

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

MELINA CORRÊA GABRIEL

**ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTA MASSA
MOLAR (PEUAMM) E POLIETILENO GLICOL (PEG) POR MOAGEM DE ALTA
ENERGIA**

DISSERTAÇÃO

PONTA GROSSA
2010

MELINA CORRÊA GABRIEL

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTA MASSA
MOLAR (PEUAMM) E POLIETILENO GLICOL (PEG) POR MOAGEM DE ALTA
ENERGIA

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre, do Programa
de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais, da Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Área de Concentração:
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

PONTA GROSSA
2010

Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

G118e Gabriel, Melina Corrêa
Estudo do processamento de Polietileno de Ultra-Alta Massa Molar (PEUAMM) e Polietileno Glicol (PEG) por moagem de alta energia. / Melina Corrêa Gabriel. Ponta Grossa, 2010. 78f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração : Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

1. Polietileno de Ultra-Alta Massa Molar (PEUAMM).
2. Moagem de alta energia. 3. Moinho attritor. 4. Deconvolução.
5. Polietileno Glicol (PEG) . I. Cintho, Osvaldo Mitsuyuki.
II. T.

CDD : 620.11

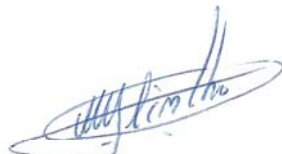
TERMO DE APROVAÇÃO

MELINA CORRÊA GABRIEL

ESTUDO DO PROCESSAMENTO DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTA MASSA MOLAR (PEUAMM) E POLIETILENO GLICOL (PEG) POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR



Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio
Centro de Engenharias, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, UFABC/SP



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, 29 de março de 2010.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Osvaldo M. Cintho, pela orientação, apoio, amizade e empenho em superarmos todas as dificuldades e obstáculos encontrados durante a realização deste trabalho. Também pelo exemplo de competência, responsabilidade e honestidade que empenha na realização de todas as suas atividades profissionais e pessoais;
- À Universidade Estadual de Ponta Grossa, particularmente ao Departamento de Engenharia de Materiais, pela oportunidade;
- À Universidade de São Paulo, especialmente o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, ao Prof. Dr. José Deodoro T. Capocchi e ao Dr. Evaldo T. Kubaski, por toda ajuda e apoio durante várias etapas do trabalho;
- Ao Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho e ao Prof. Dr. Luís Antonio Pinheiro, pelas discussões e auxílio durante a realização do trabalho;
- A CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão da bolsa de pesquisa;
- Aos projetos: Fundação Araucária, protocolo 11060; projetos PROCAD 123/2007 e PROEQUIP 1694/2008 da CAPES;
- A Braskem, pela concessão do material utilizado neste trabalho;
- Ao Prof. Ms. Selauc Vurobi Jr. e ao técnico do Laboratório Multiusuário (LABMU) da UEPG, Nilson Sabino;
- Aos meus colegas, Ariane E. Yonekubo e Ivan Mathias, pelas discussões, apoio, companhia e momentos de descontração que passamos juntos nesse período;
- A Prof^a. Dra. Nicole Demarquette, por sua presteza em me auxiliar quando foi necessário;
- Aos técnicos do DEMa da UEPG: Milton, Douglas e Dirceu.
- Ao meu namorado, Rudi, aos meus pais, João Francisco e Maria Inês, e ao meu irmão, João, pelo apoio e compreensão sempre.

RESUMO

Este trabalho exploratório teve por objetivo estudar as modificações promovidas por moagem de alta energia no de polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) e sua mistura com polietileno glicol (PEG), que podem ser de interesse para auxiliar um posterior processamento do PEUAMM. As moagens foram realizadas em um moinho do tipo *attritor*, um tipo de moinho que pode ser usado tanto em laboratório quanto em escala industrial. Foram variadas as velocidades de rotação na moagem do PEUAMM, além das concentrações de PEG, quando feita a mistura. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X. A moagem de alta energia do material modificou a forma das partículas de PEUAMM, passando de arredondadas a *flakes*, com a evolução do processo de moagem, fazendo com que a densidade aparente do polímero diminuísse muito comparado ao polímero não moído. A moagem também proporcionou mudança estrutural, permitindo a formação de fase monoclínica em detrimento da ortorrômbica. A medida que se aumentou a rotação do moinho até 500 rpm, houve um crescimento da fase monoclínica. Apenas para 600 rpm, a quantidade dessa fase sofreu decréscimo, devido possivelmente ao aumento da frequência de choques e da temperatura de processamento, fazendo com que a estrutura monoclínica retornasse à estrutura ortorrômbica original. Na mistura de PEUAMM com PEG, a moagem provavelmente permitiu redução das partículas e a melhor dispersão de PEG na matriz de PEUAMM. Também se observaram mudanças nas características térmicas dos polímeros na mistura após moagem. Ocorreu mudança na cinética de crescimento dos cristais de PEUAMM e mudança no comportamento de cristalização do PEG, comportamento este que não ocorreu para o PEUAMM moído ou para a mistura de PEUAMM com PEG antes da moagem. Possivelmente, as partículas dispersas de PEG atuaram como barreiras ao crescimento da fase cristalina do PEUAMM e houve diminuição da temperatura de cristalização do PEG, na mistura com PEUAMM após moagem.

Palavras-chave: Polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM). Moagem de alta energia. Moinho *attritor*. Deconvolução. Polietileno glicol (PEG).

ABSTRACT

The intention of this exploratory research is to study the modifications provided by high-energy mechanical milling in ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and mixtures of this polymer with polyethylene glycol (PEG). These modifications can be of interest for future processing of UHMWPE. The mechanical milling was performed in an attritor mill, a type of mill that can be used in laboratory as well as in industry. The millings of UHMWPE were performed in different rotation speeds. For mixtures of UHMWPE and PEG, the amounts of PEG were also different. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The mechanical milling modified the UHMWPE particles morphology: with milling, the almost rounded shape became flat-like shape. This caused the reduction of apparent density of polymer after milling. The mechanical milling also provided structural changes. With the increasing of the rotation speed, there was the increasing of the monoclinic phase and the decreasing of the orthorhombic, up to 500 rpm. For 600 rpm, the amount of monoclinic phase decreased. In this rotation, the deformation rate probably increased the process temperature, allowing the monoclinic phase to return to its initial structural orthorhombic form. In mixtures of UHMWPE and PEG, after mechanical milling, the particles of PEG were probably reduced and better dispersed in the UHMWPE matrix. Changes in thermal characteristics of polymers also could be noted. The kinetics of UHMWPE crystal growth changed, as well as the behavior of PEG crystallization. Feasibly, dispersed particles of PEG acted as physical barriers against the crystalline phase growth of UHMWPE and the crystallization temperature of PEG decreased, when the UHMWPE and PEG mixtures were milled.

Keywords: Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE). High-energy mechanical milling. Attritor mill. Deconvolution. Polyethylene glycol (PEG).

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Comparativo do tamanho de cadeia de polietileno para injeção, sopro, extrusão e do PEUAMM	13
Figura 3.2 – Gráfico de desgaste por abrasão do PEUAMM e outros materiais (adaptada)	14
Figura 3.3 – Gráfico de coeficiente de fricção do PEUAMM e outros materiais (adaptada)	14
Figura 3.4 – Ilustração esquemática de uma extrusora RAM	15
Figura 3.5 – Representação esquemática da moldagem por compressão	16
Figura 3.6 – Ilustração esquemática do cristal ortorrômbico do polietileno (a) vista ortogonal; (b) vista ao longo do eixo c, considerado o eixo paralelo ao eixo da cadeia principal.....	17
Figura 3.7 – Ilustração de uma célula unitária monoclinica do polietileno	18
Figura 3.8 – Desenho esquemático das transformações de fase ocorridas em pós de PEUAMM, considerando-se mudanças de pressão e temperatura (adaptada)	18
Figura 3.9 – Ilustração da estrutura molecular do polietileno glicol (adaptada)	23
Figura 3.10 – Termograma de DSC para PEG 3400 (Aldrich) a uma taxa de aquecimento de 10 K/min (adaptada)	24
Figura 3.11 – Esquema de uma haste rotacional em um moinho de bolas <i>attritor</i> .	27
Figura 3.12 – Ação de forças de impacto e cisalhamento no moinho attritor	27
Figura 3.13 – Representação esquemática dos movimentos irregular e em grupo dos meios de moagem. Em um moinho <i>attritor</i> , o movimento irregular é preferencial	28
Figura 3.14 – Fotografia do moinho <i>attritor</i> de mesmo modelo utilizado no laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo	28
Figura 3.15 – Digrama esquemático da moagem de alta energia para produção de uma blenda nanométrica (superior). Se os materiais são poliméricos, ligação reativa das cadeias também pode ocorrer (inferior) devido à formação de radicais livres por cisão da cadeia	30
Figura 5.1: (a) e (b) - Micrografias de MEV do pó nascente de reator do PEUAMM	37

Figura 5.2 – Micrografias de MEV para amostras de PEUAMM: (a) antes da moagem, (b) processada por moagem de alta energia em moinho *attritor* a 200 rpm; (c) a 300 rpm; (d) a 400 rpm; (e) a 500 rpm; (f) a 600 rpm 38

Figura 5.3: Micrografias de PEUAMM processado por moagem de alta energia em moinho *attritor* (500 rpm, 8 horas): (a) detalhe das microfissuras, (b) as flechas apontam regiões de sobreposição de partes da partícula, (c) a flecha indica uma partícula soldada sobre outra 39

Figura 5.4: (a) e (b) – Imagens de MFA da amostra de PEUAMM processado por moagem de alta energia em moinho *attritor* (500 rpm, 8 horas) 40

Figura 5.5 – Micrografias de MEV após DSC para amostra de PEUAMM: (a) não moído e (b) moído a 500 rpm por 8 horas em *attritor* 40

Figura 5.6 – Micrografias de MEV após DSC para amostra de PEUAMM: (a) não moído e (b) moído a 500 rpm por 8 horas em *attritor* 41

Figura 5.7 – Curvas de DSC mostrando a transição de fusão para o PEUAMM não processado, processado por moagem de alta energia a 300 rpm e a 600 rpm 42

Figura 5.8 – Difratogramas de DRX para PEUAMM moído a diferentes velocidades de rotação. O número 1 evidencia o pico monoclinico e os números 2 e 3 evidenciam os picos ortorrômnicos 45

Figura 5.9 – Variação das intensidades do pico 1 (monoclinico) e dos picos 2 e 3 (ortorrômnicos) em relação a velocidade de rotação na moagem 45

Figura 5.10 – Difratograma do PEUAMM sem moer e análise quantitativa das fases presentes 46

Figura 5.11 – Difratograma do PEUAMM moído a 200 rpm e análise quantitativa das fases presentes 46

Figura 5.12 – Difratograma do PEUAMM moído a 300 rpm e análise quantitativa das fases presentes 47

Figura 5.13 – Difratograma do PEUAMM moído a 400 rpm e análise quantitativa das fases presentes 47

Figura 5.14 – Difratograma do PEUAMM moído a 500 rpm e análise quantitativa das fases presentes 48

Figura 5.15 – Difratograma do PEUAMM moído a 600 rpm e análise quantitativa das fases presentes 48

Figura 5.16 – Correlação direta entre a proporção de fases ortorrômbrica e monoclinica no PEUAMM antes e após moagem a diferentes velocidades de rotação 49

