de resfriamento a partir da temperatura de 111°C. No caso do PEMBPM, houve segregação das fases, embora tenha ocorrido uma certa interação interfacial das partículas.

### 4.2.3 Comportamento Térmico

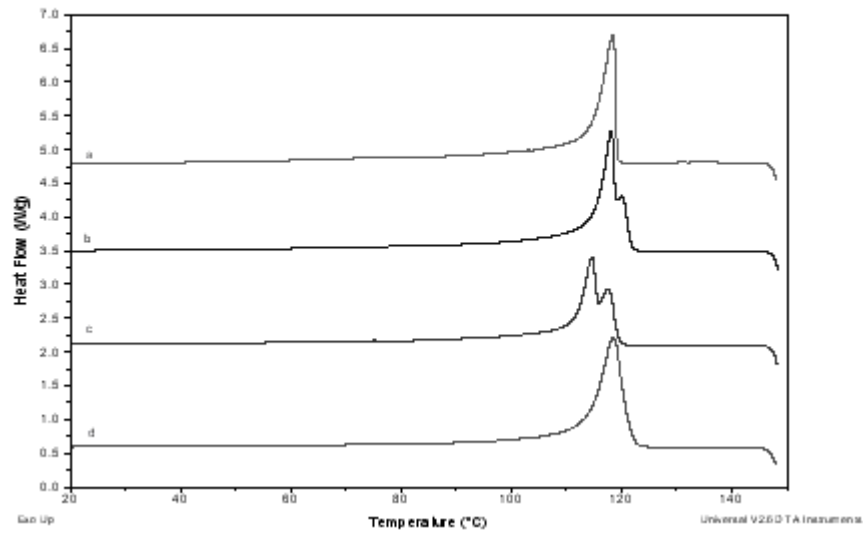
A fim de verificar a separação de fases já constatada na microscopia ótica, foram feitas análises de DSC, objetivando identificar as temperaturas de fusão e cristalização, variação entálpica, bem como determinar o grau de cristalinidade das amostras

investigadas. A seguir, na Tabela 4.3 são mostrados os valores encontrados para as amostras preparadas por mistura manual, bem como do PELMD e PEUAPM puros.

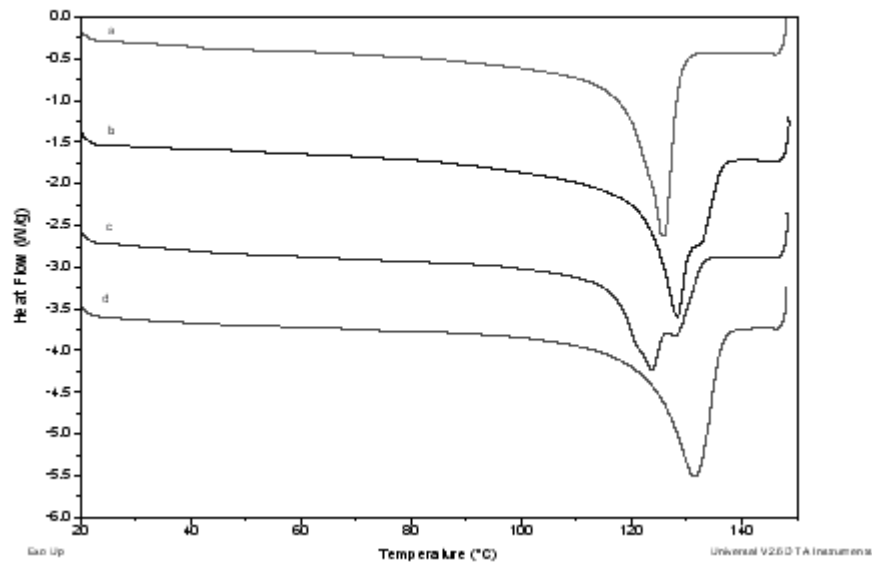
**Tabela 4.3:** Dados de DSC para amostras preparadas por mistura manual.

Propriedade	M puro	MU - 50/50 (mistura manual)	MUO - 40/40/20 (mistura manual)	U puro
$T_c$ (°C)	118	118	115	118
			118	
$T_{m1}$ (°C)	126	129	124	131
		133	128	
$T_{m2}$ (°C)	128	128	124	133
		131	129	
$\Delta H_c$ (J.g <sup>-1</sup> )	149	135	101	152
		18	27	
$\Delta H_1$ (J.g <sup>-1</sup> )	143	160	102	147
			25	
$\Delta H_2$ (J.g <sup>-1</sup> )	158	141	111	160
		20	28	
$\% X_1$	50	56	44	51
$\% X_2$	55	56	49	56

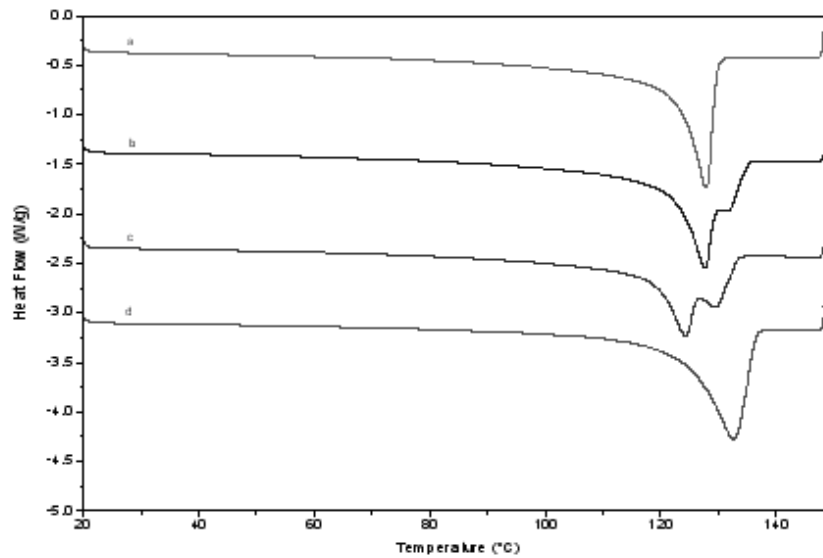
Observou-se que para as blendas de PELMD e PEUAPM sem auxiliares de processamento aparecem picos duplos (um pico e um ombro) nos espectros de DSC apresentados na Figura 4.15, Figura 4.16 e Figura 4.17. Os valores de  $T_m$  e  $T_c$  que aparecem na tabela acima correspondem aos valores de mínimo e máximo do pico e do ombro. Este resultado confirma as observações da microscopia ótica, indicando a existência de segregação de fases entre o PELMD e o PEUAPM, mesmo quando foi adicionado o auxiliar de processamento às resinas, sem prévia extrusão das blendas.



**Figura 4.15:** Termograma de cristalização: a) M puro, b) MU – 50/50, c) MUO – 40/40/20 e (d) U puro.



**Figura 4.16:** Termograma da 1ª fusão: a) M puro, b) MU – 50/50, c) MUO – 40/40/20 e d) U puro.



**Figura 4.17:** Termograma da 2ª fusão: a) M puro, b) MU – 50/50, c) MUO – 40/40/20 e d) U puro.

#### 4.2.4 Determinação dos Perfis de Temperatura para Rotomoldagem

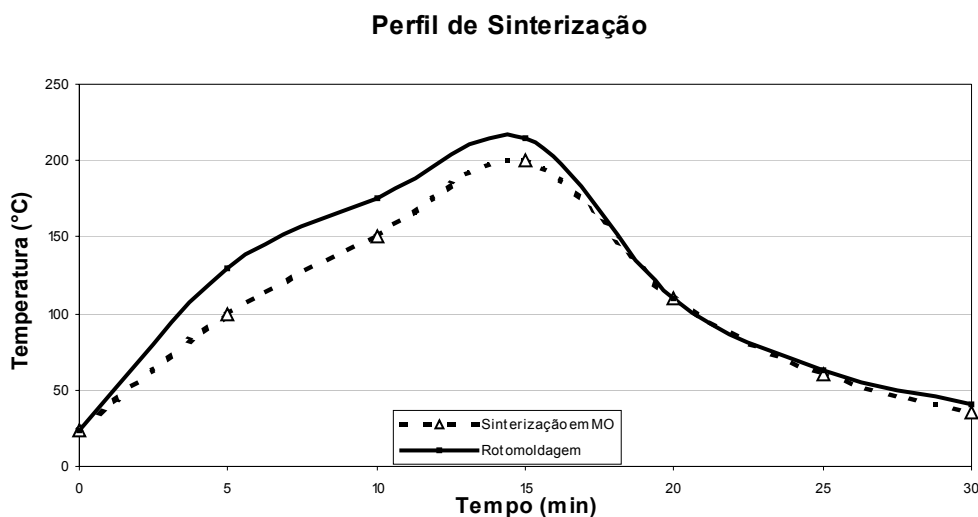
Durante a rotomoldagem não é possível visualizar e acompanhar a dinâmica de fusão, escoamento e cristalização das partículas poliméricas no interior do molde. Sendo assim, com base na sinterização das partículas, feita por microscopia ótica, foi possível determinar o melhor perfil de temperaturas e adaptá-lo ao processo de rotomoldagem, determinando as condições de processamento do material. Além disso, foi possível a otimização das condições de rotomoldagem, visando à obtenção de peças com menor número de bolhas e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas. No trabalho de Vlachopoulos et al. [50] foi feito um estudo similar a este, em que a sinterização das partículas por microscopia ótica simulou o processo de rotomoldagem, utilizando perfis de temperaturas semelhantes nos dois processos.

A Tabela 4.4 e Figura 4.18 apresentam os perfis de temperatura adotados para a sinterização por microscopia ótica e rotomoldagem das blendas de PELMD e PEUAPM.

**Tabela 4.4:** Perfil de temperaturas da sinterização e rotomoldagem do pó.

Tempo (min)	Temperatura (°C)	
	Microscopia Ótica	Rotomoldagem
---		
0	23	23
5	100	130
10	150	175
15	200	215
20	110	110
25	60	63
30	35	41

Nos experimentos, foram acompanhados os processamentos de rotomoldagem das peças, medindo-se a temperatura da superfície externa do molde e do forno a cada 02 (dois) minutos de processamento, a fim de obterem-se os perfis de temperatura. Não foi possível fazer as medições de temperatura do ar interno do molde.

**Figura 4.18:** Perfil de temperatura da sinterização em microscopia ótica e do processo de rotomoldagem.

#### 4.2.5 Análise dos Resultados

Os resultados preliminares discutidos nas seções anteriores foram de suma importância para a viabilidade do processamento das blendas de PELMD e PEUAPM pelos métodos tradicionais. Existe no meio industrial a opinião de que as blendas de PEUAPM não são processáveis em equipamentos usuais, devido ao alto peso molar deste. No entanto, observou-se que as blendas apresentaram comportamento similar a um compósito, onde as partículas de PEUAPM atuaram como uma carga dispersa na matriz de PELMD. Não foram observados quaisquer danos aos equipamentos utilizados na preparação das amostras.

## 4.3 Blendas

Para as blendas obtidas em extrusoras de rosca simples e dupla foram feitos estudos de sinterização por microscopia ótica e análises de reologia, de propriedades mecânicas, de espectroscopia de infravermelho e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos são discutidos nas seções seguintes.

### 4.3.1 Análise do Índice de Fluidez (IF)

As análises de IF feitas nas amostras de polietileno de média densidade linear processado em extrusora de rosca simples (Ms) e polietileno de média densidade linear processado em extrusora de rosca dupla (Md) resultaram nos valores de  $4,0 \text{ dg.min}^{-1}$  para ambos os casos, permanecendo com o mesmo valor do PELMD inicial. Os demais resultados experimentais estão apresentados na Tabela 4.5. É possível observar que os valores de IF para as blendas contendo 1% em massa de PEUAPM variaram de 3,8 a  $3,9 \text{ dg.min}^{-1}$  ( $190^\circ\text{C}/2,160\text{kg}$ ), indicando que a influência dessa proporção de PEUAPM não baixou muito o IF em relação ao IF do PELMD puro. Para o caso da adição de 10% em massa de PEUAPM foram encontrados valores de IF na faixa de 2,5 a  $2,7 \text{ dg.min}^{-1}$ , evidenciando que houve a diminuição de escoamento das blendas devido ao acréscimo de um polímero de maior massa molar e, portanto, de escoamento mais difícil. O auxiliar de processamento modificou muito pouco o IF das blendas, comparando-as com aquelas contendo apenas PELMD e PEUAPM.

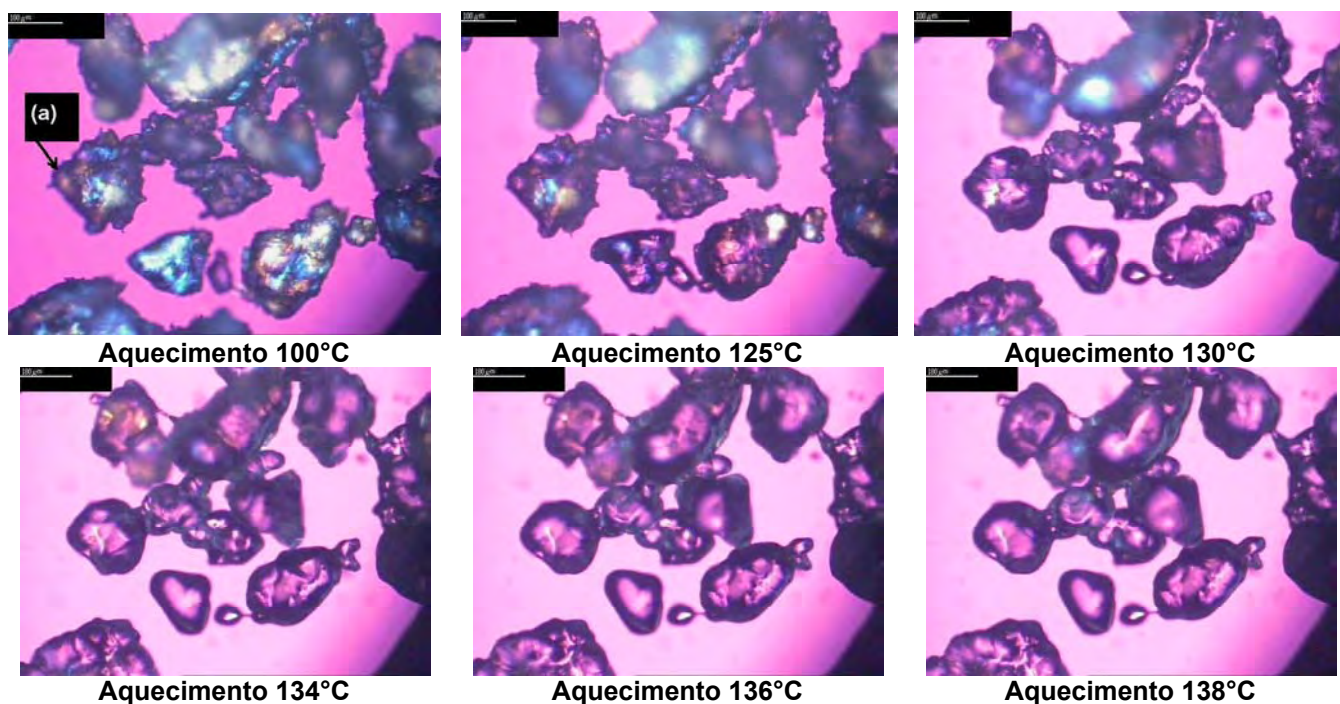
**Tabela 4.5:** Índice de fluidez das blendas de PELMD e PEUAPM.

Amostra	IF [ $\text{dg.min}^{-1}$ ] – ASTM D1238 ( $190^\circ\text{C}/2,160\text{kg}$ )
MU01s	$3,89 \pm 0,01$
MU10s	$2,50 \pm 0,02$
Ms	$4,00 \pm 0,01$
Md	$4,01 \pm 0,02$
MU01d	$3,79 \pm 0,01$
MU01Cd	$3,90 \pm 0,01$
MU01Od	$3,91 \pm 0,02$
MU01Pd	$3,81 \pm 0,02$
MU10d	$2,48 \pm 0,02$
MU10Cd	$2,70 \pm 0,02$
MU10Od	$2,62 \pm 0,03$
MU10Pd	$2,52 \pm 0,03$

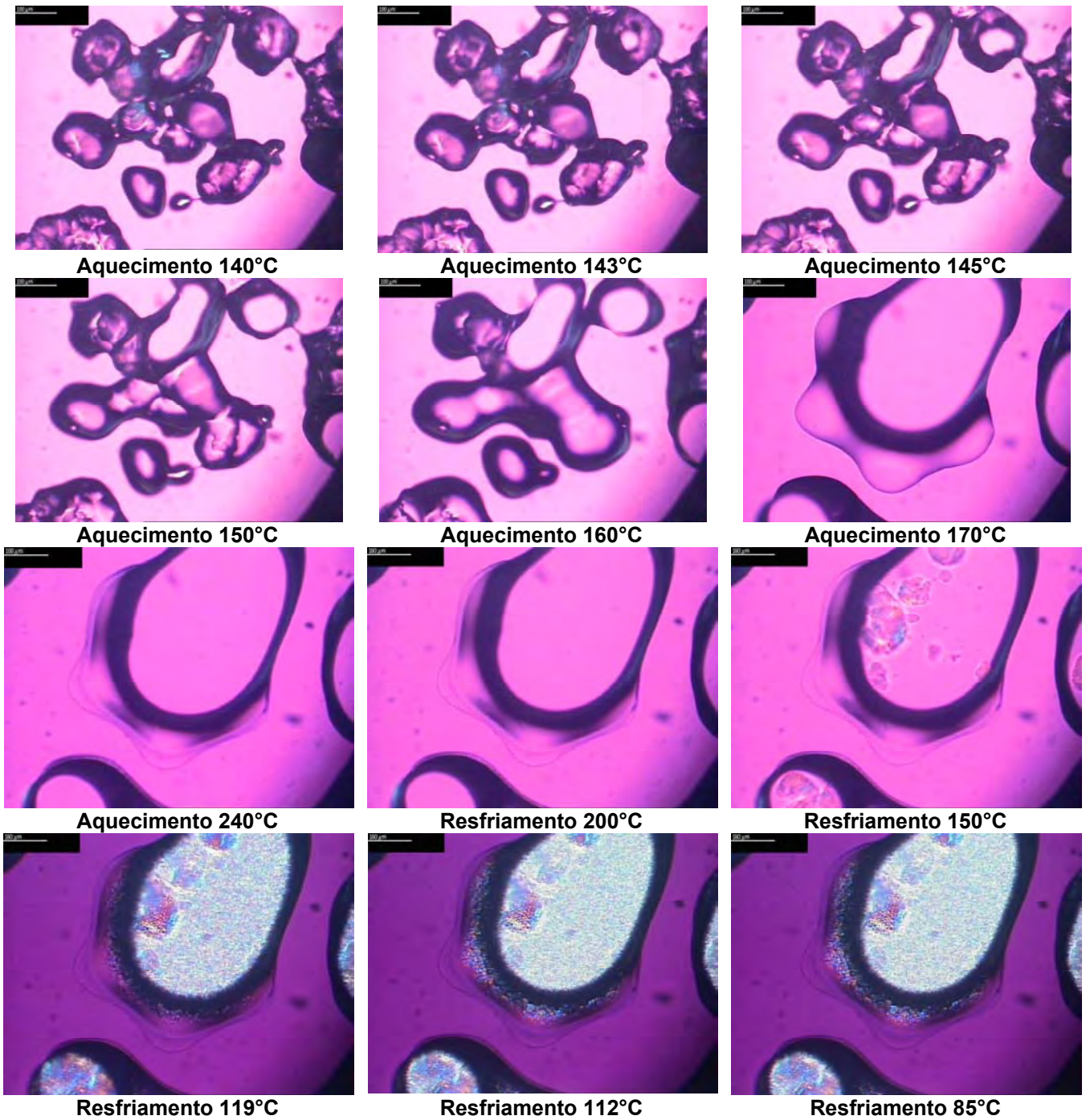
### 4.3.2 Estudo da Sinterização por Microscopia Ótica

Foram analisadas as blendas produzidas em extrusora de rosca simples e rosca dupla, contendo 10% em massa de PEUAPM e 10% em massa do aditivo sobre o valor de PEUAPM adicionado. As análises de microscopia com aquecimento foram feitas nas

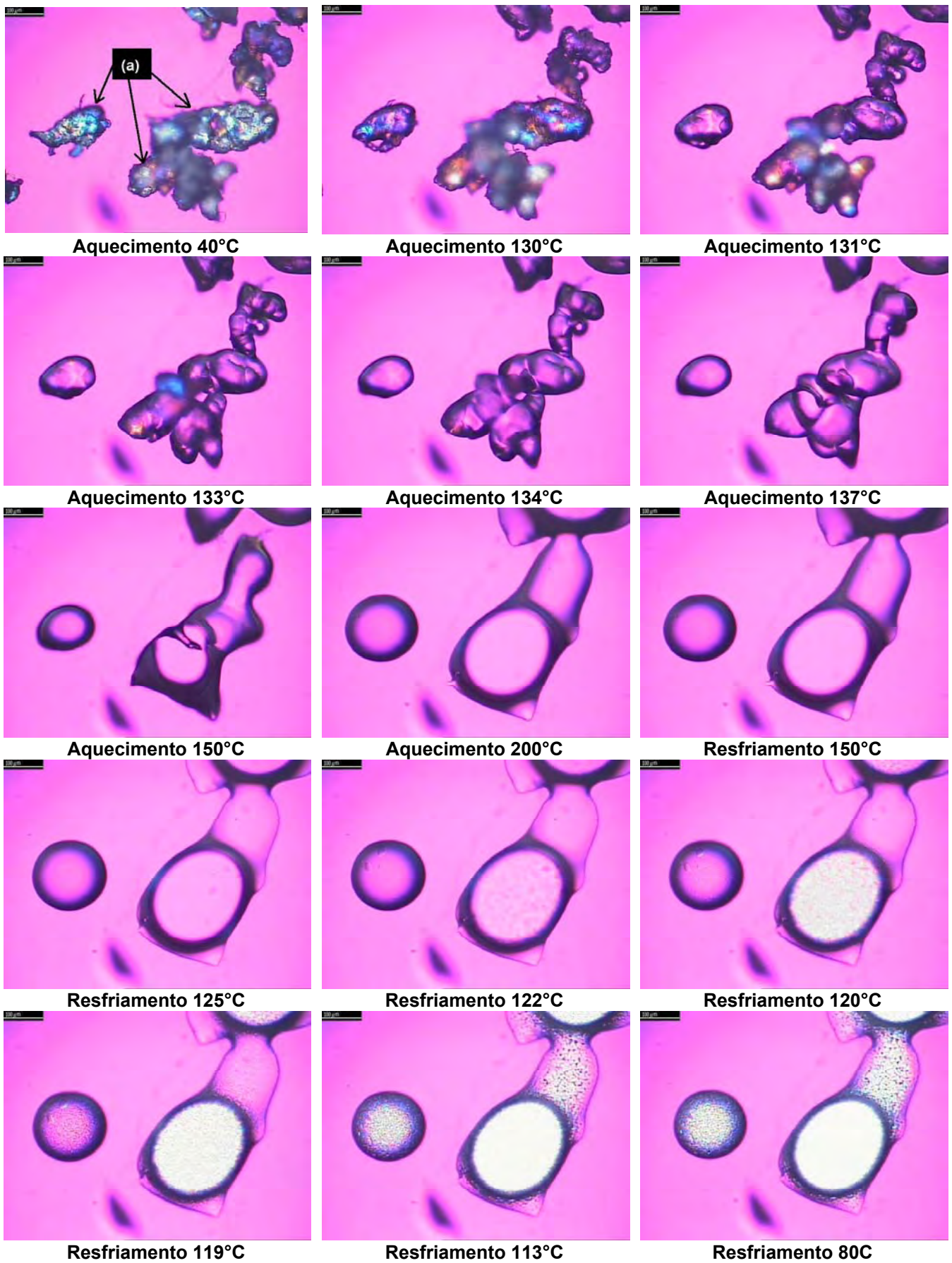
seguintes amostras: MU10s, MU10d, MU10Cd, MU10Od, MU10Pd, apresentadas na Figura 4.19 - 4.23, respectivamente. A indicação (a), existente na primeira imagem de cada seqüência de fotos, representa as partículas micronizadas após a extrusão em rosca simples ou dupla, dependendo da amostra analisada. A partir destas figuras foi possível observar que: a) as partículas, ao serem aquecidas, foram capazes de coalescer e fundir, formando uma massa fundida contínua para todos os casos, seja quando a preparação das blendas ocorreu em extrusora de rosca simples ou de rosca dupla; b) ocorreu a segregação de agregados cristalinos com o resfriamento das amostras e c) a luminosidade final das amostras, após aquecimento/resfriamento, aumentou em decorrência, possivelmente, da mudança da morfologia cristalina ou da variação de espessura da amostra cristalizada. A segregação de agregados cristalinos foi observada a partir da temperatura de 150°C, no resfriamento da amostra de MU10s, a partir de 122°C na amostra MU10Cd, por exemplo. Observou-se, após o resfriamento, um aumento na luminosidade final das amostras (surgimento de regiões esbranquiçadas), devido à diminuição da defasagem dos raios luminosos que chegam até estas, em decorrência da menor espessura dos aglomerados cristalinos nessas regiões esbranquiçadas. Portanto, a cor branca é característica de aglomerados cristalinos menores e, provavelmente, nessas regiões se tem grande concentração de PELMD, enquanto que nas demais houve uma maior concentração de PEUAPM.