Figura 5.17 – Comportamento das proporções de fases com o aumento da velocidade de rotação da haste impulsora do moinho	50
Figura 5.18 – Gráfico apresentando o desvio padrão para cada análise de DSC em relação ao calor de fusão	51
Figura 5.19 – Gráfico apresentando o desvio padrão para cada análise de DRX em relação a porcentagem de fase monoclinica	52
Figura 5.20 – Gráfico apresentando o desvio padrão para cada análise de DRX em relação à porcentagem de fase ortorrômbica	53
Figura 5.21 – Micrografia de MEV de partículas do PEG 4000	54
Figura 5.22 – Micrografia de MEV após DSC do PEG 4000	55
Figura 5.23: (a) e (b) – Micrografias de MEV após DSC da mistura não moída de 8% PEG com 92% PEUAMM	55
Figura 5.24: (a) e (b) – Micrografias de MEV após DSC da mistura moída de 8% PEG com 92% PEUAMM	55
Figura 5.25 – Curva de DSC para PEG 4000 (tempo <i>versus</i> potência do sinal do DSC)	56
Figura 5.26 – Curva de DSC para PEG 4000 (temperatura <i>versus</i> potência do sinal do DSC)	57
Figura 5.27 – Curva de DSC para PEUAMM com 8% de PEG não moído	59
Figura 5.28 – Curva de DSC para PEUAMM com 8% de PEG não moído	59
Figura 5.29 – Curva de DSC para PEUAMM com 8% de PEG moído a 600 rpm em <i>attritor</i>	61
Figura 5.30 – Curva de DSC para PEUAMM moído a 600 rpm em <i>attritor</i>	62
Figura 5.31 – (a) Curvas de DSC para PEUAMM com 1% de PEG moído em <i>attritor</i> a 600 rpm; (b) curvas de DSC para PEUAMM moído em <i>attritor</i> a 600 rpm	63
Figura 5.32 – (a) Curvas de DSC para PEUAMM com 2% de PEG moído em <i>attritor</i> a 200 rpm; (b) curvas de DSC para PEUAMM moído em <i>attritor</i> a 200 rpm	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Propriedades físicas do UTEC [®] 6541	32
Tabela 5.1 – Entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade para as amostras de PEUAMM sem moer e após moagem em diferentes velocidades de rotação	43
Tabela 5.2 - Dados de porcentagem de fase obtidos através da deconvolução dos picos de DRX e do halo amorfo por DSC: MC=monoclínico, OR=ortorrômbico, AM=amorfo	49
Tabela 5.3 – Valores de calor de fusão para as 5 análises da amostra de PEUAMM	51
Tabela 5.4 – Porcentagens de fase para as 5 análises de DRX para amostra de PEUAMM	52
Tabela 5.5 – Valores de temperatura e calor de fusão e cristalização para dois ciclos térmicos do PEG	58
Tabela 5.6 – Valores de calor de fusão e cristalização para o PEUAMM na mistura com 8% PEG para amostra moída	60

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	12
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 Polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM)	13
3.1.1 <i>Estrutura cristalina do polietileno</i>	16
3.1.2 <i>Difração de raios X em polímeros</i>	20
3.2 Polietileno glicol (PEG)	21
3.3 Moagem de alta energia	24
3.3.1 <i>Tipos de moinhos</i>	26
3.3.1.1 <i>Moinho do tipo “attritor”</i>	26
3.3.1.2 <i>Moinho do tipo “spex”</i>	28
3.3.1.3 <i>Moinho do tipo planetário</i>	29
3.3.2 <i>Moagem de alta energia em polímeros</i>	29
3.4 PEUAMM + PEG + Moagem	31
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Materiais	32
4.2 Métodos	32
4.2.1 <i>Moagem de alta energia</i>	32
4.2.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	34
4.2.3 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	34
4.2.4 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	35
4.2.5 <i>Microscopia de força atômica (MFA)</i>	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Amostras de PEUAMM	36
5.1.1 <i>Temperatura de moagem</i>	36
5.1.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia de força atômica (MFA)</i>	36
5.1.3 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	41
5.1.4 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	44
5.1.5 <i>Desvio padrão relacionado ao calor de fusão calculado por DSC e porcentagem de fases calculada por DRX</i>	51
5.2 Amostras de PEUAMM com PEG	53
5.2.1 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	53
5.2.2 <i>Calorimetria exploratória diferencial (DSC)</i>	56
6 CONCLUSÕES	66
6.1 Amostras de PEUAMM	66
6.2 Amostras de PEUAMM com PEG	66
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, tem crescido o interesse em relação ao polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) devido às suas notáveis propriedades, como elevada resistência mecânica ao impacto, alta resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção, elevada resistência química e biocompatibilidade. Esse material pode ser usado em diversos campos, mas a dificuldade em processá-lo limita muito sua utilização. Sua viscosidade é muita elevada devido a sua alta massa molar, fazendo com que a massa polimérica fundida tenha grande dificuldade em fluir. Dessa forma, as técnicas convencionais de processamento de polímeros não podem ser aplicadas ao PEUAMM, sendo necessário o uso de moldagem por compressão ou extrusão RAM como técnicas alternativas.

A moagem de alta energia se destaca nesse cenário como uma técnica intermediária de modificação de matéria-prima que tem sido estudada recentemente em materiais poliméricos. Observou-se que ela pode atuar modificando a estrutura física e/ou química de polímeros, auxiliando na formação de blendas.

A moagem de alta energia em moinho “attritor” foi estudada no presente trabalho como uma técnica de modificação da matéria-prima para posterior processamento final do material em questão. A produção em escala industrial do moinho foi um dos principais motivos para sua escolha. Sabendo-se que a moagem de alta energia produz modificações físicas e/ou químicas na estrutura do material polimérico, por causar repetidos choques entre as partículas do material e os meios de moagem, este estudo exploratório foi desenvolvido.

Também buscou-se estudar a mistura do PEUAMM com um polímero de baixa viscosidade, como o polietileno glicol (PEG), via moagem de alta energia. O PEG é um polímero com uma gama variada de massas molares, portanto, de propriedades. Por isso, pode ser usado para diversas finalidades, sendo uma delas, a lubrificação no processamento de extrusão de polímeros de maior viscosidade, por exemplo.

Dessa forma, foram avaliadas as modificações causadas pela moagem no PEUAMM e blendas de PEUAMM com PEG, para futuramente avaliar a sua contribuição no uso de um posterior método de processamento do PEUAMM.

2 OBJETIVO

Realizar a moagem de alta energia em moinho do tipo *attritor* do polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) e do PEUAMM com polietileno glicol (PEG) e analisar mudanças físicas e estruturais dos polímeros. Posteriormente, avaliar o processo de moagem como rota para melhorar o processamento do PEUAMM, assim como a influência do PEG no PEUAMM após moagem, a fim de compreender seu papel em uma provável alteração de comportamento do PEUAMM a ser posteriormente processado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM)

O polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) é um polietileno linear que possui longas cadeias poliméricas, resultando em uma massa molar média muito elevada, de 2 a 8×10^6 g/mol, medida por método viscosimétrico, o que equivale a cerca de 10 vezes mais que os polietilenos convencionais. A Figura 3.1 [1] ilustra a ordem de grandeza na diferença da cadeia polimérica de um polietileno comum para injeção, sopro e extrusão e o PEUAMM. Esse polímero possui como principais características autolubrificação, elevadas resistência à abrasão e ao impacto, baixo coeficiente de atrito, alta resistência química, mantém as propriedades em condições criogênicas e possui compatibilidade biológica, sendo muito usado no ramo da medicina como próteses. O PEUAMM também pode ser aplicado em correias transportadoras e trilhos-guias, forros de pára-quedas, mancais, peças para teares, canalização para materiais residuais, revestimentos de caçambas de caminhões e silos, blindagens balísticas e outros componentes que exijam alta resistência à abrasão e ao impacto, além de baixo coeficiente de atrito. Algumas propriedades comparativas do PEUAMM com outros materiais estão representadas nas Figuras 3.2 e 3.3 [2-5].

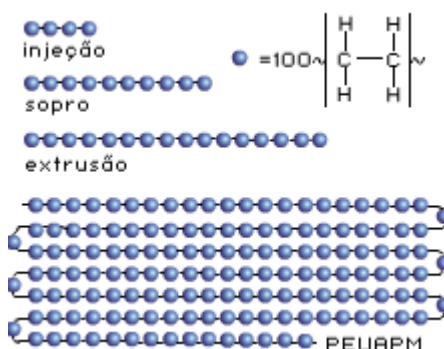


Figura 3.1 – Comparativo do tamanho de cadeia de polietileno para injeção, sopro, extrusão e do PEUAMM [1].

Devido à sua elevada viscosidade em função da alta massa molar, o PEUAMM não consegue ser processado pelos métodos convencionais utilizados em materiais

poliméricos (ex. moldagem por injeção e extrusão). Neste caso, requer-se o uso de meios de processamento com pressões extremamente altas ou dissolução. Extrusão RAM e moldagem por compressão são usados para processar o fundido a altas pressões e *gel spinning* é usado como método de dissolução para fabricar fibras altamente orientadas [2, 4, 6].

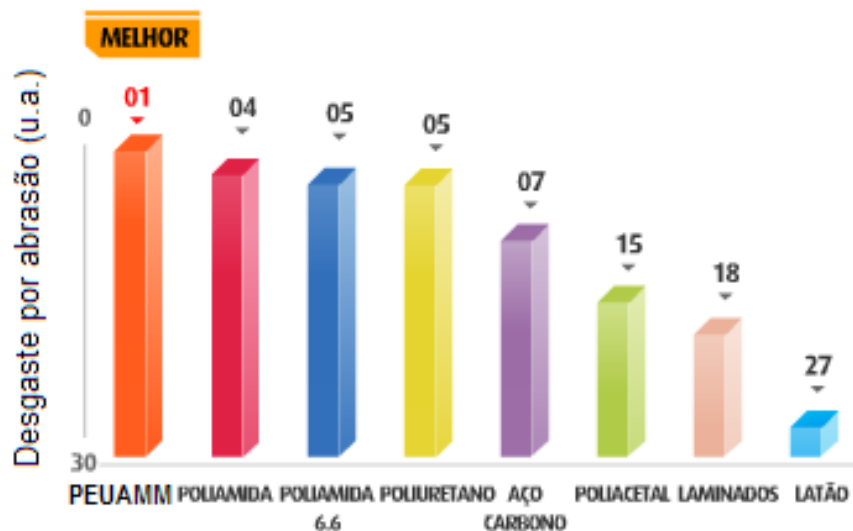


Figura 3.2 – Gráfico de desgaste por abrasão do PEUAMM e outros materiais (adaptada) [1].

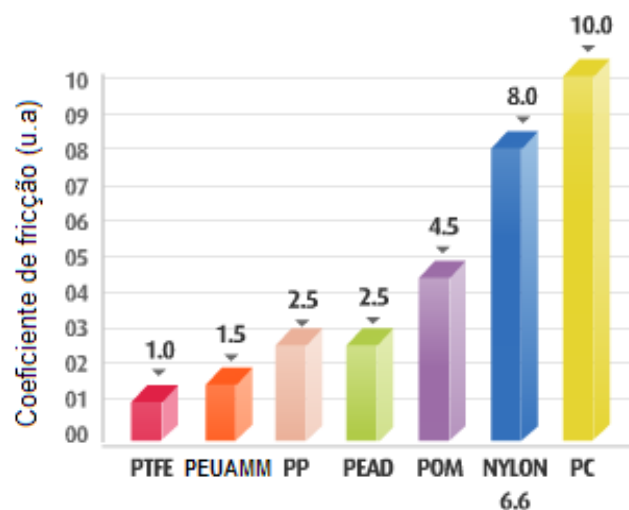


Figura 3.3 – Gráfico de coeficiente de fricção do PEUAMM e outros materiais (adaptada) [1].

Nas extrusoras RAM, ilustradas na representação esquemática da Figura 3.4 [7], um pistão hidráulico força o polímero contra a matriz. O processo é descontínuo e todo o aquecimento ocorre por condução pelas paredes do barril. A ausência de cisalhamento fornece às extrusoras RAM capacidade de fusão limitada e baixa uniformidade de temperatura. Extrusoras desse tipo trabalham com altas pressões e

formam perfis extrudados a partir de pós poliméricos. Por isso, ela também pode ser chamada de extrusão no estado sólido [7].

A extrusão RAM é geralmente usada em processos especiais, por exemplo, para polímeros que possuem pouca capacidade de atingir valores de viscosidade ideais para outro processamento, como no caso do PEUAMM. Esse polímero requer a alta pressão e baixo cisalhamento das extrusoras RAM, pois suas longas cadeias fazem com que a viscosidade seja tão alta que, ao se tentar aumentar a temperatura de processamento, atinge-se a temperatura de degradação antes que o material consiga fluir. Além disso, as cadeias longas são sensíveis ao cisalhamento; assim, a extrusão RAM previne a diminuição de propriedades mecânicas que pode ocorrer se esse material é processado em uma extrusora de rosca [7].

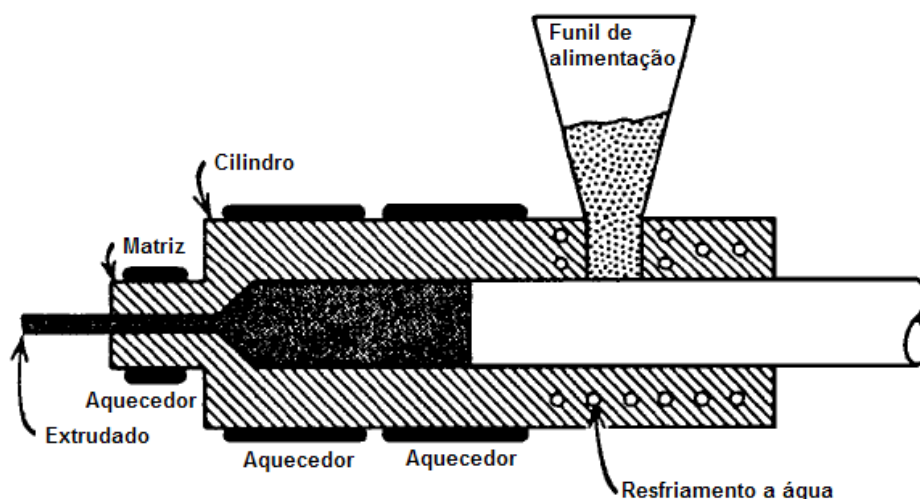


Figura 3.4 – Ilustração esquemática de uma extrusora RAM [7].

A moldagem por compressão, ilustrada na representação esquemática da Figura 3.5 [8], envolve a aplicação de uma pressão no material situado dentro de um molde aquecido no formato desejado por um tempo específico. O processo é lento, mas simples quando comparado com a moldagem por injeção. O seu princípio está relacionado à compactação do material polimérico seguida pela sinterização do pó a altas temperaturas. Esse processamento produz partes densas com a ausência de marcas de fluxo. É utilizado no processamento do PEUAMM devido a sua elevada viscosidade [9].

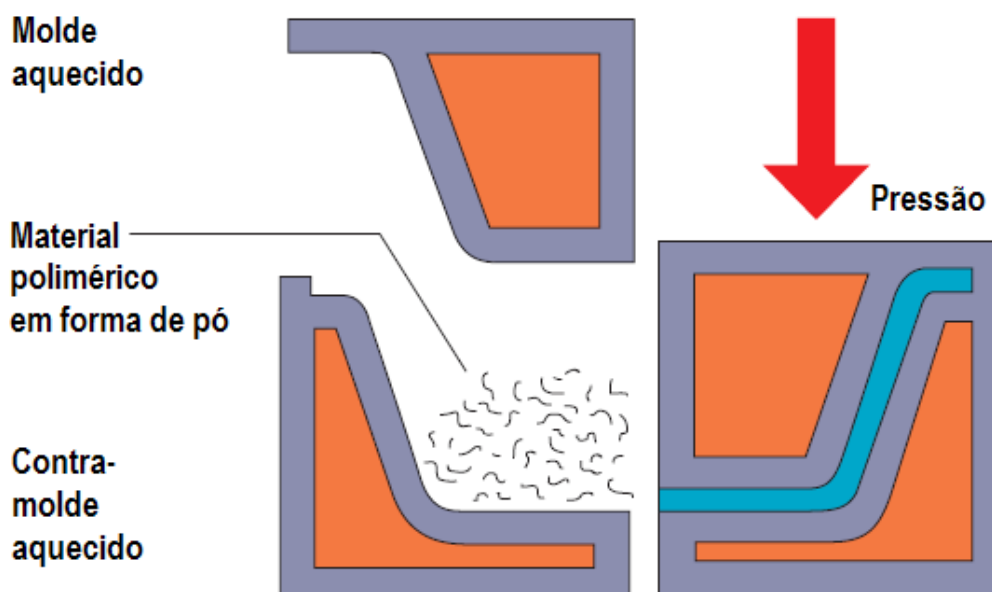


Figura 3.5 – Representação esquemática da moldagem por compressão [8].

3.1.1 Estrutura cristalina do polietileno

O PEUAMM, assim como os polietilenos em geral, é um polímero semicristalino. Ele possui porcentagem de cristalinidade em torno de 30 a 50% [9]. Os cristais mais comumente formados pelas cadeias do polietileno durante a cristalização possuem célula unitária na forma ortorrômbica, mostrada na Figura 3.6 [6]. Células unitárias ortorrômbicas são caracterizadas por formarem ângulos de 90° entre suas faces e possuírem distâncias a , b e c diferentes [6].

Como pode ser visto na Figura 3.6b, cada célula unitária do polietileno consiste de uma unidade de etileno completa e parte de quatro outras, resultando em duas unidades por célula unitária. Quando uma série dessas células é empacotada tridimensionalmente, um cristal é formado [6].

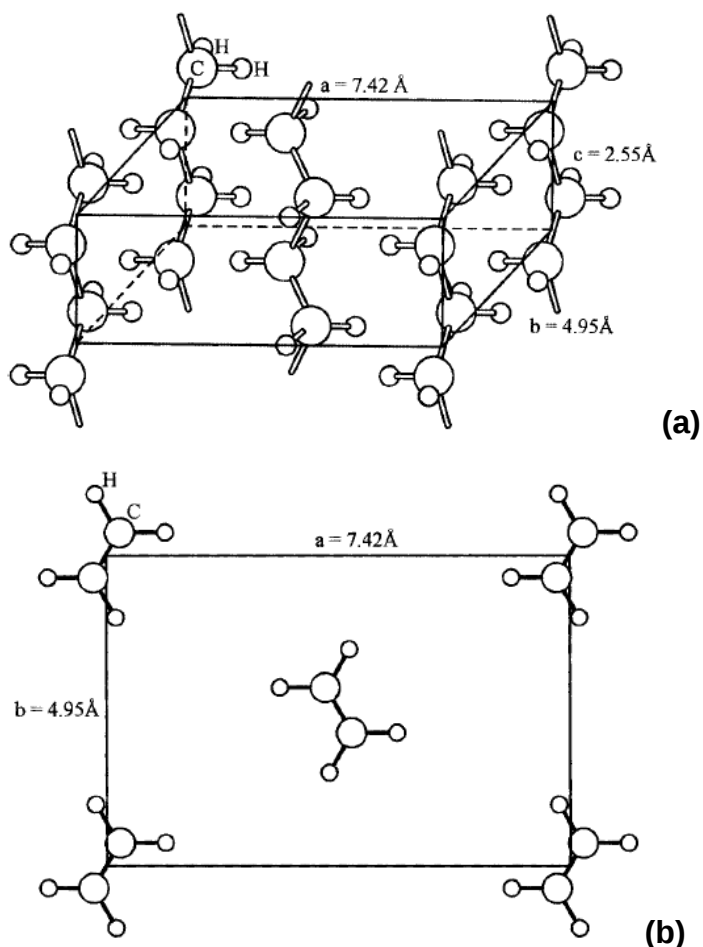


Figura 3.6 – Ilustração esquemática do cristal ortorrômbico do polietileno (a) vista ortogonal; (b) vista ao longo do eixo c , considerado o eixo paralelo ao eixo da cadeia principal [6].

Apesar da célula unitária mais comumente encontrada no polietileno ser a ortorrômbica, esse material pode, ainda, apresentar mais dois tipos de célula unitária: monoclinica e hexagonal.

O cristal hexagonal é obtido a partir da célula ortorrômbica quando o polietileno é cristalizado sob condições extremas, como elevadas pressões (acima de 3,6 kbar) e temperaturas. Essa fase pode aparecer em quantidades pouco detectáveis em polietilenos comerciais, é considerada intermediária entre a fase cristalina e amorfa e é termodinamicamente estável acima de 3,6 kbar (equivalente a $3,6 \times 10^8$ Pa) e 210°C [6, 10-12].

O cristal monoclinico, com estrutura mostrada na Figura 3.7 [6], é metaestável e é formado a partir da fase ortorrômbica, por processos sem difusão que envolvem a ação mecânica de uma força. Essa força pode ser associada a estiramento, cisalhamento ou pressão, promovendo deslizamento das cadeias ou alteração na rede cristalina semelhante à maclagem [6, 10, 13-15].

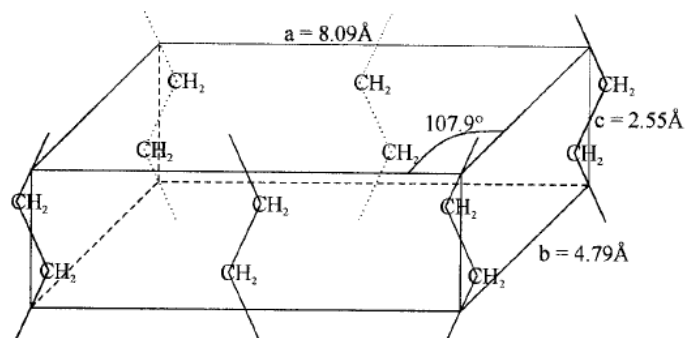


Figura 3.7 – Ilustração de uma célula unitária monoclinica do polietileno [6].

Kurelec *et al.* [10] estudaram as transformações de fase ocorridas em pós de PEUAMM a elevadas pressões e propuseram um diagrama para explicá-las, apresentado na Figura 3.8 [10]. Na rota 1, é mostrada a transformação da estrutura ortorrômbica para monoclinica, que ocorre a temperatura ambiente com o aumento da pressão acima de 3,6 kbar. A rota 2 está relacionada com as transformações de fase de monoclinica até o polímero fundido, que ocorre quando há o aquecimento isobárico do material, com pressão acima de 3,6 kbar, até uma temperatura acima de sua temperatura de fusão.

Para este trabalho, procurou-se concentrar as atenções nas estruturas cristalinas ortorrômbica e monoclinica, levando-se em conta que o objetivo não foi usar altas pressões e altas temperaturas.

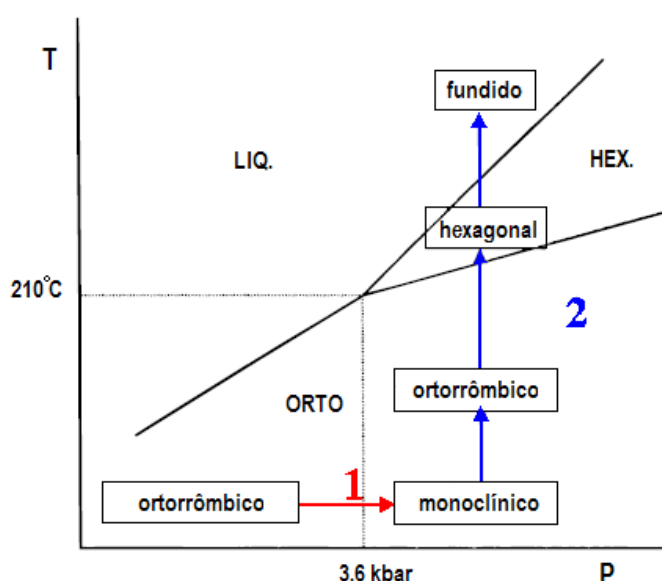


Figura 3.8 – Desenho esquemático das transformações de fase ocorridas em pós de PEUAMM, considerando-se mudanças de pressão e temperatura (adaptada) [10].