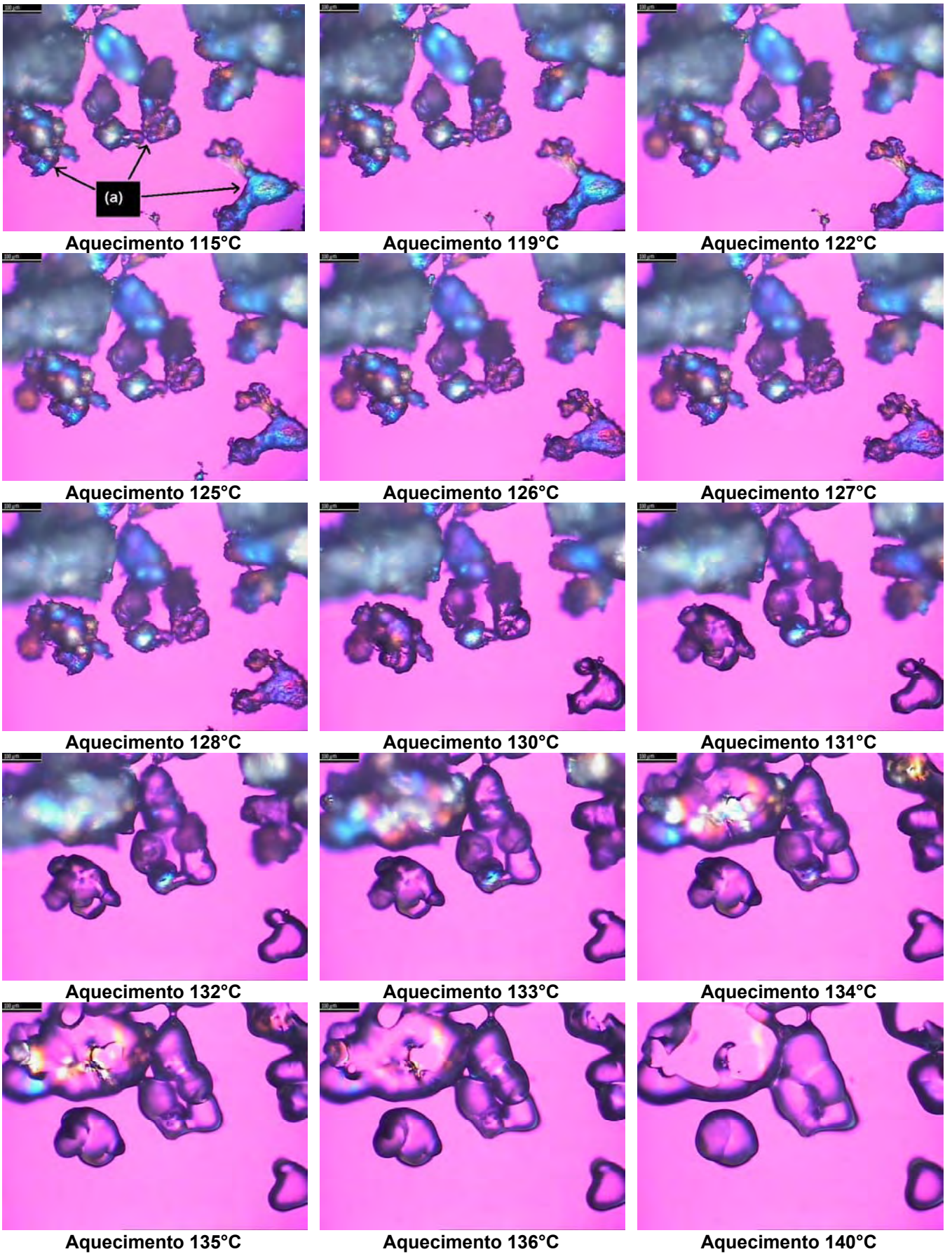


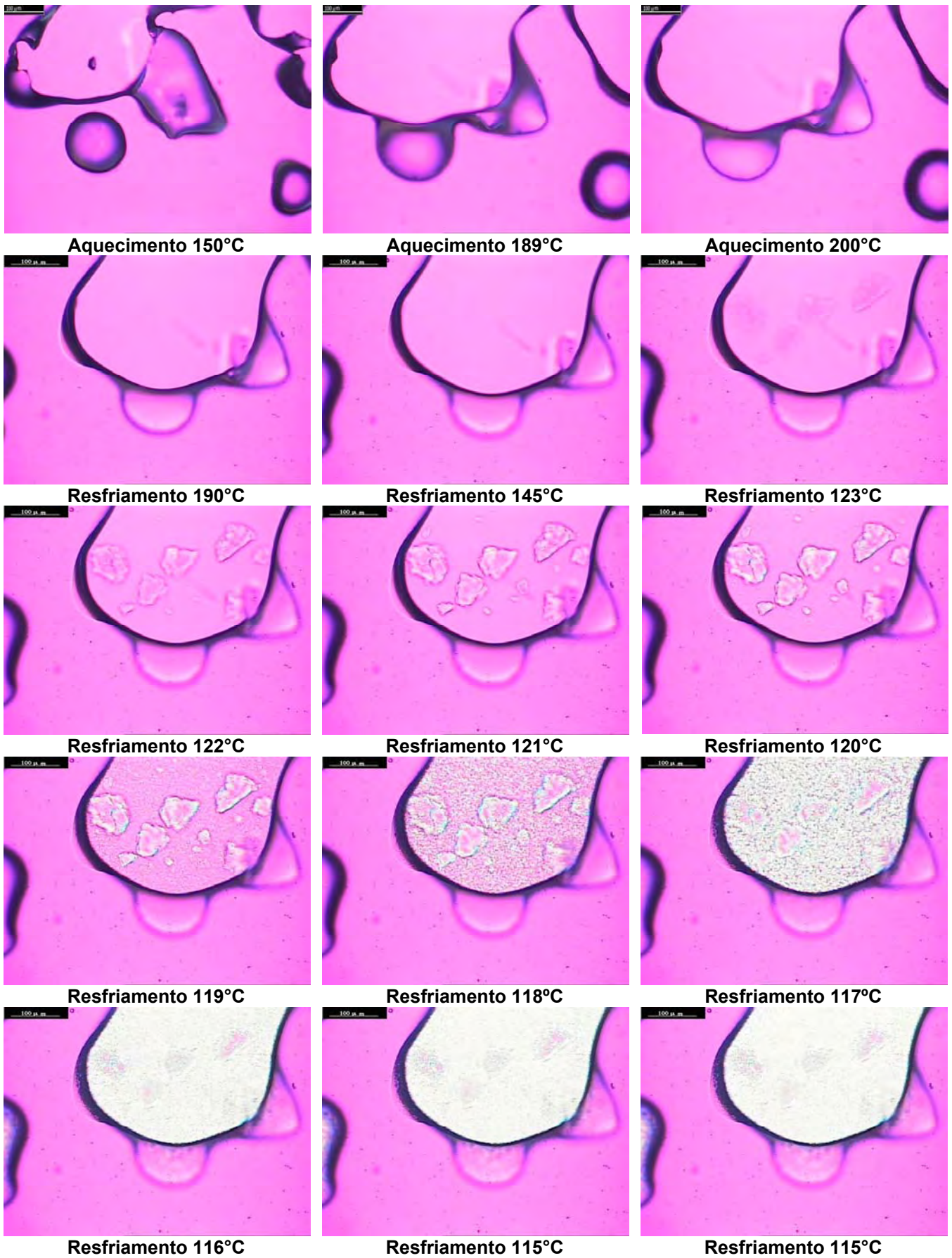


**Figura 4.19:** Microscopia da blenda MU10s. A régua representa 100µm.



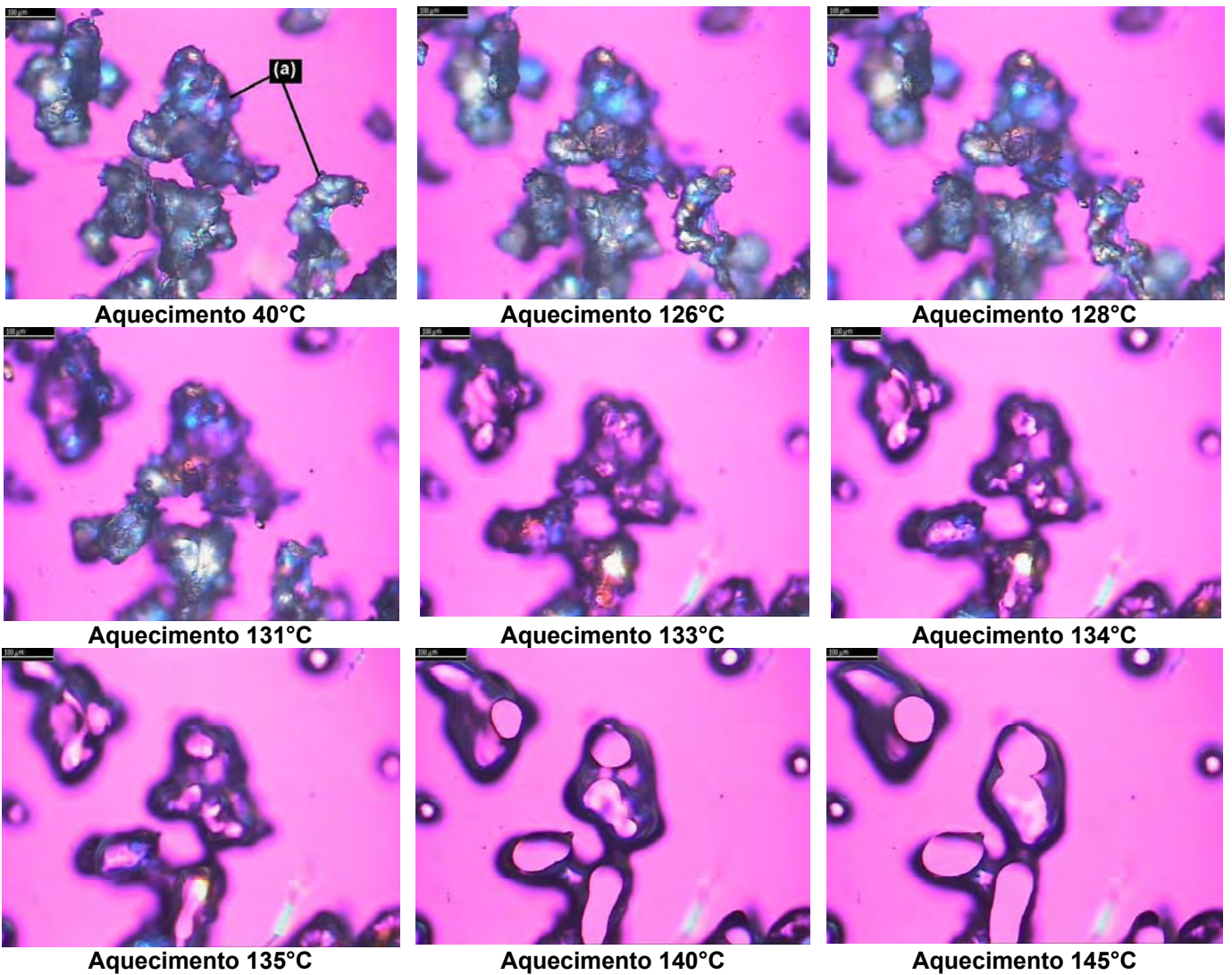
**Figura 4.20:** Microscopia da blenda MU10d. A régua representa 100µm.

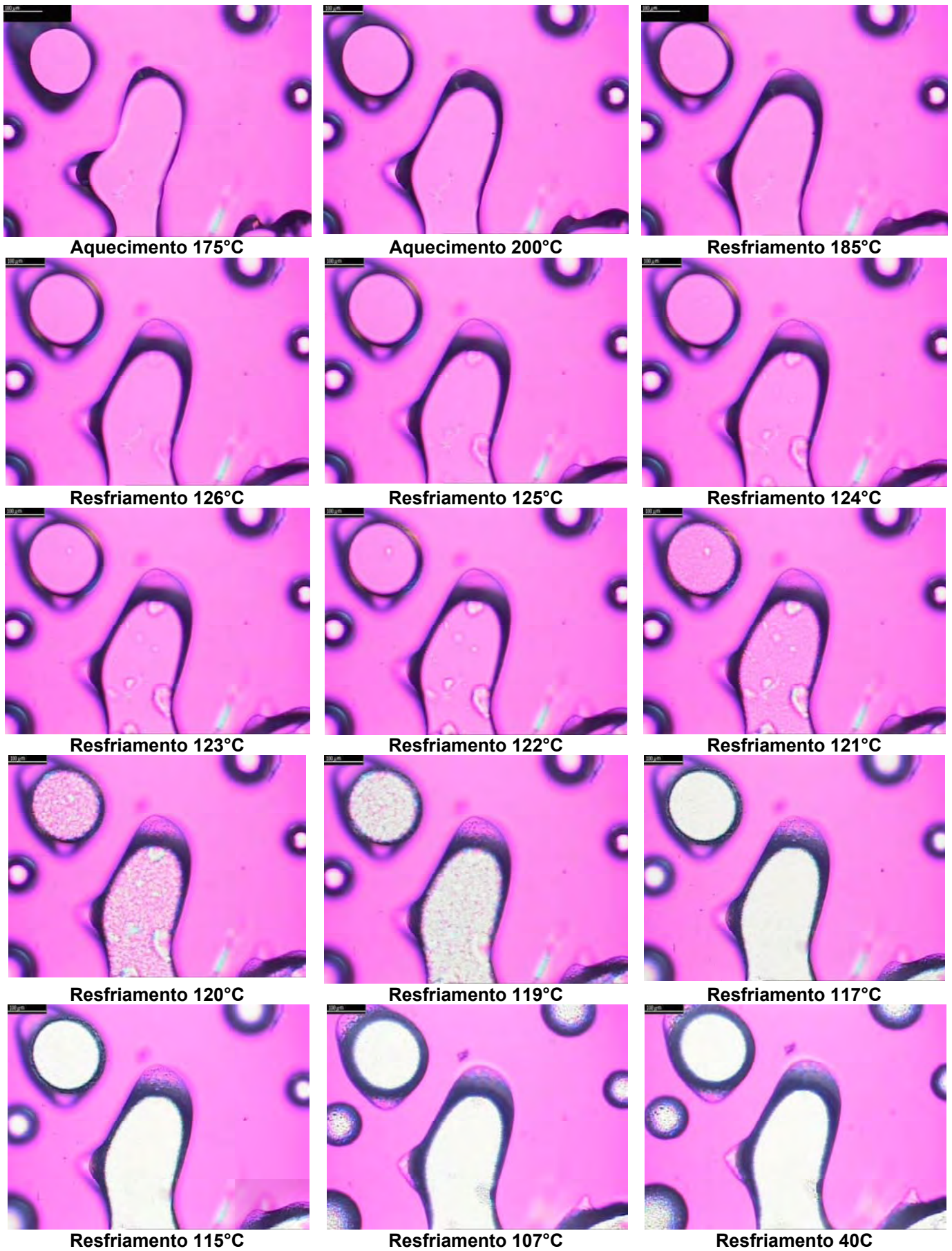




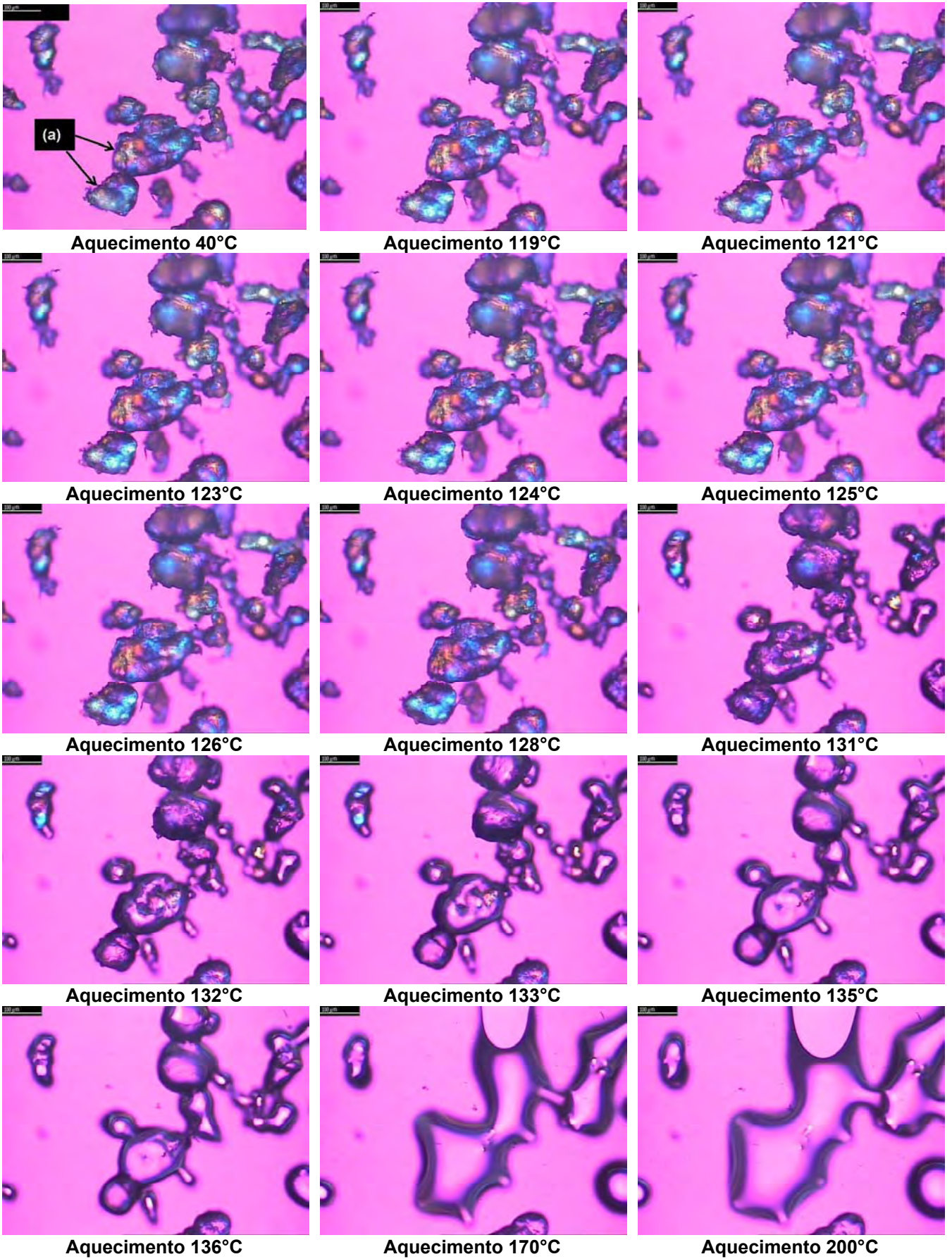


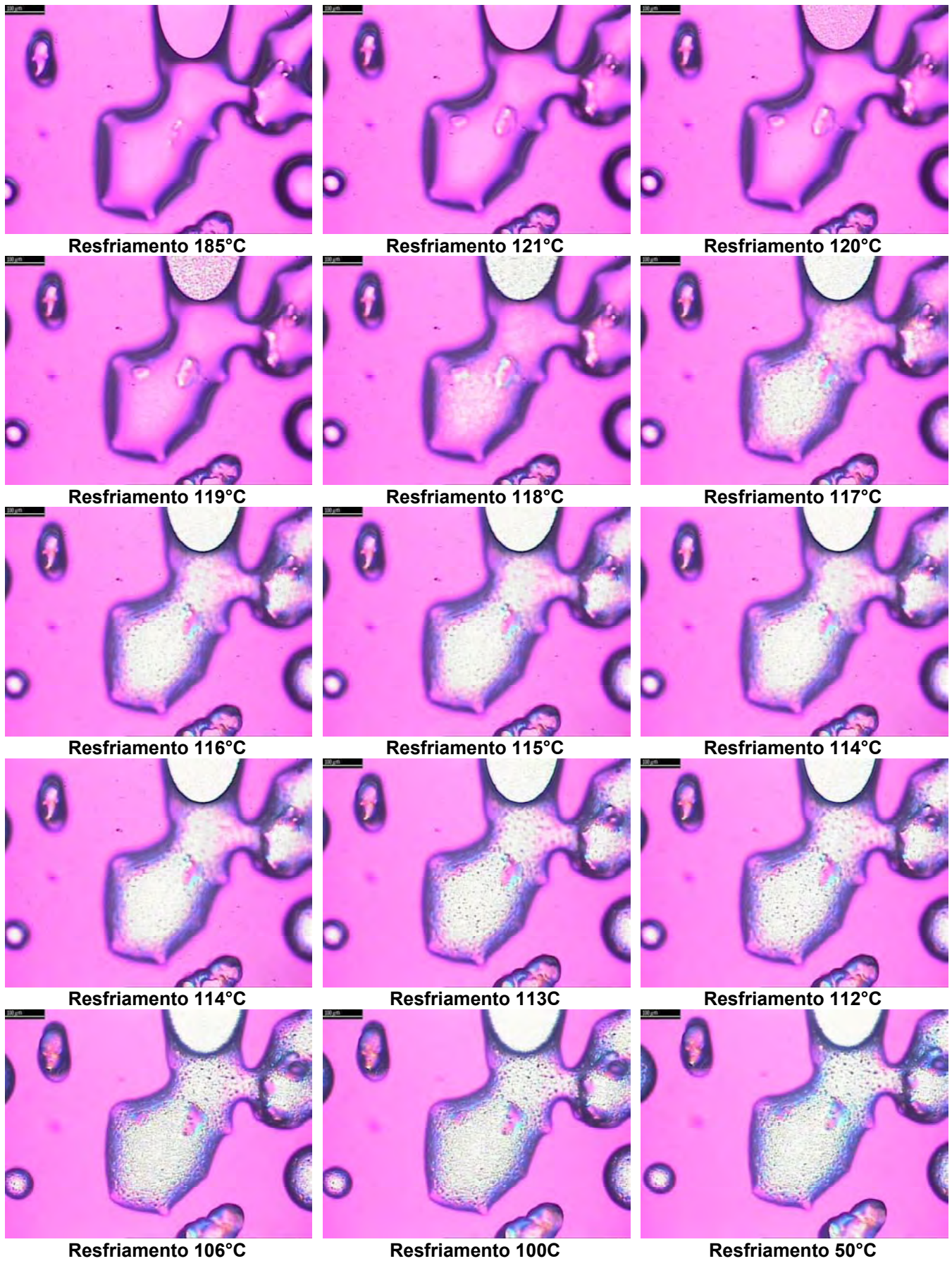
**Figura 4.21:** Microscopia da blenda MU10Cd. A régua representa 100μm.





**Figura 4.22:** Microscopia da blenda MU10Od. A régua representa 100µm.





**Figura 4.23:** Microscopia da blenda MU10Pd. A régua representa 100 $\mu$ m.



### 4.3.3 Comportamento Mecânico das Blendas

Foram feitas análises de resistência à tração, flexão e impacto de pêndulo (Izod) nas diferentes blendas, objetivando a caracterização das propriedades mecânicas destas após o processamento. Foram utilizados os processos de injeção, compressão e rotomoldagem para a produção dos corpos-de-prova (CPs). Todos os CPs apresentavam as mesmas dimensões, de acordo com as normas da ASTM.

#### 4.3.3.1 Tração

As Tabela 4.6, Tabela 4.7 e Tabela 4.8 mostra as propriedades de resistência à tração dos CPs moldados por compressão, rotomoldados e injetados em relação aos de PELMD puro. Observou-se que os parâmetros analisados neste teste apresentaram valores similares (de mesma ordem de grandeza) para todas as amostras analisadas, embora no processo de injeção, o tempo de resfriamento seja bem menor, o que acarreta em menor cristalinidade da amostra, do que nos processos de rotomoldagem e moldagem por compressão. Então, constatou-se que com o teste de resistência à tração não foi sensível o suficiente para identificar pequenas mudanças que possam ter ocorrido nas blendas.

**Tabela 4.6:** Tração de corpos-de-prova moldados por compressão.

Amostra	Along. Escoam. (%)	Along. Rupt. (%)	T. Escoam. (MPa)	T. Rupt. (MPa)	Módulo Secante 1% (MPa)
MU01s	11 ± 0,6	>1000	18 ± 0,1	19 ± 0,5	1630 ± 65
MU10s	12 ± 0,9	>1000	18 ± 0,1	19 ± 0,3	1500 ± 100
Ms	13 ± 0,7	>1000	18 ± 0,2	20 ± 0,4	1530 ± 58
Md	9 ± 0,6	>1000	20 ± 0,3	19 ± 0,3	1880 ± 43
MU01d	9 ± 0,4	>1000	20 ± 0,1	17 ± 1,8	1860 ± 43
MU10d	11 ± 0,8	>1000	20 ± 0,3	19 ± 0,4	1700 ± 70
MU01Cd	12 ± 0,7	>1000	20 ± 0,6	20 ± 0,6	1640 ± 108
MU10Cd	11 ± 1,3	>1000	20 ± 0,2	16 ± 1,2	1720 ± 157
MU01Od	11 ± 1,4	>1000	19 ± 0,2	20 ± 0,3	1670 ± 121
MU10Od	13 ± 0,5	>1000	19 ± 0,2	20 ± 0,5	1520 ± 104
MU01Pd	11 ± 0,8	>1000	20 ± 0,2	19 ± 1,6	1670 ± 94
MU10Pd	9 ± 0,5	>1000	20 ± 0,8	18 ± 2,2	1830 ± 117

**Tabela 4.7:** Tração de corpos-de-prova rotomoldados.

<b>Amostra</b>	<b>Along. Escoam. (%)</b>	<b>Along. Rupt. (%)</b>	<b>T. Escoam. (MPa)</b>	<b>T. Rupt. (MPa)</b>	<b>Módulo Secante 1% (MPa)</b>
MU01s	12 ± 3,2	750 ± 99	19 ± 2,4	11 ± 5,3	1670 ± 100
MU10s	13 ± 3,1	490 ± 110	19 ± 1,9	14 ± 6,0	1570 ± 110
Ms	12 ± 1,3	590 ± 180	16 ± 4,2	9 ± 4,2	1660 ± 170
Md	12 ± 4,4	660 ± 150	19 ± 4,2	12 ± 7,3	1570 ± 140
MU01d	11 ± 5,1	460 ± 196	19 ± 5,3	11 ± 6,0	1590 ± 195
MU10d	12 ± 2,8	520 ± 98	19 ± 3,8	11 ± 4,1	1680 ± 95
MU01Cd	12 ± 4,3	380 ± 120	19 ± 2,1	10 ± 3,9	1570 ± 110
MU10Cd	11 ± 2,3	290 ± 114	19 ± 3,9	--	1600 ± 100
MU01Od	11 ± 1,8	460 ± 139	19 ± 3,7	10 ± 5,0	1700 ± 138
MU10Od	13 ± 2,1	440 ± 98	18 ± 2,2	10 ± 3,9	1410 ± 90
MU01Pd	12 ± 2,7	620 ± 148	19 ± 4,6	09 ± 1,6	1580 ± 139
MU10Pd	12 ± 3,2	530 ± 151	18 ± 3,3	12 ± 2,2	1470 ± 150

**Tabela 4.8:** Tração de corpos-de-prova moldados por injeção.

<b>Amostra</b>	<b>Along. Escoam. (%)</b>	<b>Along. Rupt. (%)</b>	<b>T. Escoam. (MPa)</b>	<b>T. Rupt. (MPa)</b>	<b>Módulo Secante 1% (MPa)</b>
Md	19 ± 0,7	>1000	16 ± 0,1	12 ± 0,2	960 ± 46
MU01d	17 ± 0,5	>1000	17 ± 0,1	13 ± 0,5	1010 ± 68
MU10d	16 ± 0,7	>1000	17 ± 0,3	13 ± 0,3	980 ± 65
MU01Cd	16 ± 0,7	>1000	16 ± 0,2	14 ± 1,7	1000 ± 69
MU10Cd	16 ± 0,5	>1000	17 ± 0,1	14 ± 1,5	1030 ± 59
MU01Od	16 ± 0,3	>1000	17 ± 0,5	13 ± 0,6	1020 ± 73
MU10Od	19 ± 0,5	>1000	16 ± 0,5	14 ± 0,8	900 ± 51
MU01Pd	16 ± 1,0	>1000	17 ± 0,2	13 ± 1,3	1000 ± 100
MU10Pd	16 ± 0,3	>1000	17 ± 0,2	14 ± 1,2	1100 ± 53

### 4.3.3.2 Flexão

As medidas de flexão foram feitas apenas para os CPs rotomoldados, devido a problemas nos laboratórios que impediram a produção de peças pelos demais métodos de processamento. Foram feitas 10 repetições para cada amostra e calculada a média dos valores encontrados. Na Tabela 4.9 são apresentados os valores médios de módulo secante a 1% de deformação para as blenda de PELMD e PEUAPM, bem como para o PELMD puro. Os resultados encontrados apresentaram grande desvio entre as leituras para a mesma amostra, chegando a uma variação de aproximadamente 20%, como no caso da amostra MU01d, devido ao fato de que os CPs rotomoldados apresentavam

uma grande quantidade de bolhas. A comparação dos valores para as diferentes amostras mostrou que não houve diferenças significativas entre eles.