A fase ortorrômbica é a mais estável em temperatura ambiente observada no polietileno, possuindo os seguintes parâmetros de rede: $a = 7,417 \text{ \AA}$, $b = 4,945 \text{ \AA}$, $c = 2,547 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. A fase monoclínica é metaestável e possui os parâmetros de rede: $a = 8,09 \text{ \AA}$, $b = 2,53 \text{ \AA}$, $c = 4,79 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 107,9^\circ$ e pode ser encontrado em pequenas quantidades no polímero comercial, em torno de 5 a 10% [6, 16-18].

Muitos autores [13, 14, 19, 20] estudaram a transformação de fase no polietileno e observaram que a fase monoclínica é formada a partir da ortorrômbica. Rastogi *et al.* [12] comprovaram esse fato por difração de raios X, pois verificaram a diminuição da intensidade da difração ortorrômbica e aparecimento da monoclínica sem haver mudança na área total abaixo dessas difrações (região amorfa), o que indica uma transformação sólido-sólido entre as fases cristalinas.

Por ser uma fase metaestável, a fase monoclínica pode retornar à ortorrômbica por meio de fornecimento de energia, como temperatura, por exemplo. Temperaturas a partir de $60 - 70^\circ\text{C}$ [6, 20] favorecem o retorno da fase monoclínica a sua estrutura inicial ortorrômbica, coincidindo com a temperatura de 65°C encontrada por Hu e Sirota [21]. Esses autores também afirmam que a interface cristal-amorfo é uma contribuição muito importante no favorecimento da fase monoclínica, enquanto o interior do cristal favorece a fase ortorrômbica. Como no polietileno os cristalitos são espessos, o efeito interfacial é pequeno e a fase ortorrômbica é termodinamicamente favorecida. Quando há a ação de cisalhamento, a estrutura é destruída e as cadeias são recristalizadas, resultando em muitos cristalitos pequenos. Esses cristalitos têm uma área interfacial muito maior, favorecendo, assim, a fase monoclínica.

A fase monoclínica é observada através de várias técnicas; por exemplo: ressonância magnética nuclear (RMN) [18, 21-24], espectroscopia de infravermelho (IV) [20, 25], espectroscopia Raman [10, 12] e difração de raios X (DRX) [10, 12, 14, 17-19, 21, 24, 26], sendo esta última preferencialmente utilizada no presente trabalho.

3.1.2 Difração de raios X em polímeros

Na técnica de difração de raios X, os raios X são difratados pela interação com átomos do material. Essa difração é coerente se segue a lei de Bragg (Eq. 3.1), em que d é a distância entre os planos cristalográficos, θ é o ângulo entre o feixe de raios X e esses planos, λ é o comprimento de onda da radiação usada e n é a ordem de difração e deve ser um número inteiro [16, 27].

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Essa interação coerente, gerada pelo arranjo organizado dos cristais, aparece nos difratogramas de raios X de polímeros como picos pronunciados, enquanto a região amorfa é caracterizada por um halo difuso. Portanto, o padrão de difração de um polímero semicristalino é a superposição de picos pronunciados sobre um halo difuso [28].

A maior evidência da fase monoclinica na difração de raios X aparece como um pico a aproximadamente $2\theta = 19,5^\circ$ (para radiação $\text{CuK}\alpha$), com espaçamento interplanar $d = 4,55 \text{ \AA}$, referente ao plano $(001)_M$, que é o mais densamente empacotado e o de maior intensidade em difratogramas dessa fase. Mais dois picos de pequena intensidade podem aparecer a $23,2$ e $25,1^\circ$ (referentes aos planos $(200)_M$ e $(-201)_M$), mas são severamente sobrepostos pelo pico ortorrômbico a $2\theta = 23,9^\circ$ [10, 12, 14, 17, 18, 20, 21, 24, 26]. Esses picos podem ser mais fortes ou não, dependendo da orientação dos cristais monoclinicos (e, talvez, de sua quantidade), como sugerem Luo *et al.* [26]. Segundo Butler *et al.* [17], o aparecimento da difração do plano $(-201)_M$ indica o início de uma transformação, denominada martensítica. Essa transformação ocorre a uma determinada tensão, somente depois que outros mecanismos de deformação (deslizamentos e maclagem induzida por deformação) tenham se tornado ativos e nova formação de material monoclinico não seja favorecida, uma vez que as moléculas tenham alcançado certa orientação. Em seu trabalho, essa transformação foi observada em corpos de prova estirados de

polietileno de alta densidade (PEAD) quando a estrutura começou a se tornar microfibrilar.

A presença da fase ortorrômbica é identificada por dois picos nos difratogramas de raios X (para radiação $\text{CuK}\alpha$): o de mais alta intensidade a $2\theta = 21,5^\circ$, $d = 4,13 \text{ \AA}$ e plano $(110)_O$; e um de média intensidade $2\theta = 23,9^\circ$, $d = 3,72 \text{ \AA}$ e plano $(200)_O$, conforme JCPDS (International Centre for Diffraction Data) n° 11-0834 [10, 12, 14, 17, 18, 20, 21, 24, 26]. O halo amorfo para a maioria dos pós de PEUAMM fica entre valores de 2θ de $20,5$ a 21° [18], porém, Lafrance et al. [29] encontraram, experimentalmente, valores de 17 a 23° para o polietileno de alta densidade.

Em alguns trabalhos [18, 24, 26, 30], os autores utilizam a técnica de deconvolução, que é a separação do difratograma em vários componentes que contribuem de forma independente à formação do espectro (picos de cada fase) e que regeneram o espectro por uma combinação linear.

A deconvolução é feita por cálculos matemáticos, que são trabalhosos e complicados. Porém, existem programas de computador, que são muito mais rápidos e facilitam a deconvolução de espectros. Através de seu uso, Joo *et al.* [18], Russell *et al.* [24] e Luo *et al.* [26] separaram picos das fases referentes ao polietileno em difratogramas de raios X e calcularam as proporções das fases através da razão entre a soma das áreas dos picos de cada fase formada e a área total do difratograma.

3.2 Polietileno glicol (PEG)

Polietileno glicol (PEG) compreende uma série de polímeros de cadeia linear formados por unidades de oxietileno (poliéter) com terminação de um grupo hidroxila – $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ - em que n representa o grau de polimerização. Geralmente são solúveis em água, não irritantes e apresentam baixa toxicidade, sendo biocompatíveis. Os PEGs possuem uma variada faixa de massas molares, variando seu estado físico à temperatura ambiente: líquidos (PEG 200-600 g/mol), semi-sólidos (PEG ~1000 g/mol), sólidos semicristalinos (PEG 2000-20000 g/mol) e resinas sólidas (maior que 100000 g/mol) [16, 31-34].

Algumas de suas características como solubilidade em água, gama variada de massas molares e baixa temperatura de fusão (aproximadamente 44 °C para PEG 1000 e 68 °C para PEG 20000) contribuem para aplicações como adesivos, fluidos de lentes de contato, agente solubilizante de medicamentos, fabricação de cosméticos e alimentos, tratamento de efluentes, entre outros [31, 33-37]. Xie *et al.* [38, 39] comprovaram a ação lubrificante do PEG na extrusão de blendas de PEUAMM/PP. Pequenas quantidades de PEG reduziram significativamente a pressão da matriz e a viscosidade do fundido.

O PEG no estado sólido é semicristalino, contendo certa porção de fase amorfa que depende das condições de preparação da amostra e da massa molar do polímero. Pielichowski e Flejtuch [40] comprovaram a forte tendência de cristalização dos PEGs, apresentando valores de cristalinidade que passam de 96% [31, 32, 40]. Mahlin *et al.* [41] encontraram aproximadamente 98% de cristalinidade em amostras de PEG 4000.

As cadeias individuais da estrutura cristalina dos PEGs, como mostra a ilustração da Figura 3.9 [42], possuem conformação helicoidal consistindo de sete unidades químicas e duas voltas em um período característico de aproximadamente 1,95 nm (19,5 Å) [16, 31, 34, 42]. Em sua estrutura cristalina, os polietileno glicóis em geral são compostos por lamelas, formadas por cadeias estendidas e dobradas. O grau de dobramento é determinado pelo comprimento de cadeia, conseqüentemente, da massa molar do polímero, ou seja, PEGs com maior massa molar tendem a apresentar maior grau de dobramento de cadeias do que os de massas molares menores [31, 32, 43].

As propriedades do PEG são bastante suscetíveis a variações de graus de cristalinidade e forma do cristal dependendo das condições de preparação. Dessa forma, há necessidade de caracterização prévia das amostras a fim de entender certas características do produto. Uma das caracterizações mais usadas para PEG é a calorimetria exploratória diferencial (DSC), pois permite inferir sobre as formas dos cristais, usando aquecimento e resfriamento controlados a taxas pré-estabelecidas a fim de medir temperatura e energia associadas com determinados eventos térmicos. Numerosos trabalhos [31, 32, 34-36, 40, 41, 43-49] utilizam a técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para caracterizar diferentes polietileno glicóis, sobretudo para aplicações farmacêuticas.

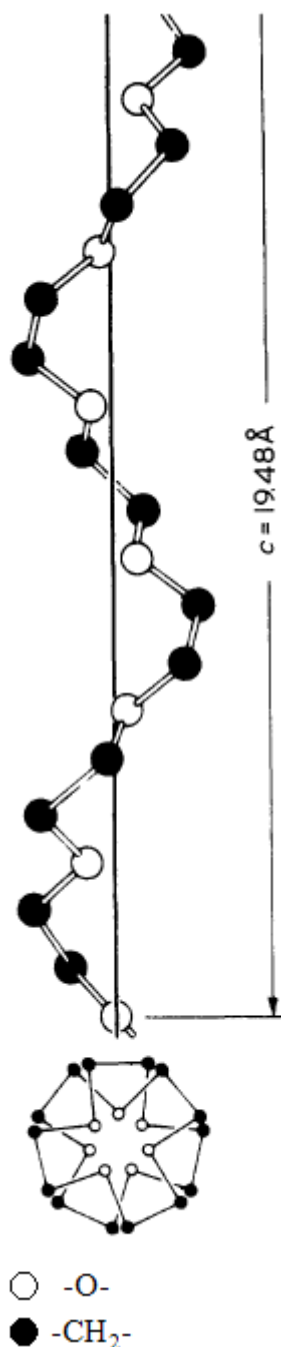


Figura 3.9 – Ilustração da estrutura molecular do polietileno glicol (adaptada) [42].

Dependendo do grau de dobramento, da história térmica e das condições térmicas a que uma amostra de PEG é submetida em uma análise de DSC, dois picos podem estar presentes no aquecimento, como mostra a Figura 3.10 [40]. O primeiro pico (a menor temperatura de fusão) é característico da fusão de cristais de cadeias dobradas, enquanto o segundo pico refere-se aos de cadeias estendidas. Quando a amostra é aquecida a uma taxa adequada para haver o movimento das cadeias, cristalitos de cadeias dobradas, por serem menos estáveis, necessitam de

menor energia, portanto, fundem a menor temperatura do que os de cadeia estendida. Logo em seguida, recristalizam na forma estendida. Com o aumento da temperatura, esses cristais de cadeias estendidas também fundem formando o segundo pico de fusão [31, 32, 36, 37, 40, 46, 49].