**Tabela 4.9:** Flexão de corpos-de-prova rotomoldados.

<b>Amostra</b>	<b>Módulo Secante 1% (MPa)</b>
MU01s	980 ± 160
MU10s	1020 ± 169
Md	1030 ± 190
MU01d	960 ± 180
MU10d	1040 ± 100
MU01Cd	1050 ± 103
MU10Cd	1080 ± 193
MU01Od	1040 ± 195
MU10Od	900 ± 110
MU01Pd	1060 ± 130
MU10Pd	980 ± 196

#### 4.3.3.3 Impacto

A Tabela 10 mostra que os resultados, para o caso dos *pellets* processados em extrusora de rosca dupla, com posterior micronização e processamento por rotomoldagem para a obtenção dos CPs, apresentaram grande desvio entre os resultados para a mesma amostra.. Esses desvios chegaram a uma variação de aproximadamente 33%, como no caso da amostra Md, devido ao fato de que os CPs rotomoldados apresentavam uma grande quantidade de bolhas. Foram feitas 10 repetições para cada amostra e calculado o valor médio da propriedade avaliada. A comparação dos valores para as diferentes amostras mostrou que não houve diferenças significativas entre eles.

Para as blendas produzidas em extrusora de rosca simples, obtendo os CPs por compressão, houve uma diminuição da resistência ao impacto de pêndulo (Izod) destas em relação ao PELMD puro, provavelmente pelo fato de que o PEUAPM atuou como uma heterogeneidade, centralizando tensões e, com isso, não promoveu a coesão do sistema, facilitando o início e a propagação de trincas na fratura.

Os resultados levam a algumas hipóteses: 1) maior tempo de resfriamento, do processo de rotomoldagem e moldagem por compressão, permitiu um nível mais alto de cristalização que se refletiu em maior cristalinidade e menor resistência ao impacto, o que justificaria a menor resistência ao impacto das peças obtidas por esses dois métodos com relação às obtidas pelo processo de injeção; 2) a ação de forças de cisalhamento elevadas, no caso dos CPs injetados, acentuou a segregação de fases, a qual seria mais crítica para as blendas com maior proporção de PEUAPM e; c) para os CPs rotomoldados, a diminuição da resistência ao impacto, também poderia estar associada á existência de bolhas. Porém o fato de que os valores encontrados, para os

CPs rotomoldados e moldados por compressão, não foram significativamente diferentes, indica que este último mecanismo não teria um influência tão relevante.

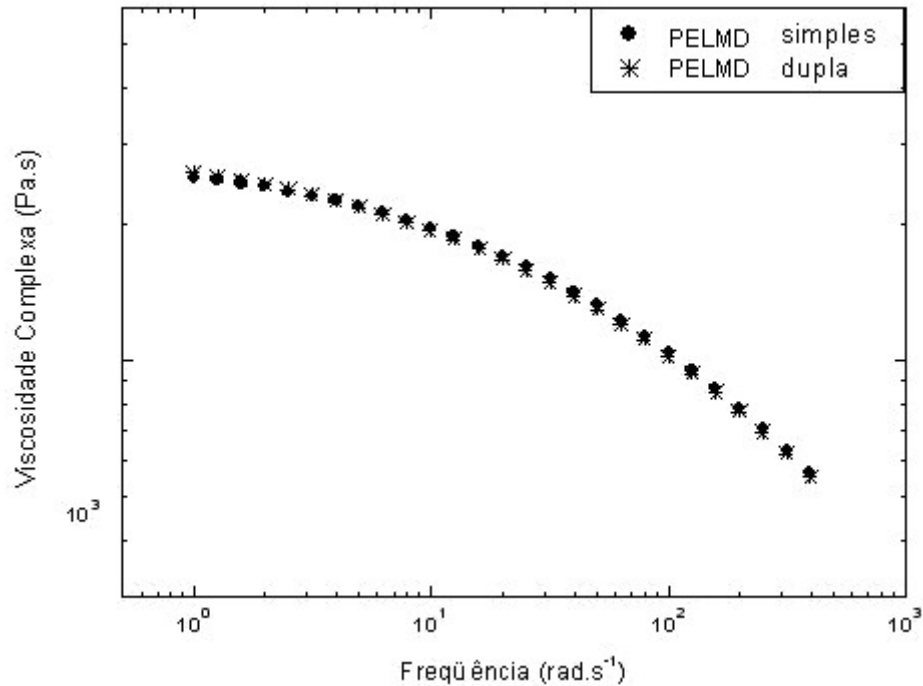
**Tabela 4.10:** Impacto de pêndulo (Izod) das blendas produzidas por diferentes processos.

Resistência ao Impacto de pêndulo (Izod) ( $\text{J.m}^{-1}$ )			
Amostra	CPs prensados	CPs rotomoldados	CPs injetados
MU01s	360 ± 10	---	---
MU10s	200 ± 13	---	---
Ms	470 ± 39	---	---
Md	140 ± 7,0	170 ± 56	560 ± 18
MU01d	150 ± 5,0	170 ± 40	500 ± 20
MU10d	150 ± 6,0	160 ± 15	240 ± 5,0
MU01Cd	230 ± 18	140 ± 13	520 ± 17
MU10Cd	180 ± 10	110 ± 13	200 ± 5,0
MU01Od	160 ± 5,0	150 ± 41	540 ± 23
MU10Od	190 ± 12	120 ± 16	250 ± 8,0
MU01Pd	100 ± 4,0	140 ± 23	520 ± 22
MU10Pd	150 ± 9,0	140 ± 19	240 ± 7,0

É importante observar que os CPs obtidos por compressão, cujas blendas foram preparadas em extrusora de rosca dupla apresentaram menor resistência ao impacto de pêndulo (Izod) do que aqueles em que as blendas foram produzidas em rosca simples. Para investigar este problema, foram feitas análises de reologia, infravermelho e MEV das blendas que serão discutidas nas seções seguintes.

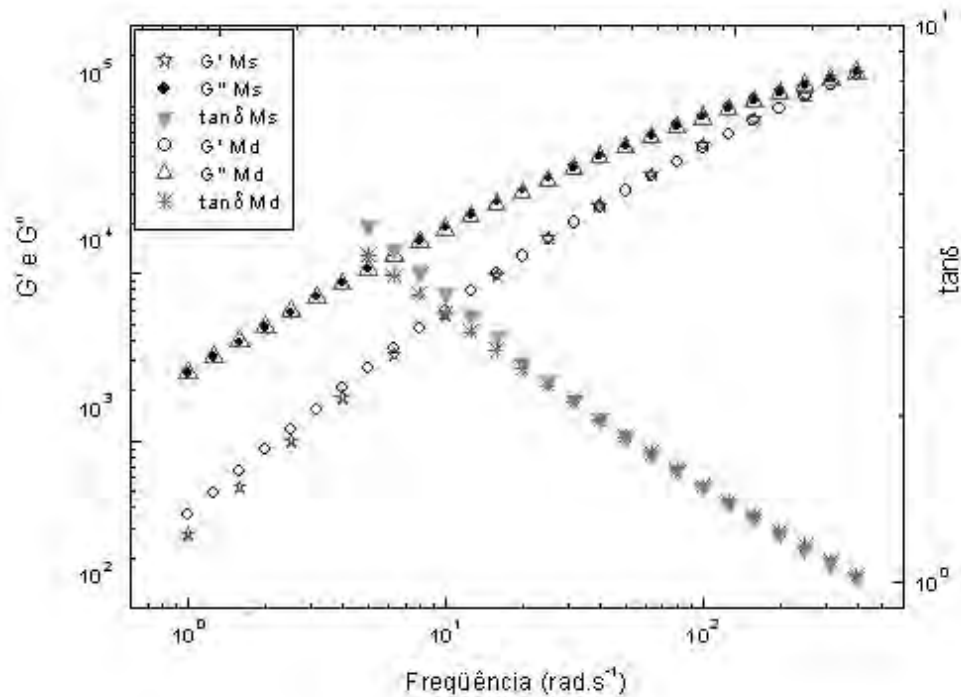
#### **4.3.4 Reometria Rotacional de Amostras de PELMD Processadas nas Extrusoras de Rosca Simples e Rosca Dupla**

Para estudar-se o comportamento reológico das blendas finais, foram feitas análises de reometria rotacional, utilizando uma temperatura constante de 175°C. A Figura 4.24 e Figura 4.25 mostram a variação de viscosidade complexa com a frequência para as amostras de PELMD extrusado em rosca simples (Ms) e em rosca dupla (Md),  $G'$ ,  $G''$  e  $\tan \delta$ .



**Figura 4.24:** Reometria rotacional para o Ms e Md.

Com a figura acima foi possível constatar que os valores de viscosidade complexa, tanto para o Ms quanto para o Md, apresentaram-se praticamente idênticos, embora cada amostra tenha sido submetida a um tipo diferenciado de processamento. Portanto, a análise de viscosidade complexa não foi conclusiva para observar se houve ou não uma possível degradação do material quando processado em extrusora de rosca dupla sob condições mais severas de processamento. Sendo assim, partiu-se para a análise do módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ), como apresentado na Figura 4.25.



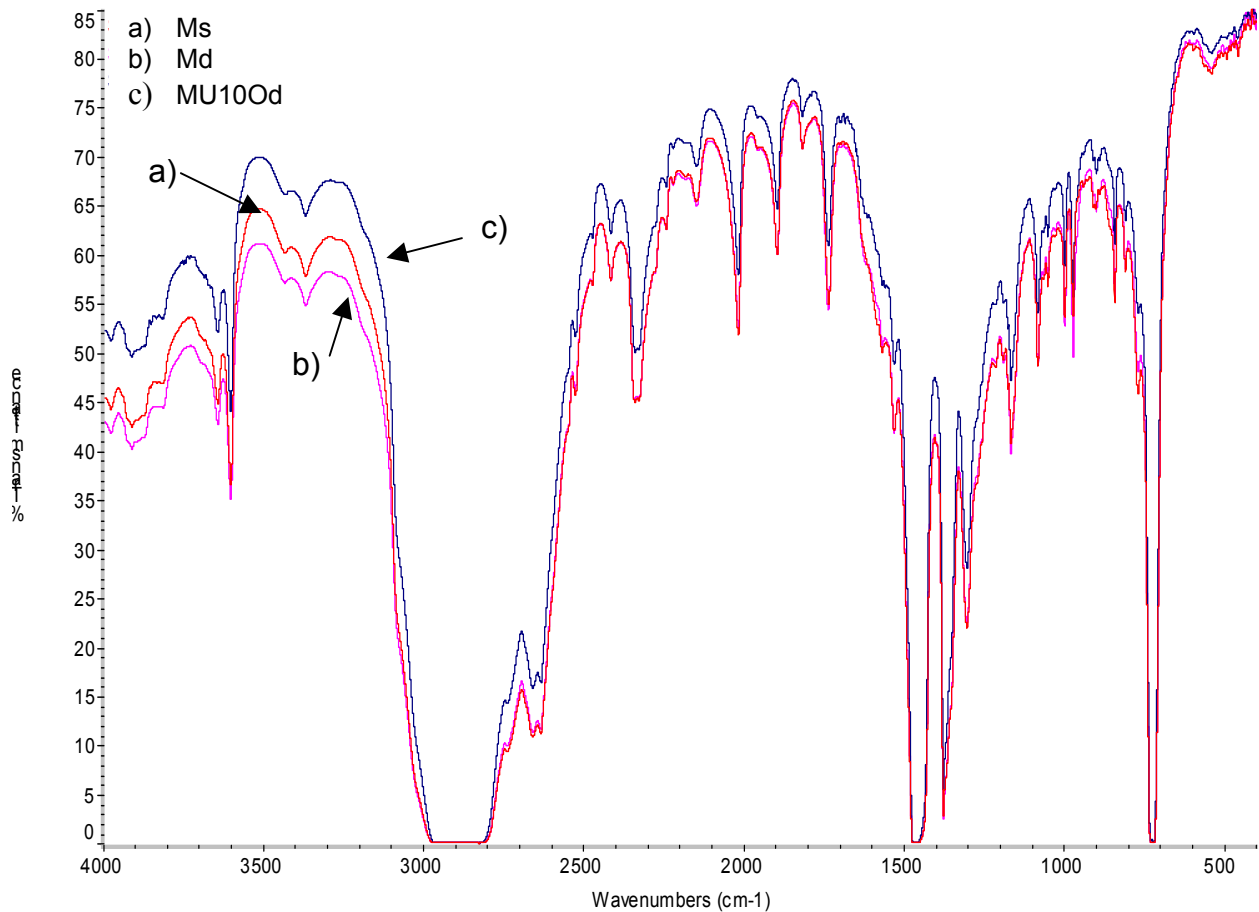
**Figura 4.25:** Reometria rotacional para análise de  $G'$ ,  $G''$  e  $\tan \delta$  para o Ms e Md.