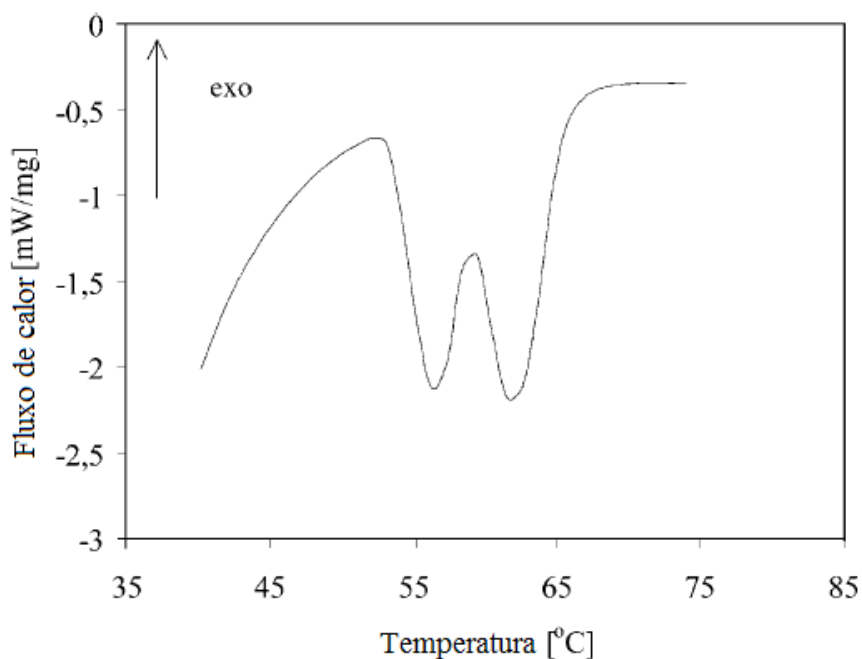


Figura 3.10 – Termograma de DSC para PEG 3400 (Aldrich) a uma taxa de aquecimento de 10 K/min (adaptada) [40].

3.3 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia é uma técnica desenvolvida inicialmente para processamento de materiais metálicos no estado sólido, envolvendo sucessivas e repetidas etapas de soldagem, fratura e ressoldagem de partículas de pó em um moinho de bolas de alta energia. Essa técnica permite a obtenção de materiais homogêneos a partir de misturas de pós [50, 51].

Esse método foi desenvolvido por John Benjamin, na década de 1960, como resultado de várias pesquisas para obtenção de uma superliga de níquel para aplicação no setor aeroespacial. A esse método foi dado o nome de *mechanical alloying* [50, 52]. O objetivo era produzir finas partículas de óxido cobertas com metal mais dúctil. O moinho de bolas, em particular, foi usado para esse fim, permitindo o recobrimento de partículas de óxido por metais que, devido a sua reatividade, não

permitiriam o uso de processos químicos [53]. Por exemplo, a formação de ligas de metais, por fusão, que possuem pontos de fusão muito diferentes pode ser prejudicial, enquanto a moagem de alta energia se processa no estado sólido, evitando o problema da diferença de temperatura de fusão dos metais. Além disso, a moagem de alta energia em moinho de bolas pode ser usada como método de amorfização de ligas, como mostraram Weeber e Bakker [54] para várias ligas metálicas.

Na moagem de metais, há a necessidade de se ter ao menos um metal razoavelmente dúctil, além de outros componentes, como metais frágeis, ou mesmo dúcteis, compostos intermetálicos, não metálicos e refratários, por exemplo. O processo é geralmente realizado em um moinho de bolas de alta energia, como moinhos vibratórios ou do tipo *attritor*, por exemplo [53].

A moagem de alta energia é geralmente uma técnica a seco e potencialmente em não equilíbrio. Ela possui variadas finalidades, como: diminuição do tamanho de partícula, aumento do tamanho de partícula, aglomeração, formação de ligas no estado sólido, entre outros. Essa técnica tem sido empregada para produzir uma variedade de materiais de uso comercial e de interesse científico. Também é sabido que a mistura dos pós pode ser mecanicamente ativada a induzir reações químicas [50, 52, 55, 56].

O atual processo de moagem mecânica de alta energia começa com a mistura dos pós na proporção correta e sua colocação no jarro de processamento de moagem juntamente com os meios de moagem (geralmente pequenas esferas de aço). A moagem ocorre pelo tempo desejado. Assim, os componentes importantes do processo de moagem mecânica são as matérias-primas, o moinho e as variáveis de processo [50].

Devido às observações do processo de moagem de alta energia, pode-se aplicar alguns atributos à mesma que podem justificar sua utilização, principalmente para processamento de materiais metálicos. São eles:

- Produção de uma dispersão fina de partículas de segunda fase (geralmente óxido);
- Extensão dos limites de solubilidade;
- Refinamento do tamanho de grão a níveis nanométricos;
- Síntese de novas fases cristalinas e quasicristalinas;
- Desenvolvimento de fases amorfas;

- Desordem de intermetálicos ordenados;
- Possibilidade da formação de ligas com elementos difíceis de serem ligados;
- Indução de reações químicas a baixa temperatura [50].

3.3.1 Tipos de moinhos

3.3.1.1 Moinho do tipo “attritor”

O moinho *attritor* foi inventado pelo Dr. Andrew Szegvari na década de 1920. Em 1946, o inventor fundou sua própria companhia de manufatura dos moinhos, a Union Process [57].

Um moinho *attritor* consiste de um jarro cilíndrico vertical fixo, nos quais os meios de moagem de movimentam através da rotação de uma haste dotada de “braços” localizados transversalmente à haste, como mostra a Figura 3.11 [50]. Dispostos progressivamente a determinados ângulos uns dos outros, esses “braços” impulsores movimentam as bolas por meio da rotação da haste, causando a redução do tamanho do pó pelo seu impacto com as esferas e as paredes do jarro, e com as esferas, a haste agitadora e os impulsores. Estes são rotacionados por um motor, e fazem com que haja a agitação dos meios de moagem, que exercem, tanto forças de cisalhamento, quanto de impacto sobre o material, como se pode ver na Figura 3.12 [57]. Pode haver a redução do tamanho do pó devido também a colisões interpartículas e por deslizamento das bolas [50, 57].

No moinho *attritor*, diferentemente do que ocorre nos moinhos do tipo planetário e *spex*, o jarro é estacionário. A energia aplicada é usada diretamente na agitação dos meios de moagem, e não para rotacionar ou vibrar um grande ou pesado jarro. Isto proporciona ação dos meios de moagem de forma aleatória por todo o volume do jarro, como mostra a Figura 3.13 [57], causando seu movimento irregular ao invés de movimento em grupo [58-61].

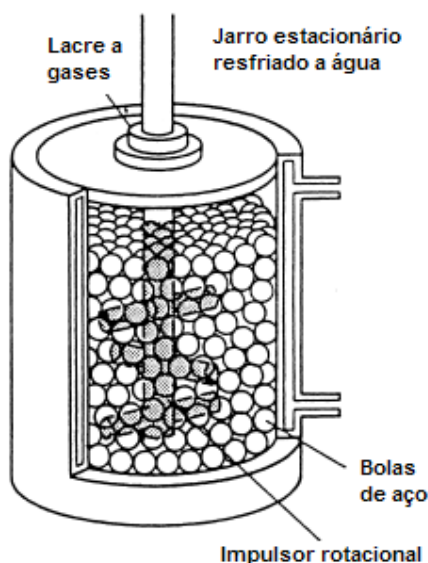


Figura 3.11 – Esquema de uma haste rotacional em um moinho de bolas *attritor* [50].

Esse movimento irregular resulta em ação de impacto dos meios de moagem. Os impulsores proporcionam esse movimento exercendo uma combinação de: ação de impacto nos meios de moagem que, posteriormente, colidem uns com os outros; força de rotação sobre as esferas e força de queda à medida que os meios de moagem caem nos vazios deixados pelos impulsores [57].

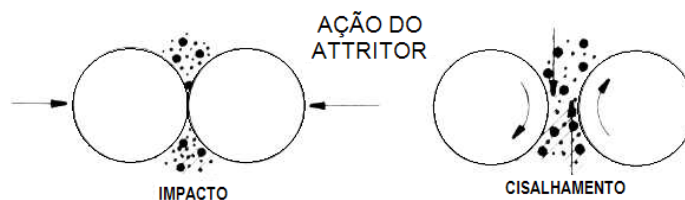


Figura 3.12 – Ação de forças de impacto e cisalhamento no moinho *attritor* [57].

A Figura 3.14 mostra a fotografia do modelo do moinho *attritor* usado no laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo usado nesse trabalho.

O *attritor* é muito versátil. Pode ser usado para moagem de altas temperaturas até temperaturas criogênicas e permite mudança na atmosfera de gases dentro de seu jarro. Além disso, pode ser aplicado a moagens a seco ou a úmido, é fácil de operar, permite a modificação de inúmeras variáveis para se chegar ao produto final e a principal de todas as suas vantagens: é comercializado em

escala industrial. Industrialmente, ele pode chegar a uma capacidade de 40 kg de material, quando se trata de materiais metálicos [50].

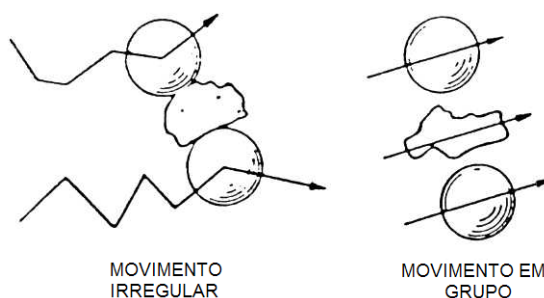


Figura 3.13 – Representação esquemática dos movimentos irregular e em grupo dos meios de moagem. Em um moinho *attritor*, o movimento irregular é preferencial [57].



Figura 3.14 – Fotografia do moinho *attritor* de mesmo modelo utilizado no laboratório do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo [62].

3.3.1.2 Moinho do tipo “spex”

O moinho do tipo “spex” consiste em um sistema mecânico que oscila um frasco cilíndrico de aço em movimentos circulares e o agita tridimensionalmente de modo simultâneo. Tem capacidade de processamento pequena, aproximadamente 20 g de pó por vez, porém a energia de moagem aplicada é elevada devido à alta frequência e velocidade de impacto. A atmosfera pode ser controlada vedando a câmara de moagem [50].

3.3.1.3 Moinho do tipo planetário

O moinho do tipo planetário consiste em frascos de moagem que apresentam movimentos de rotação e translação simultaneamente. Os frascos de moagem, os corpos moedores e o material são submetidos a uma força centrífuga que junto com a rotação promovem a moagem semelhante ao um moinho de bolas convencional, mas com muito mais intensidade e velocidade. Também são usados em laboratório, como o “spex”, não sendo comercializados industrialmente por terem baixa capacidade volumétrica [50].

3.3.2 Moagem de alta energia em polímeros

A moagem de alta energia em polímeros é relativamente recente. Seu conceito iniciou-se em 1988, por Shaw. O primeiro material processado foi poliamida (PA), logo em seguida, polietileno (PE) e, posteriormente, uma mistura desses dois polímeros na mesma proporção [63].

Esta técnica tem sido usada para modificar propriedades físicas dos materiais. Ela pode ser aplicada pós elementares com objetivos de reduzir o tamanho de partícula, amorfização, obtenção de estruturas nanocristalinas e soluções sólidas, entre outros [64, 65]. Para materiais metálicos, geralmente ocorrem dois mecanismos na moagem de alta energia: deformação, fratura e soldagem a frio das partículas do pó. O mesmo mecanismo geral era esperado para polímeros. Entretanto, alguns aspectos do processo podem ser diferentes para polímeros devido a sua natureza molecular em forma de cadeia, baixo módulo elástico e elevada sensibilidade à temperatura [55].

Em muitos estudos, a moagem de alta energia aplicada a polímeros é realizada a temperaturas criogênicas para que sejam menores que a temperatura de transição vítrea (T_g) e permitam um balanço entre fratura e soldagem [66]. Inicialmente, acreditava-se que a moagem de alta energia resultaria em alguns problemas, como a degradação do polímero e a impossibilidade de se obter blendas de polímeros incompatíveis sem o uso de compatibilizadores. A degradação pode ocorrer devido à elevação local da temperatura e à possibilidade de cisão das

cadeias durante as colisões de alta energia entre as bolas do moinho. Posteriormente, foi comprovado que pode haver a miscibilidade de polímeros imiscíveis, pois, durante a moagem, acredita-se criar radicais livres devido à fratura. Esses radicais possibilitam fortemente a formação de novas ligações, combinados com outros radicais de outro polímero e, também, a formação de ligações cruzadas e grafitação [55, 63, 66-69]. Martin e Kander [70], Font et al. [71, 72] e Smith et. al [68, 69, 73-76] estudaram a formação de blendas poliméricas após moagem criogênica (a baixa temperatura). No trabalho de Smith et al. [73] é ilustrado o processo de obtenção de blendas poliméricas em escala molecular, como mostrado na Figura 3.15. Os autores afirmam que, devido a todos os processos que ocorrem durante a moagem, pode haver a cisão da cadeia polimérica ou a abstenção de hidrogênio, tornando a cadeia reativa através da formação de radicais livres. Isso pode resultar em redução da massa molecular ou reação química entre as cadeias, promovendo uma compatibilização *in-situ*. Dessa forma, a técnica de moagem de alta energia pode ser utilizada também em processos de reciclagem, como de pneus, por exemplo, produzindo superfície quimicamente ativa no material devido à cisão de cadeias. Isso permitiria a produção de blendas poliméricas com propriedades úteis e interessantes através da mudança de propriedades de adesão e reatividade das partículas [63, 69, 77].

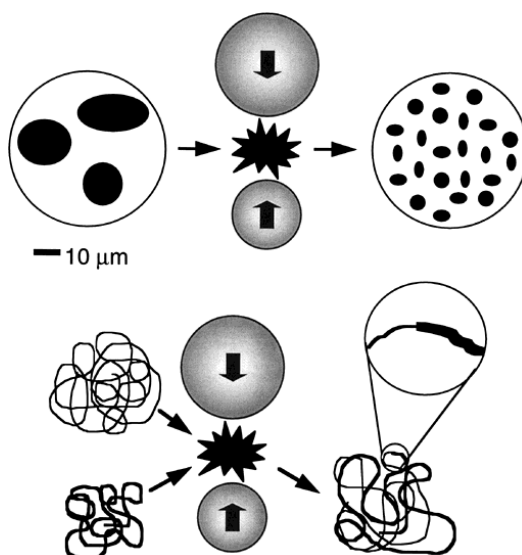


Figura 3.15 – Digrama esquemático da moagem de alta energia para produção de uma blenda nanométrica (superior). Se os materiais são poliméricos, ligação reativa das cadeias também pode ocorrer (inferior) devido à formação de radicais livres por cisão da cadeia [73].

No caso de formação de blendas, a moagem de alta energia supera algumas desvantagens em relação ao uso do processo por solução, como dificuldade de

remoção do solvente. Em relação ao processo por fusão, evita degradação térmica e a separação de fase que geralmente ocorre em polímeros imiscíveis, o que gera uma mistura grosseira possibilitando propriedades mecânicas não desejadas [71, 72, 78].

A ação mecânica sofrida por um sólido durante a moagem também pode causar mudanças estruturais, como transições de fase, por distorções na rede cristalina. Essa ação gera um campo de tensão no sólido em tratamento, manifestando-se pela mudança de posição de átomos das posições estáveis de equilíbrio e mudança no comprimento e ângulo das ligações. Os estados formados são metaestáveis [52]. Bai *et al.* [55] mostraram algumas mudanças estruturais ocorridas no poli(etileno tereftalato) induzidas por moagem mecânica. Em seu trabalho, comprovaram redução no tamanho de partícula, mudança na cristalinidade e no espaçamento intermolecular. Stranz e Köster [78] promoveram a moagem de alta energia criogênica no polipropileno isotático e constataram, através de resultados de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difração de raios X (DRX), que ocorre amorfização do material com o aumento do tempo de moagem. No trabalho de Castricum *et al.* [79], foi realizada moagem de alta energia em amostras de polietileno de alta densidade e de ultra-alta massa molar. Por difração de raios X, observou-se que houve o aparecimento da fase cristalina monoclinica, além da ortorrômbica, presente no material antes do processamento (ver item 3.1.2). Mendes *et al.* [80, 81], também comprovaram a transição de fase ortorrômbica → monoclinica sofrida pelo polietileno processado por moagem de alta energia em moinho planetário.

3.4 Processo de moagem do PEUAMM com PEG

Mediante a todas as vantagens vistas até aqui a respeito do uso do PEUAMM, a baixa viscosidade e capacidade de lubrificação do PEG e as modificações físicas e químicas provocadas pela moagem de alta energia em polímeros, pretendeu-se juntar todas essas componentes a fim de verificar a influência que uma causa sobre a outra. A intenção é determinar se há favorecimento nas interações do PEG com o PEUAMM após moagem, quais as mudanças ocorridas e buscar compreendê-las.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Foi utilizado polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) fornecido pela Braskem, sob o nome comercial de UTEC[®] 6541. Algumas de suas propriedades estão listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades físicas do UTEC[®] 6541 [82].

	Método	Unidade	Valores Típicos
Massa Molar Média	Interno (Braskem)	g/mol	$8,0 \times 10^6$
Densidade	ASTM D 792	g/cm ³	0,925
Densidade Aparente	ASTM D 1895	g/cm ³	0,45
Tamanho Médio de Partícula Dp50	ASTM D 1921	µm	130

O polietileno glicol foi fornecido pela Oxiteno sob o nome comercial de ULTRAPEG 4000 F USP[®], com faixa de massa molar de 3600-4400 g/mol. Na seqüência, a notação usada para designar esse material será PEG 4000.

4.2 Métodos

4.2.1 Moagem de alta energia

a) PEUAMM: As primeiras moagens de alta energia foram realizadas em moinho do tipo *attritor* (01HD, Union Process) instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, semelhante ao mostrado na Figura 3.14.

O PEUAMM foi processado em atmosfera ambiente no moinho descrito, utilizando jarro e haste de aço e resfriamento a água. A moagem foi realizada por 8 horas, com poder de moagem de 40:1 (2 quilogramas de meios de moagem de aço de diâmetro de 6,35 mm e 50 g de pó PEUAMM), variando-se as velocidades de rotação da haste impulsora em 200, 300, 400, 500 e 600 rpm.

O critério de escolha dos parâmetros tempo e poder de moagem foi o trabalho de Mendes [81], que mostrou que, para o moinho *attritor*, nesses parâmetros, foram alcançadas maiores modificações nos difratogramas de raios X, com o aparecimento mais pronunciado do pico de monoclinico.

b) MEDIDA DE TEMPERATURA DE MOAGEM: Na seqüência, foram realizadas moagens do PEUAMM em moinho do tipo *attritor* (01HD, Union Process) instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, com a finalidade de se medir a temperatura atingida dentro do jarro logo após a moagem. A moagem foi realizada por 8 horas, com poder de moagem de 40:1 (2 quilogramas de meios de moagem de aço de diâmetro de 6,35 mm) e velocidade de rotação de 500 rpm. Utilizaram-se haste e jarro de aço inoxidável AISI 316 (padrão de todas as moagens) e jarro polimérico (de PEUAMM) com haste metálica revestida de polímero. As temperaturas após as moagens foram medidas com termopar cromel-alumel do tipo K e coletadas em um multímetro digital (ET-2615, Minipa). O procedimento constituiu em abrir uma pequena tampa na parte superior do jarro assim que o moinho foi parado, onde se inseriu imediatamente o termopar até estabilização da temperatura. Segundo Kwon et al. [83], o tempo requerido para redistribuição do calor após se desligar o moinho é de aproximadamente 30 s, após o qual se começa a perder calor para o meio externo. Portanto, o aparato foi preparado a fim de evitar tempos maiores que 30 s entre a parada do moinho e o início da medida.

c) PEUAMM COM PEG: A moagem de alta energia foi realizada em moinho do tipo *attritor* (01HD, Union Process) instalado no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Amostras de PEUAMM com PEG foram processadas em atmosfera ambiente no moinho descrito, utilizando jarro e haste de aço e resfriamento a água. A moagem foi realizada por 8 horas, com poder de moagem de 40:1 (2 quilogramas de meios de moagem de aço de diâmetro de 6,35 mm e 50 g de material polimérico), variando-se as velocidades de rotação da haste impulsora em 200, 400 e 600 rpm e as porcentagens em massa de polietilenoglicol em 1, 2, 4 e 8%, sendo esta última porcentagem aplicada somente às moagens a 400 e 600 rpm.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para essa caracterização usou-se o microscópio eletrônico SSX-500, da Shimadzu, instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

As partículas das amostras de PEUAMM foram coladas nos porta-amostras com fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro (ouro 24 K/ouro paládio). Partículas de PEG 4000 também foram analisadas por MEV.

Da mesma forma, foram coletadas imagens de MEV de amostras de PEUAMM (moída a 500 rpm e não moída), PEG 4000 e da mistura de PEUAMM com 8% de PEG (moída e não moída) após experimentos de DSC. Para isso, os cadinhos de alumínio foram abertos após DSC e as amostras contidas neles foram analisadas por MEV como descrito.

4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

a) PEUAMM: Foi utilizado equipamento modelo DSC-60, da Shimadzu, instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais, da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras de aproximadamente 5 miligramas foram colocadas em cadinhos de alumínio. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min da temperatura ambiente (T_{amb}) até 200°C, permanecendo por 5 minutos a essa temperatura e, posteriormente, resfriamento a 5°C/min até T_{amb} . O experimento foi realizado com fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min.

b) PEUAMM COM PEG: Foi utilizado o mesmo equipamento descrito no item acima. As amostras moídas de PEUAMM com PEG de aproximadamente 5 miligramas foram colocadas em cadinhos de alumínio, enquanto o cadinho de referência estava vazio. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min da temperatura ambiente (T_{amb}) até 200°C, permanecendo por 5 minutos a essa temperatura e, posteriormente, resfriamento a 5°C/min até T_{amb} . O experimento foi realizado com fluxo de gás nitrogênio de 50 ml/min por 3 ciclos térmicos. Posteriormente, passaram pela análise de DSC as amostras moídas a 400 (1 ciclo térmico) e 600 rpm (2 ciclos térmicos), pesando-se os cadinhos tampados antes e depois da análise para verificar perda de massa. Também foram feitos ciclos de DSC com amostra de PEG

4000 sem moer até uma temperatura de 70°C, usando mesmas taxas de aquecimento e resfriamento citadas anteriormente.

Uma amostra de PEUAMM com 8% em peso de PEG sem ter sido processado por moagem também passou pela análise térmica de DSC, usando as mesmas taxas de aquecimento e resfriamento citadas.

4.2.4 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X foi realizada no equipamento modelo XRD-6000, da Shimadzu, instalado no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Usou-se radiação de CuK_α ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$) e varredura de $1^\circ/\text{min}$ em modo contínuo. A deconvolução dos picos dos difratogramas foi realizada por *software*, utilizando função Gaussiana.