Com base nos resultados experimentais para cada parâmetro analisado foi possível constatar que os valores do módulo de armazenamento ( $G'$ ) para a amostra de Md apresentaram um valor maior do que aqueles encontrados para a amostra de Ms, implicando maior contribuição da parcela elástica, o que proporcionalmente equivale a uma diminuição da contribuição viscosa, diminuindo a capacidade de dissipação de energia da amostra. Da mesma forma, o valor de  $\tan \delta$  para a amostra de Ms foi maior do que para o Md, pois o valor de  $G'$  da amostra de Ms é menor do que aquele encontrado para o Md. Esse fato é um indício de que houve degradação da amostra processada em extrusora de rosca dupla, o que explicaria os menores valores de resistência ao impacto IZOD encontrados para as amostras de rosca dupla quando comparadas às amostras produzidas em rosca simples. Por outro lado, os módulos de perda ( $G''$ ) apresentaram-se praticamente iguais para ambas as amostras.

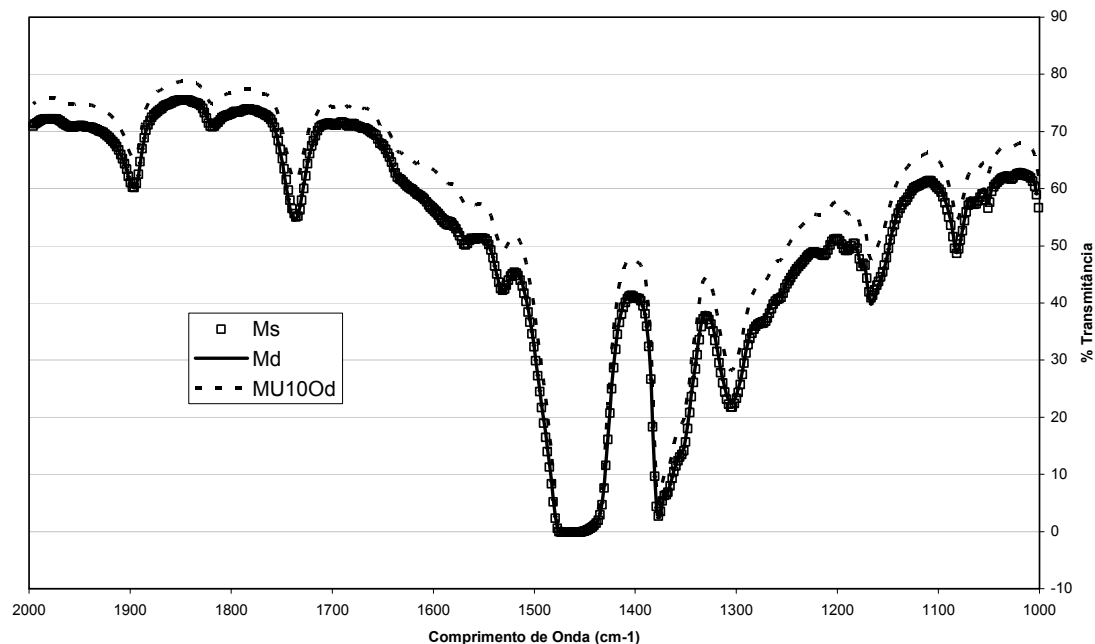
#### 4.3.5 Infravermelho das Blendas

Com o objetivo de analisar se as blendas extrusadas em rosca dupla apresentaram degradação, foram feitas análises de infravermelho nas amostras Ms, Md e MU10Od. Estas amostras foram escolhidas para tornar possível a avaliação das diferenças que o PELMD puro pudesse ter sofrido ao ser processado em diferentes condições, bem como compará-lo com uma blenda contendo um terceiro componente, neste caso, o óleo mineral. A Figura 4.26 mostra o espectro de infravermelho das amostras em toda a faixa de comprimentos de onda. A Figura 4.27 apresenta a

ampliação da região compreendida entre os comprimentos de onda de 1000 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ , para possibilitar uma melhor avaliação das bandas de grupos carbonila ( $1740 \text{ cm}^{-1}$ ), insaturações no interior de cadeia ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) e grupos cetona ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ), os quais indicam se houve ou não degradação do material polimérico.



**Figura 4.26:** Espectro de infravermelho do Ms, Md e MU10Od.



**Figura 4.27:** Espectro de infravermelho do Ms, Md e MU10Od com ampliação na faixa de comprimento de onda entre 1000 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Analisando a Figura 4.27, verificou-se que os picos encontrados para as amostras Ms, Md e MU10Od foram muito similares. As amostras Ms e Md apresentaram picos sobrepostos. Portanto, se houve degradação do material quando este foi processado em extrusora de rosca dupla, esta foi muito pequena e não foi possível detectá-la pela análise de espectroscopia de infravermelho.

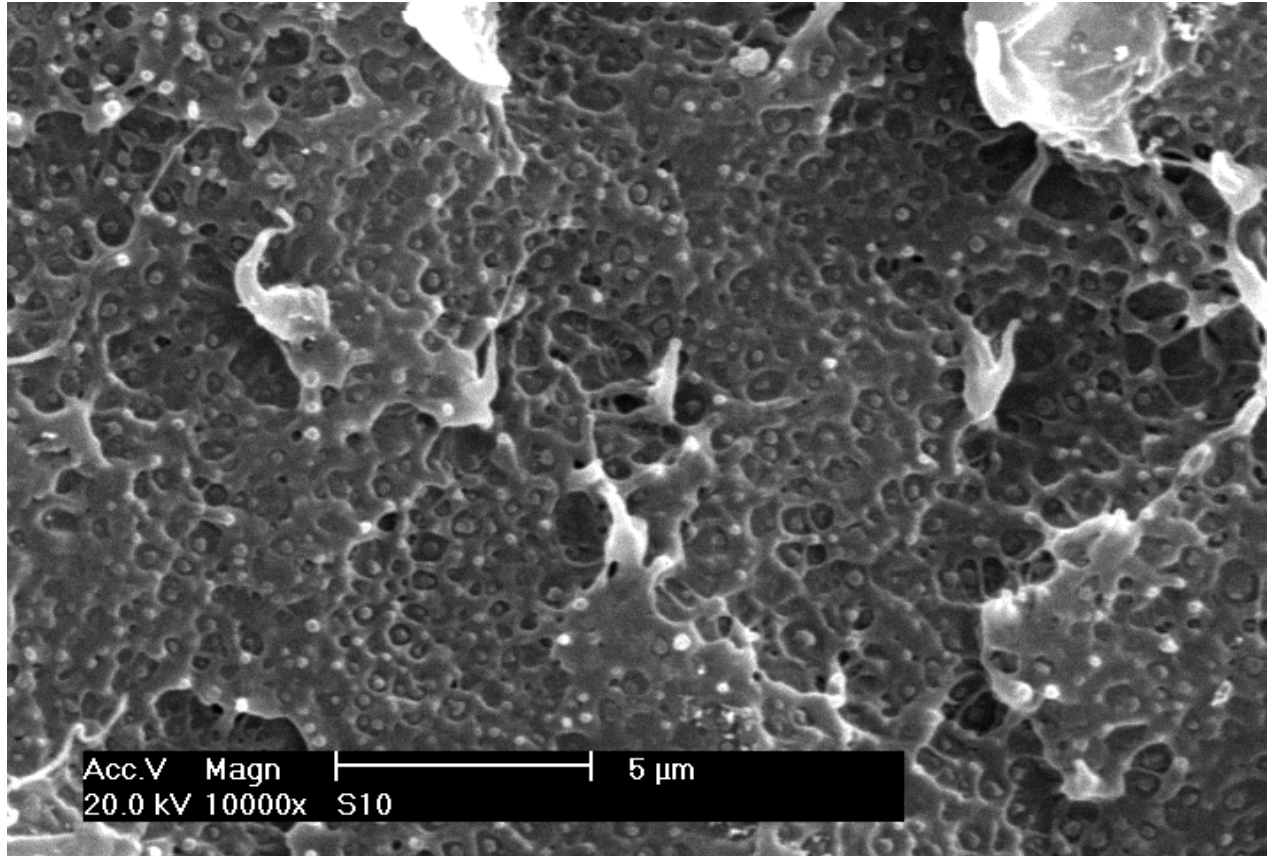
#### 4.3.6 MEV das Blendas

Na análise das blendas, observou-se que não foi possível a obtenção de uma blenda completamente miscível, mesmo com a adição de um terceiro componente. Sendo assim, com a finalidade de entender melhor o fenômeno, foram feitas análises de MEV nas amostras MU10s, MU10d, MU10Cd e MU10Od. Descartou-se a amostra MU10P, contendo o PEMBPM porque na microscopia ótica com aquecimento já evidenciou que este aditivo não apresentou eficácia na interação entre o PELMD e o PEUAPM. A Figura 4.28 mostra a morfologia da blenda MU10s, com 10.000x de magnitude original. A Figura 4.29 mostra a morfologia da blenda MU10d.

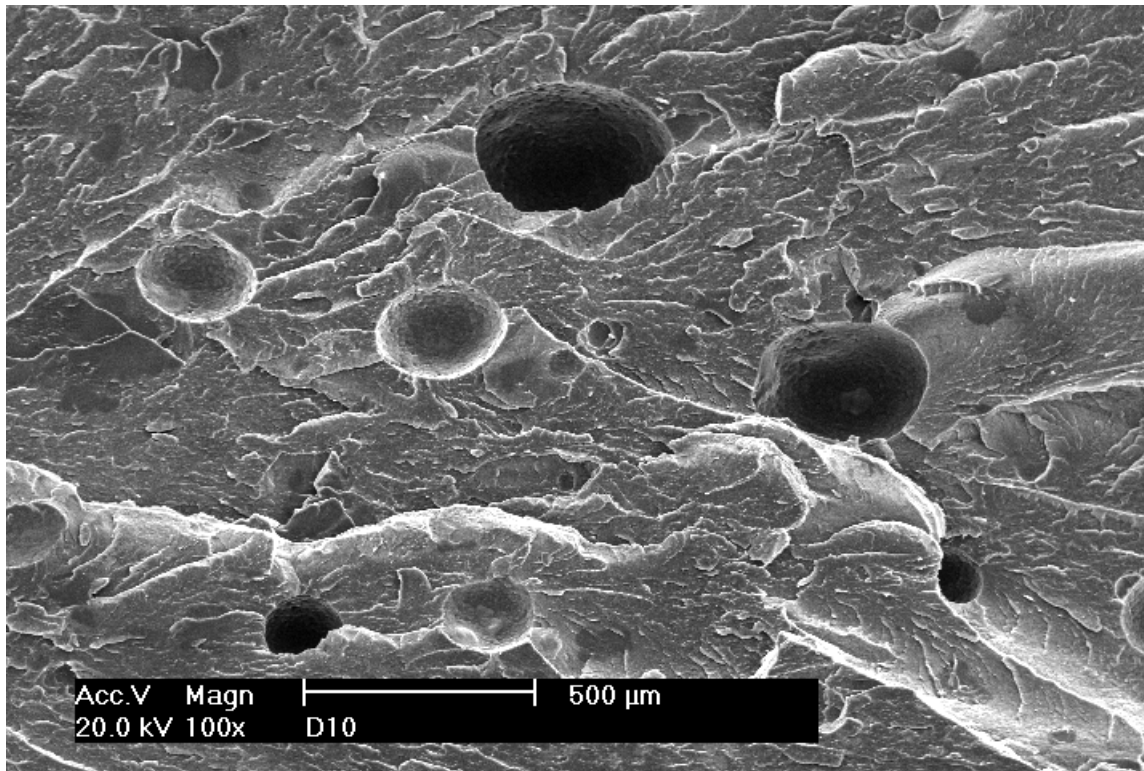
Os materiais MU10s e MU10d mostraram a mesma morfologia: partículas esféricas ou elipsoidais de PEUAPM dispersas em uma matriz de PELMD. Observaram-se, no interior dos buracos gerados pela fratura, que uma parte do material contínua aderida na forma de pequenas esferas dentro das cavidades. As partículas pequenas tem diâmetro em torno de 0,5  $\mu\text{m}$ . Observam-se também macropartículas, supostamente