4.2.5 Microscopia de força atômica (MFA)

Foram coletadas imagens por microscopia de força atômica (MFA) do pó de PEUAMM após moagem a 500 rpm durante 8 horas em moinho attritor, com poder de moagem de 40:1. A análise foi feita em modo dinâmico com frequência de varredura de 0,5 Hz, no equipamento SPM 9600 da Shimadzu, localizado no Laboratório Multiusuário (LABMU) da UEPG, utilizando ponteiros de não-contato NCHR-10 recobertas por alumínio, com ressonância de 320 KHz, e constante de força de 42 N/m, da fabricante Nano World.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Amostras de PEUAMM

5.1.1 Temperatura de moagem

Usando o método do item 4.1.1 b) , chegou-se a uma temperatura de 42 °C após moagem usando jarro e haste metálicos. Para moagem em jarro de polímero com haste revestida de polímero, a temperatura atingida após moagem foi de 93 °C. Como o moinho utiliza resfriamento a água (em que a água circula em volta do jarro de moagem como mostra a Figura 3.11) e o PEUAMM possui condutividade térmica muito menor que o aço inox AISI 316 (0,4 W/mK para PEUAMM [82] contra 16,2 W/mK para o aço [84]) era de se esperar que a moagem em jarro polimérico resultasse em uma maior temperatura após processamento. Sendo assim, verifica-se que a moagem de alta energia com esse tipo de jarro é inadequada para se observar o aparecimento da fase monoclinica, já que esta retorna a sua forma ortorrômbica a aproximadamente 60-70 °C [6, 20].

5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Microscopia de força atômica (MFA)

As micrografias da Figura 5.1 apresentam a morfologia do pó nascente de reator do PEUAMM. Observa-se que as partículas são porosas, têm formato aproximadamente arredondado e são conectadas por estruturas fibrilares. Myasnikova et al. [85] estudaram essa estrutura e afirmam que ela se forma na presença de catalisadores onde a taxa de síntese é alta, deformando o produto polimérico.

As micrografias de MEV da Figura 5.2 mostram a evolução do processo de moagem de alta energia na morfologia da amostra em pó de PEUAMM. A Figura 5.2a apresenta a morfologia do pó de PEUAMM antes do processo de moagem, coincidindo com a morfologia encontrada na literatura [81, 86-88]. As micrografias 5.2b, 5.2c, 5.2d, 5.2e e 5.2f representam, respectivamente, a morfologia do pó nas moagens realizadas a 200, 300, 400, 500 e 600 rpm.

Observa-se que, com o aumento da velocidade de rotação na moagem, as partículas, antes com aspecto mais arredondado (Figura 5.2a), adquiriram formato mais achatado, com aspecto de *flakes*, como reportado por Castricum *et al.* [79]. Na micrografia da Figura 5.2f, feita na amostra processada a 600 rpm, nota-se que os *flakes* apresentam-se ainda mais achatados, com aspecto de bordas fraturadas, evidenciando a ação da força de cisalhamento elevada gerada pelos impulsores nessa velocidade de rotação. Assim, pela seqüência de imagens da Figura 5.2, observa-se que há a tendência de haver primeiramente o achatamento das partículas e, posteriormente, a fratura dos *flakes*.

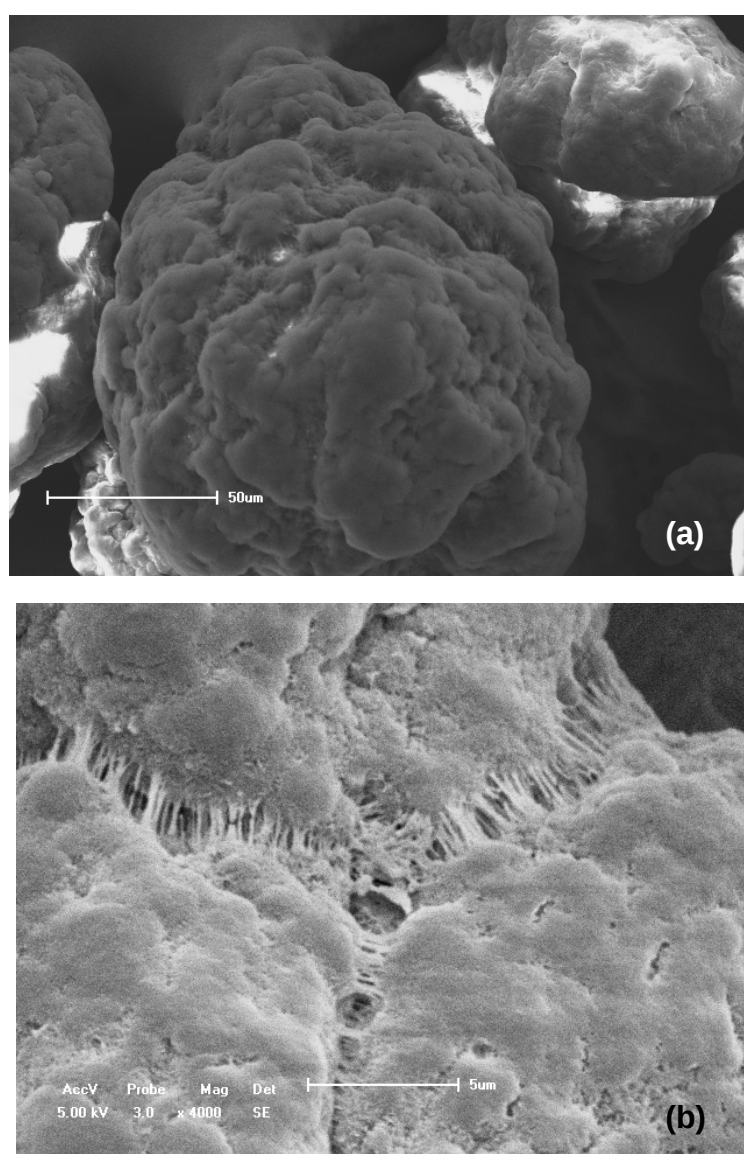


Figura 5.1: (a) e (b) - Micrografias de MEV do pó nascente de reator do PEUAMM.

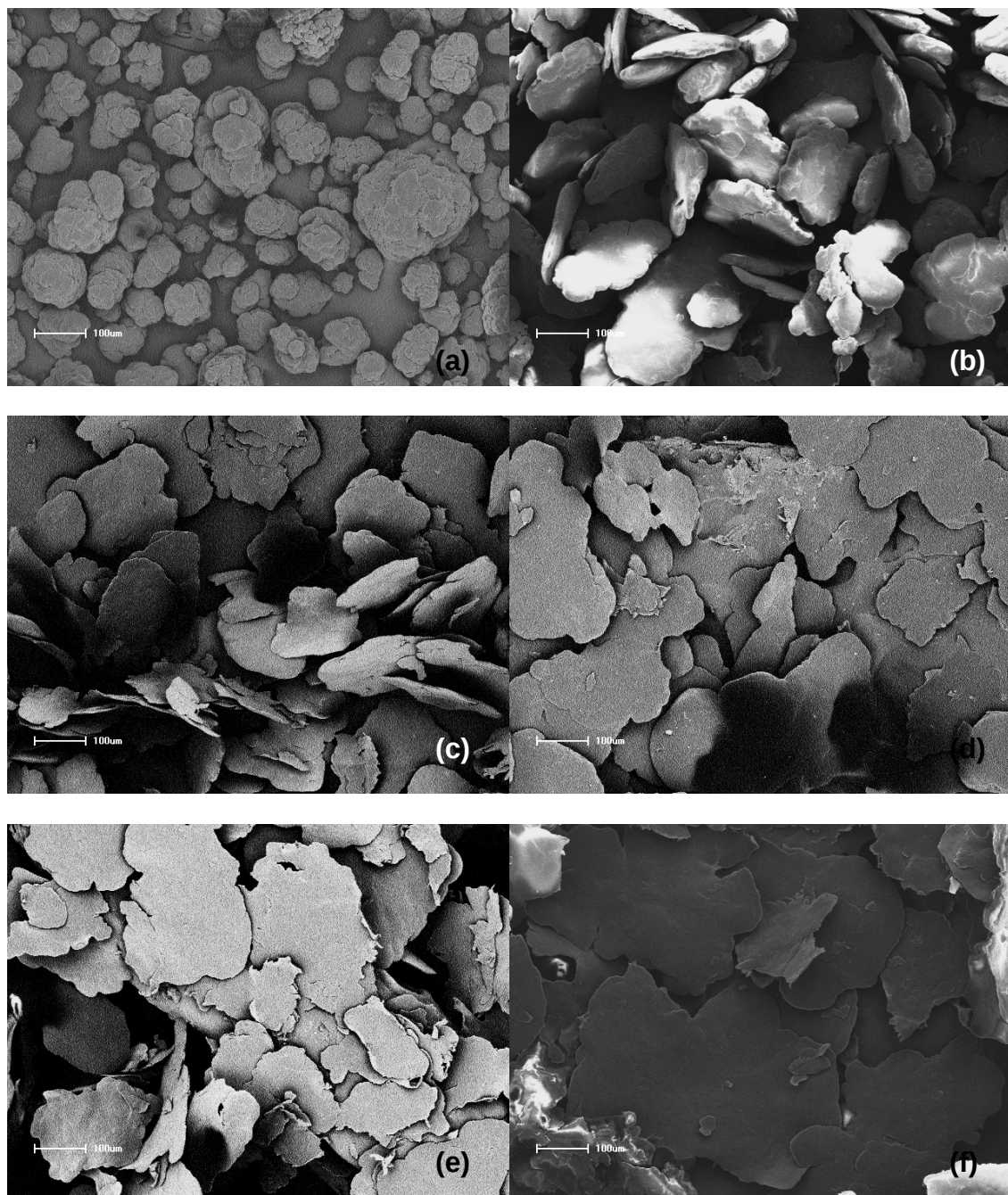


Figura 5.2 – Micrografias de MEV para amostras de PEUAMM: (a) antes da moagem, (b) processada por moagem de alta energia em moinho *attritor* a 200 rpm; (c) a 300 rpm; (d) a 400 rpm; (e) a 500 rpm; (f) a 600 rpm.

As micrografias da Figura 5.3 mostram, com maiores detalhes, *flakes* do PEUAMM moído a 500 rpm por 8 horas com poder de moagem de 40:1. Observa-se que as forças de impacto e cisalhamento geradas pelos meios de moagem nas partículas de polímero promoveram achatamento da partícula, analogamente a um rolo ao abrir massa de pizza. Dessa forma, observam-se aberturas no *flake*, como se tivesse sido muito esticado, a ponto de rasgar, conforme fissuras mostradas no

detalhe da figura. Também se observam pedaços das partículas que se sobrepõem e partículas que soldam umas na outras, devido ao cisalhamento exercido.