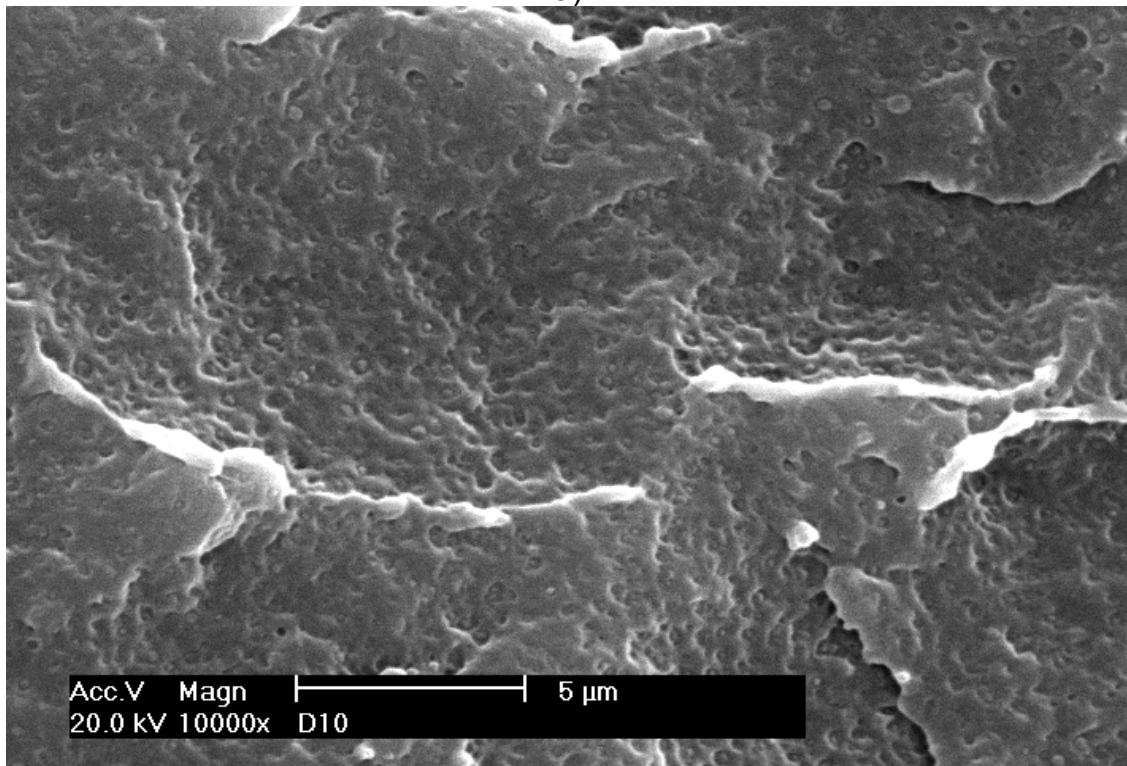
de PEUAPM, com diâmetro da ordem de 100  $\mu\text{m}$ , como apresentado na Figura 4.29-a. Esta morfologia persiste nas outras amostras das blends obtidas em extrusora de rosca dupla analisadas.



**Figura 4.28:** Morfologia obtida por MEV para a blenda MU10s.



a)

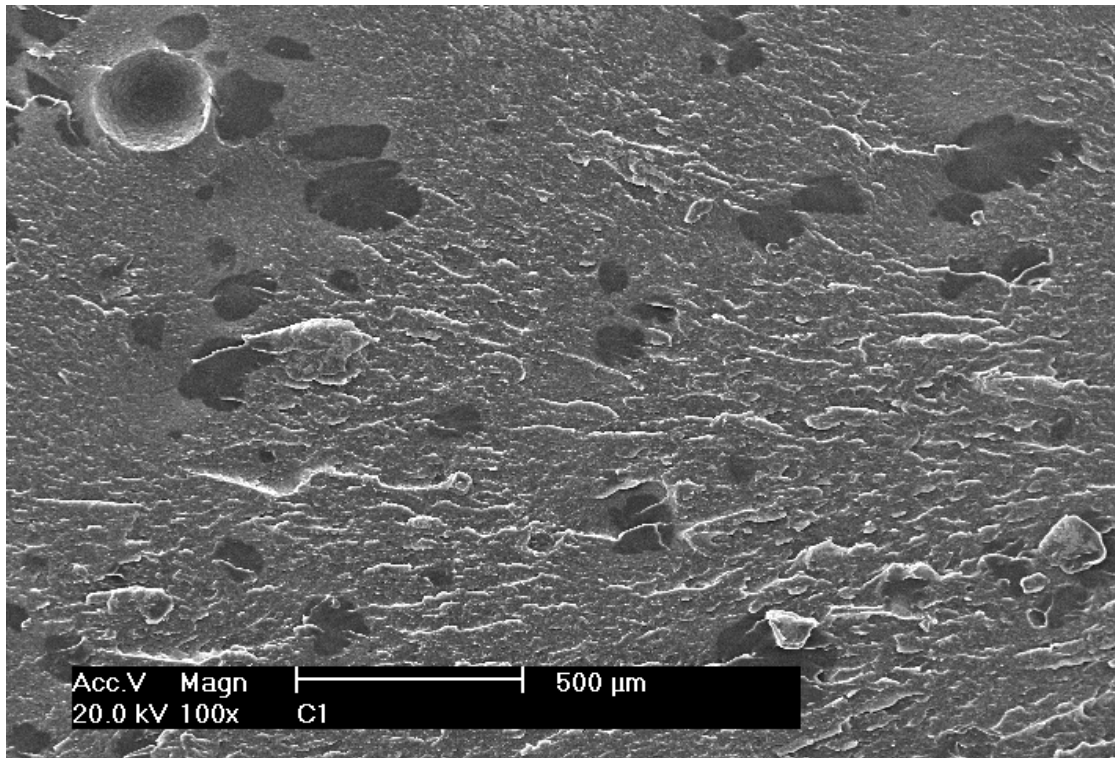


b)

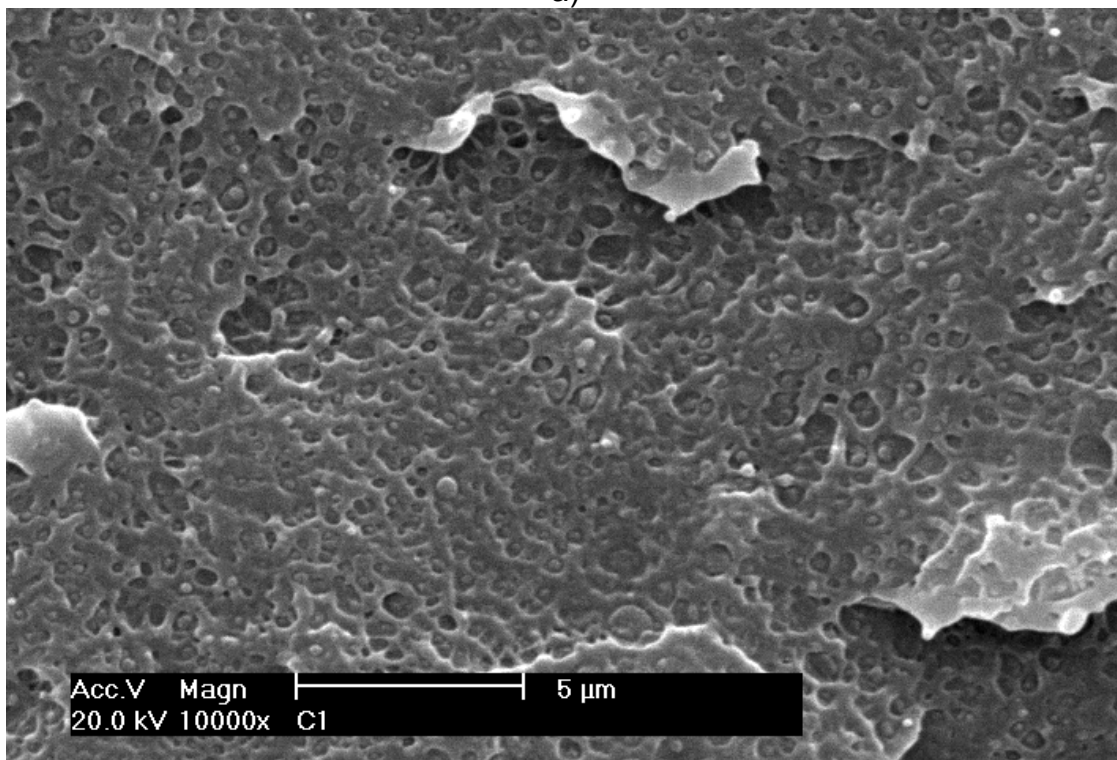
**Figura 4.29:** Morfologia obtida por MEV para a blenda MU10d: a) MU10d (magnitude original de 100x) e b) MU10d (magnitude original de 10.000x)

---

As análises das micrografias das blendas MU10s e MU10d revelaram uma morfologia em que o PELMD é a fase contínua e o PEUAPM forma domínios dispersos com forma de pontos mais claros ou mais escuros, respectivamente, como elevações e depressões da superfície de fratura. Essa observação é mais nítida nas micrografias com ampliação de 10.000x. Também analisou-se a morfologia das blendas contendo o terceiro componente como apresentado na Figura 4.30 e Figura 4.31, nas quais são mostradas as blendas MU10Cd e MU10Od, respectivamente. Foram utilizadas as magnitudes de 100, 1.000 e 10.000x para todas as amostras analisadas.

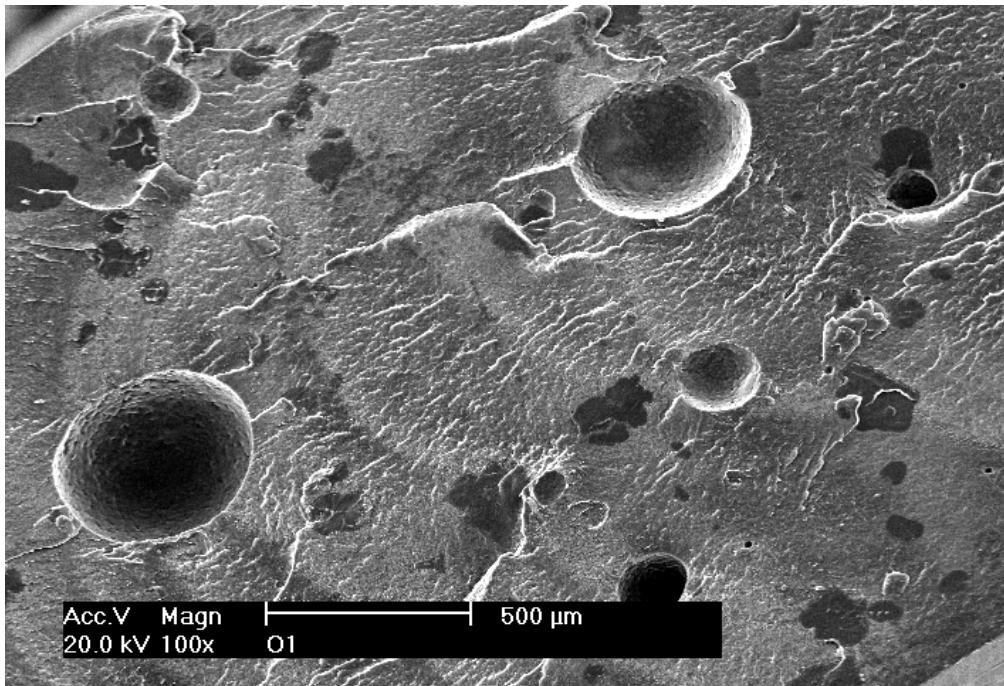


a)

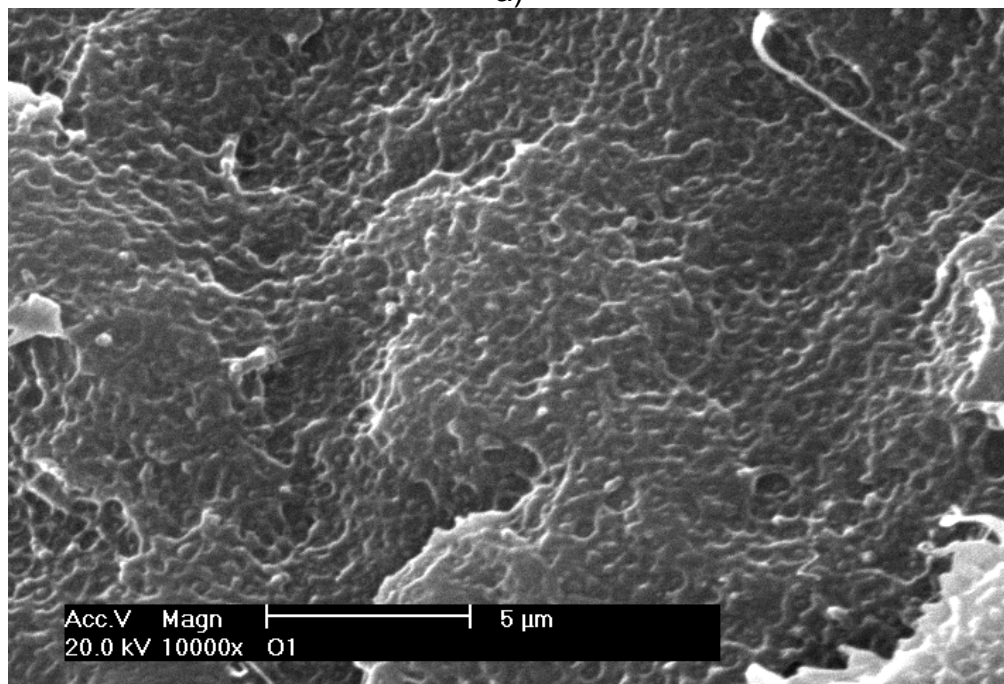


b)

**Figura 4.30:** Morfologia obtida por MEV para a blenda MU10Cd: a) magnitude original de 100x e b) magnitude original de 10.000x.



a)



b)

**Figura 4.31:** Morfologia obtida por MEV para a blenda MU10Od: a) 100x e b) 10.000x.

## Capítulo 5

### Conclusão

As principais conclusões são:

- Foi possível observar que as blendas contendo PEUAPM, apresentaram viscosidades da mesma ordem de magnitude da viscosidade do PELMD, o que é um bom resultado, pois viabiliza a utilização de equipamentos tradicionais como extrusoras de rosca simples, dupla e injetoras para o processamento das mesmas;
- nas condições empregadas no estudo preliminar realizado por microscopia ótica, observou-se que a adição de óleo mineral ou cera auxiliaram na miscibilidade da mistura no estado fundido e homogeneização no estado sólido das duas resinas de PE;
- a morfologia observada através de MEV para as blendas obtidas em extrusora de rosca simples e dupla e posteriormente injetadas, é constituída por partículas esféricas de PEUAPM com diâmetro de  $0,5 \mu\text{m}$ , dispersa na matriz de PELMD. Nos CPs foram observados também macropartículas com diâmetro da ordem de  $100 \mu\text{m}$  para o caso daqueles obtidos em rosca dupla, o que pode ser uma consequência do efeito de altas taxas de cisalhamentos sobre dois materiais com viscosidades muito diferentes;
- de maneira geral, a introdução do PEUAPM ao PELMD não trouxe benefícios significativos às blendas produzidas, pois com os equipamentos tradicionais de mistura não se consegue misturar as fases em escala molecular, de maneira que proporcione a interpenetração das mesmas, mesmo após a aplicação de altas taxas de cisalhamento e agentes de acoplamento. Em relação às altas taxas de cisalhamento, observou-se que estas intensificam a segregação das fases, possivelmente devido às grandes diferenças de viscosidade entre o PELMD e o PEUAPM;

- 
- é possível processar blendas de PEUAPM com até 10% em massa pelo processo de rotomoldagem, obtendo-se peças com acabamento satisfatório;
  - no entanto, devido aos problemas de segregação de fases encontrados, as blendas nas composições e condições de obtenção utilizadas não mostraram potencial para aplicação comercial em processo de rotomoldagem, pois a adição do PEUAPM não agregou melhorias no comportamento mecânico em relação ao PELMD.

## Capítulo 6

### Sugestões

As principais sugestões são:

- \_ Trabalhar com *grades* de PE convencional e PEUAPM que apresentem viscosidades mais próximas entre si;
- \_ testar novos agentes ou técnicas de acoplamento;
- \_ realizar um estudo mais detalhado das condições de processamento sobre o grau de dispersão da blenda;
- \_ melhorar a dispersão das blendas pelo emprego de maior teor de óleo mineral e mais altas temperaturas;
- \_ promover o aumento de aderência entre as fases através da adição de peróxidos.



## Referências Bibliográficas

- [1] D.R. Paul, J.H. Barlow, H. Keskkula, "Polymer Blends" in "ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering", H.F.Mark, N. Bikales, G.C. Overberger, G. Menges, 2<sup>a</sup> ed.; *John Wiley & Sons*, NY, vol 12, (1998).
- [2] L.A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", 1<sup>a</sup> ed., "*Hanser Publishers*", NY, (1990).
- [3] D.V.Rosato, "Plastics encyclopedia and dictionary - Rosato's Plastics encyclopedia and dictionary", *Oxford Univ. Press*, (1993).
- [4] I.I.Rubin, "Handbook of plastics materials and technology", *John Wiley & Sons*, (1990).
- [5] H., Domininghaus, "Plastics for Engineers: materials, properties, applications", Minich, Vienna, NY, Barcelona : *Hanser Publishers*, (1993).
- [6] R.J. Crawford, J.L. Throne, "Rotational Molding Technology", *Plastics Desing Library, Norwich: William Andrew Publishing*, NY, (2002).
- [7] G. BEALL, "Rotational Molding: Design, Materials, Tooling and Processing", *Munich: Hanser*, (1998).

- [8] ASTM D 256, Standard test methods for determining the IZOD pendulum impact of plastics, 2000.
- [9] Bellare, H. Schanablegger, R.E. Cohen, "A small-angle x-ray scattering study of high-density polyethylene and ultra-high molecular weight polyethylene". *Macromolecules*, v17, 2325-33, (1995).
- [11] S.M. Kurtz, O.K. Muratoglu, M. Evans, A.A. Edidin, "Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty", *Biomaterials*, v20, 1659-1688, (1999).
- [12] S.M. Kurtz, W. Hozack, M. Marcolongo, J. Turner, C. Rimnac, A.A. Edidin, "Degradation of mechanical properties of UHMWPE acetabular liners following long-term implantation", *Journal of Arthroplasty*, v18, 7:68-78, (2003).
- [13] K. Wang, C. Zhou, "Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non- crosslinked ultra high molecular weight polyethylene". *Polymer Testing*, Article in press, (2004).
- [13] K. Wang, C. Zhou, "Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non- crosslinked ultra high molecular weight polyethylene". *Polymer Testing*, Article in press, (2004).
- [13] K. Wang, C. Zhou, "Effect of counterpart material and water lubrication on the sliding wear performance of crosslinked and non- crosslinked ultra high molecular weight polyethylene". *Polymer Testing*, Article in press, (2004).
- [14] S.K. Pradhan, E.S. Dwarakadasa, P.J. Reucroft, "Processing and characterization of coconut shell powder filled UHMWPE". *Materials Science and Engineering*, 367:57-62, (2004).
- [16] G.W. Halldin, I.L. Kamel, "Powder processing of ultra-high molecular weight polyethylene – Powder Characterization and compaction". *Polymer Engineering and Science*, v43, 3:607- (1977).
- [17] F.W., Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", *John Wiley and Sons Inc.*, (1984).

- [18] H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Mendes, "Compability", by *Alhed Chemical Corporation*, in *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>a</sup> ed., New York, John-Wiley (1985), v.3, pp 758.
- [19] A.A. Edidin, S.M. Kurtz, "The influence of behavior on the wear of four clinically relevant polymeric biomaterials in a hip simulator", *Journal Arthroplasty*, v15, 321-331, (2000).
- [20] P. Eyerer, A. Frank, R. Jin, "Characterization of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE): Extraction and viscometry of UHMWPE", *Plastverarbiter*, v36, 46-54, (1985).
- [21] El-Domiaty, M. El-Fadaly, A. E. Nassef, "Wear Characteristics of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)", *Journal of Materials Engineering and Performance*, v21, 1451-60, (2002).
- [23] G. Liu, Y. Chen, H. Li, "A study on sliding wear mechanism of ultra-high molecular weight polyethylene/polypropylene blends". *Wear*, 256:1088-1094, (2004).
- [24] L.A. Utracki, R.A. Weiss "Multiphase polymers: blends and ionomers", 2<sup>a</sup> ed., "USA", (1992).
- [25] W. Lee, "Surface morphology of immiscible polymer blend using scanning force microscopy", *Polymer Testing*, v23, 101-105, (2003).
- [26] Aiji, L.A. Utracki, "Interphase and compatibilization of polymer blends", *Polymer Engineering and Science*, v36, 12:1574, (1996).
- [27] G. Jannerfeldt, L. Boogh, J.A.E. Manson, "Tailored interfacial properties for immiscible polymers by hyperbranched polymers", *Polymer*, v41, p.7627, (2000).
- [28] H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Mendes, "Ethylene Polymers, Derivatives", by *Alhed Chemical Corporation*, in *ENCYCLOPEDIA of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>a</sup> ed., New York, John-Wiley (1986), v.6, p.383-494.

- [29] M.J. Folks, P.S. Hope, "Polymer Blends and Alloys", 3<sup>a</sup> ed., London, Chapman & Hall, (1993), p. 80-90.
- [30] R.E.S. Bretas, M.A. D'Avila, "Reologia de Polímeros Fundidos". São Carlos. Editora Universidade de São Carlos, (2000).
- [31] J.K. Lee, C.D. Han, "Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder", *Polymer*, v41, 1799-1815, (2000).
- [32] "Rotational Molding - The Basic Process" . Em 20-11-2003.  
([http://www.rotomolding.org/bookstore/the\\_basic\\_process.pdf](http://www.rotomolding.org/bookstore/the_basic_process.pdf))
- [33] R.J. Crawford, "Rotational moulding of plastics. Chichester", UK: *John Wiley and Sons Inc.*, (1992).
- [34] A.G. Spence, R.J. Crawford, "The effect of processing variables on the formation and removal of bubbles in rotationally molded products". *Polymer Engineering and Science*, v36, 7:993-1009 (1996).
- [35] A. Siegmann, I. Raiter, M. Narkis, P. Eyerer, "Effect of powder particle morphology on the sintering behavior of polymers", *Journal of Materials Science*, v21, 1180-1186, (1986).
- [36] M.J. Oliveira, M.C. Cramez, R.J. Crawford, "Structure-properties relationship in rotationally moulded polyethylene", *J Mater Sci*; 31:2227-40, (1996).
- [37] R.J. Crawford, P.J. Nugent, "Impact strength of rotationally moulded polyethylene articles", *Plastics Rubber and Composites: Proc and Appl* (1992);17:33.
- [38] H.A. Barnes , J.F. Hutton & K. Walters, "An Introduction to Rheology" , *Elsevier Science Publishers* , Amsterdam, (1989).
- [39] M. Narkis, N. Rosenzweig, "Polymer Powder Technology", *John Wiley & Sons*, (1995).
- [40] R.J. Crawford, P.J. Nugent, "A new process control system for rotational moulding", *Plastics Rubber and Composites: Proc and Appl* (1992);17:23.

- [41] X. Wang, R. Jin, H. Li, "Mechanical, thermal, morphological and rheological properties of polypropylene/ ultrahigh molecular weight polyethylene blends". *Journal of Materials Science and Technology*, v11, 46-52, (1995).
- [42] K. Wang, C. Zhou, "The effects of melt vibration blending on the subsequent crystallization and melting behavior of polypropylene/ ultrahigh molecular weight polyethylene". *Polymer Engineering and Science*, v41, 12:2249-2257, (2001).
- [43] A.B. Boscoletto, R. Franco, M. Sacapin, M. Tavan, "An investigation on rheological and impact behaviour of high density and ultra-high molecular weight polyethylene mixtures". *Eur. Polym. J.*, v33, 1:97-105, (1997).
- [44] M. Okamoto, A. Kojima, T. Kotaka, "Elongational flow and birefringence of low density polyethylene and its blends with ultrahigh molecular weight polyethylene", *Polymer*, v39, 11:2149-2153, (1998).
- [45] C.T. Bellehumeur, M. Kontopoulou, J. Vlachopoulos, "The role of viscoelasticity in polymer sintering". *Rheol Acta*, v37, 270-278, (1998).
- [46] G. Gogos, "Bubble removal in rotational molding". *Polymer Engineering and Science*, v44, 2:388-394, (2004).
- [47] M. Kontopoulou, J. Vlachopoulos, "Melting and densification of thermoplastics powders". *Polymer Engineering and Science*, v41, 2:155-169, (2001).
- [48] C.T. Bellehumeur, J.S. Tiang, "Simulation of non-isothermal melt densification of polyethylene in rotational molding", *Polymer Engineering and Science*, v42, 1:215-229, (2002).
- [49] M.C. Cramez, M.J. Oliveira, R.J. Crawford, "Optimisation of rotational moulding of polyethylene by Predicting antioxidant consumption", *Polymer Degradation and Stability*, v75, 321-327, (2002).
- [50] B.I. Chaudhary, E. Takács, J. Vlachopoulos, "Processing enhancers for rotational molding of polyethylene". *Polymer Engineering and Science*, v41, 10:1731-1742, (2001).

- [51] B.I. Chaudhary, E. Takács, J. Vlachopoulos, "Ethylene copolymers as sintering enhancers and impact modifiers for rotational molding of polyethylene". *Polymer Engineering and Science*, v42, 6:1359-1369, (2002).
- [52] Barnetson, P.R. Hornsby, "Observations on the sintering of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) powders". *Journal of Materials Science Letters*, v14, 80-84, (1995).
- [53] S. Hambir, J.P. Jog, "Sintering of ultra-high molecular weight polyethylene", *Bull. Materials Sci.*, v23, 3:221-226, (2000).
- [54] Z. Fan, Y. Wang, H. Bu, "Influence of intermolecular entanglements on crystallization behavior of ultra-high molar mass polyethylene". *Polymer Engineering and Science*, v43, 3:607-614, (2003).
- [55] Elzubair, J.C.M. Suarez, C.M.C. Bonelli, E.B. Mano, "Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra-high molecular weight polyethylene". *Polymer Testing*, v22, 647-649, (2003).
- [56] L. Costa, M.P. Luda, L. Tossarelli, "Ultra-high molecular weight: I. Mechano-oxidative degradation". *Polymer Degradation and Stability*; v55, 329-338, (1997).
- [57] L. Costa, M.P. Luda, L. Tossarelli, "Ultra-high molecular weight polyethylene – II. Thermal and photo-oxidation", *Polymer Degradation and Stability*; v58, 41-54, (1997).
- [58] J.J. Wu, C.P. Buckley, J.J. O'Connor, "Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: effects of varying process conditions", *Biomaterials*, v23, 3773-3783, (2002).
- [59] L.T. Pick, E.H. Jones, "An investigation into the relationship between the impact performance of rotationally molded polyethylene products and their dynamic mechanical properties", *Polymer Engineering and Science*, v43, 4:905-918, (2003).
- [60] ASTM D 1895-03, Standard test methods for Apparent Density, Bulk Factor, and Pourability of Plastic Materials, 2003.

- [61] ASTM D1238-, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, 2003.
- [62] “REVISTA PLÁSTICO – Feira Brasilplast”. Em 16-02-2004 (<http://www.plastico.com.br/revista/pm341/transformacao4.htm>)
- [63] ASTM D 790-02, Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials, 2002.
- [64] ASTM D 638-97, Standard test method for tensile properties of plastics, 1997.
- [65] R.H. Perry, D.W. Green, “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, *McGraw Hill*, (1999).