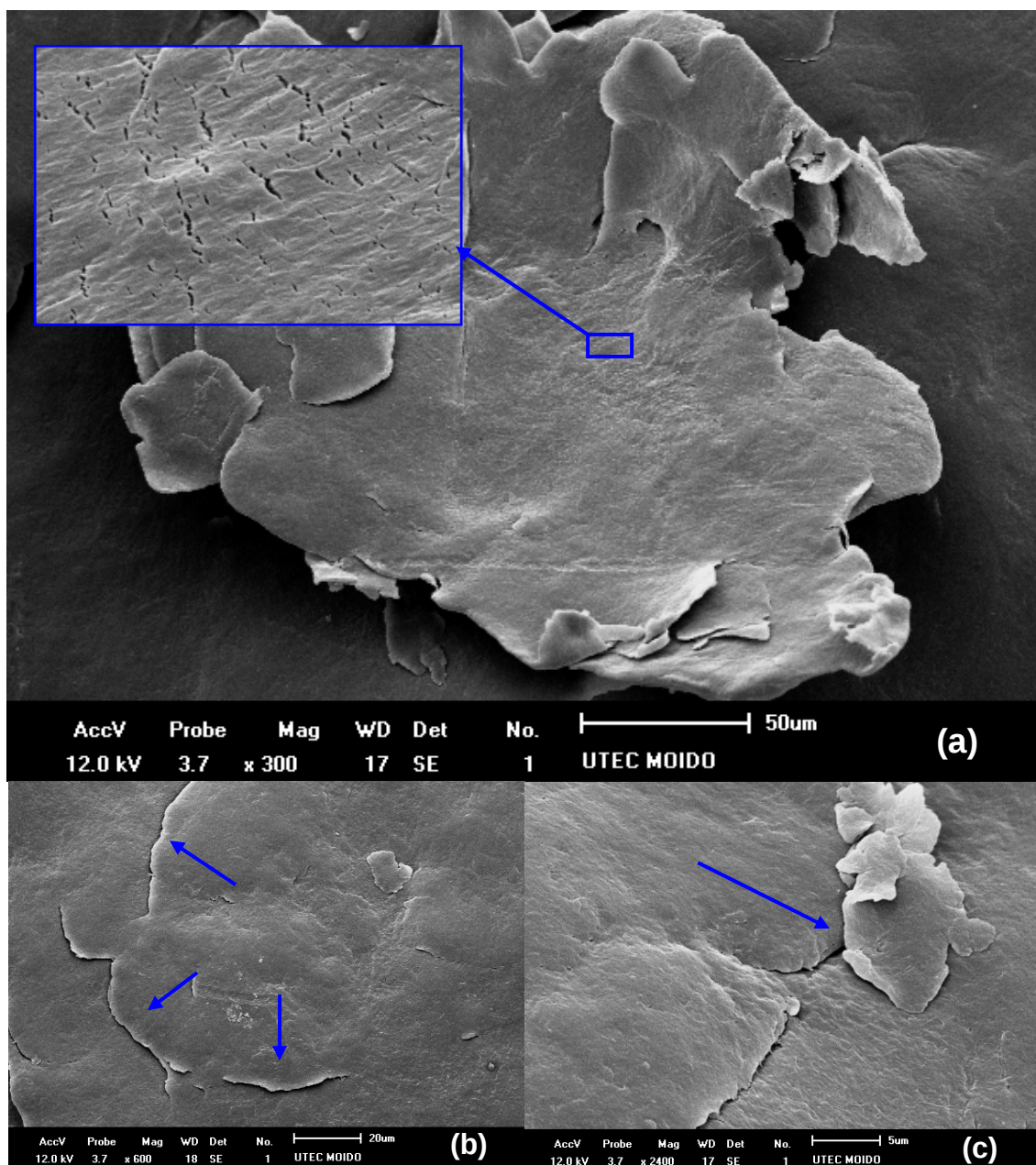


Figura 5.3: Micrografias de PEUAMM processado por moagem de alta energia em moinho attritor (500 rpm, 8 horas): (a) detalhe das microfissuras, (b) as flechas apontam regiões de sobreposição de partes da partícula, (c) a flecha indica uma partícula soldada sobre outra.

As diferenças de relevo na partícula de PEUAMM processada por moagem de alta energia em moinho attritor a 500 rpm por 8 horas são mostradas nas imagens de microscopia de força atômica da Figura 5.4. As regiões escuras são regiões mais baixas. As regiões I e II destacadas nas imagens podem estar relacionadas a microfissuras, semelhantes às mostradas na Figura 5.3 (a).

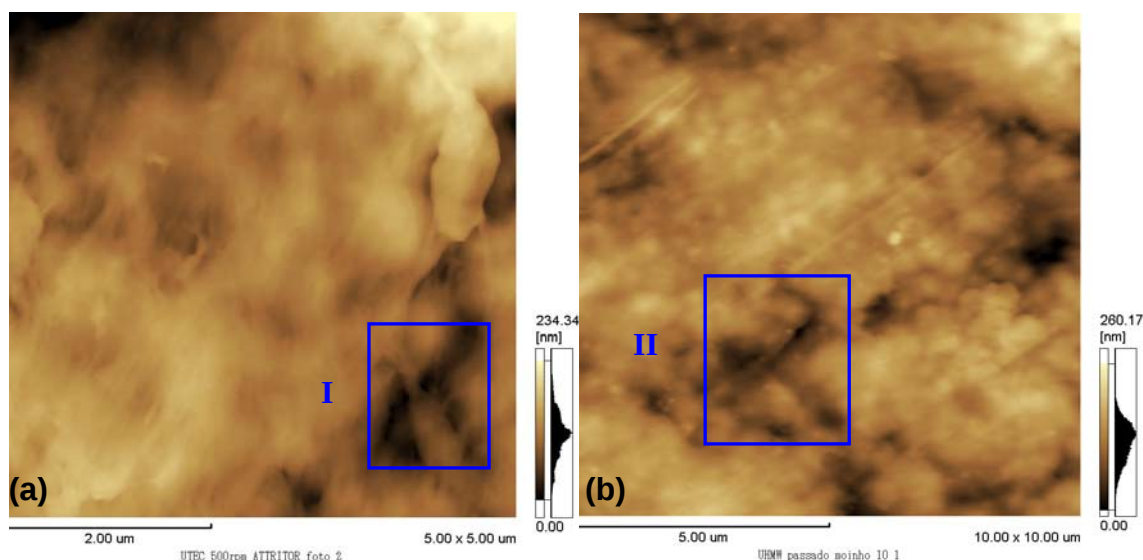


Figura 5.4: (a) e (b) – Imagens de MFA da amostra de PEUAMM processado por moagem de alta energia em moinho attritor (500 rpm, 8 horas).

Também foram coletadas imagens de MEV de amostras de PEUAMM após análise de DSC. A Figura 5.5 (a) mostra o PEUAMM não moído e a (b) mostra o moído a 500 rpm por 8 horas.

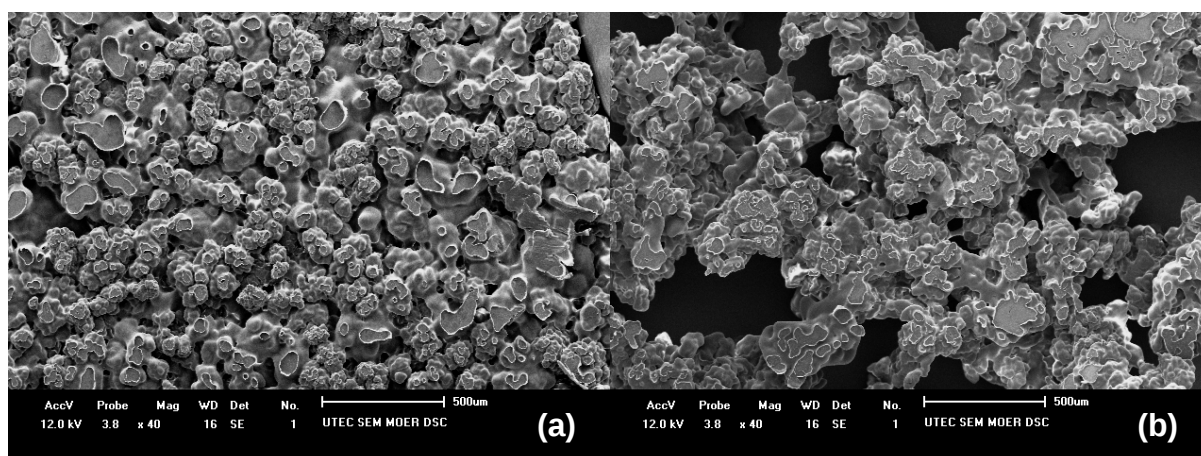


Figura 5.5 - Micrografias de MEV após DSC para amostra de PEUAMM: (a) não moído e (b) moído a 500 rpm por 8 horas em attritor.

Nota-se que o material não funde totalmente, pois não forma um filme contínuo no fundo do cadinho de alumínio do DSC, e sim, aglomerados em processo de sinterização, como mostram as imagens de maior resolução da Figura 5.6. As partículas da amostra moída, antes em forma de *flakes*, após aquecimento adquirem formato arredondado semelhante ao da amostra não moída através do coalescimento das partículas. Também se observa que há muito mais regiões vazias no cadinho que continha a amostra moída (Figura 5.5(b)) do que na que continha

PEUAMM não moído (Figura 5.5(a)). Isso ocorreu porque a densidade aparente do material moído é menor do que a densidade do material não processado por moagem de alta a energia. No trabalho de Lima et al. [89], é estudada a variação de densidade aparente do pó de PEUAMM em função do tempo de moagem em moinho *attritor* e observou-se que o pó moído em forma de *flakes* apresentou decréscimo na densidade aparente de aproximadamente 58% para 8 horas de moagem e 79% para 2 horas comparado com o pó não moído. Sendo assim, em um mesmo volume (um cadinho de DSC, por exemplo) caberia aproximadamente duas vezes e meia menos material moído por 8 horas comparado com o pó não moído.

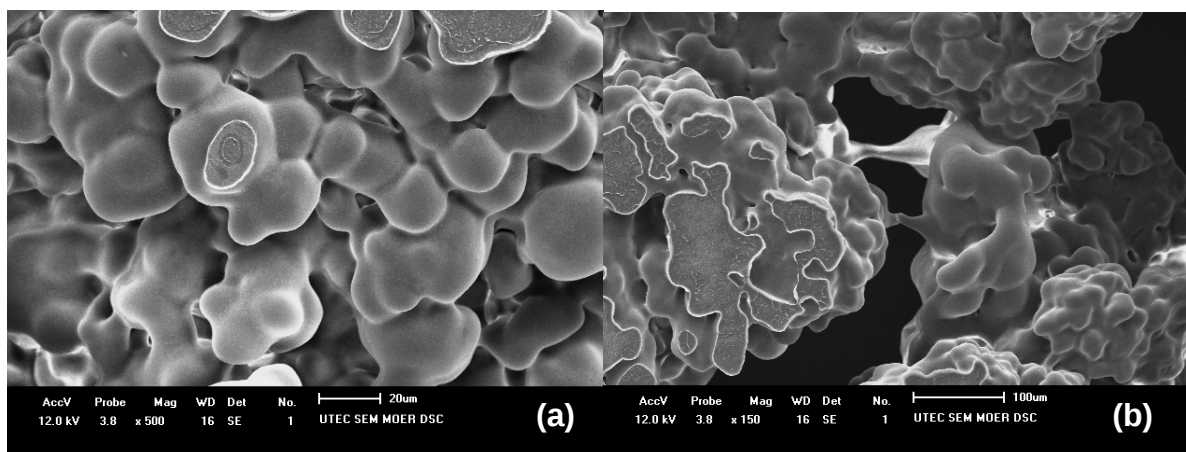


Figura 5.6 - Micrografias de MEV após DSC para amostra de PEUAMM: (a) não moído e (b) moído a 500 rpm por 8 horas em attritor.

5.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A Figura 5.7 mostra as curvas de DSC para as amostras de PEUAMM processadas por moagem de alta energia a 300 e a 600 rpm e não processada. Essas curvas apresentam a primeira transição de fusão do material, caracterizada por um pico endotérmico pronunciado. A temperatura de fusão encontrada para as amostras não apresentou variação considerável, ficando em torno de 143 °C, caracterizando a temperatura encontrada para esse material [2]. De acordo com Stranz e Köster [78], havendo a formação de muitas ligações cruzadas ou quebra das cadeias que levasse a alto grau de degradação do material, o pico de fusão não estaria presente na análise térmica. Isto indica que, semelhantemente com o que aconteceu com o polipropileno isotático em seu trabalho, a moagem mecânica

provavelmente não provocou degradação ou formação número de ligações cruzadas significativos no PEUAMM. Da mesma forma, presumiu-se que não houve a amorfização do material devido ao processo de moagem, pois os valores de cristalinidade não variaram significativamente e nem seguiram uma lógica de modificação, como mostra a Tabela 5.1.

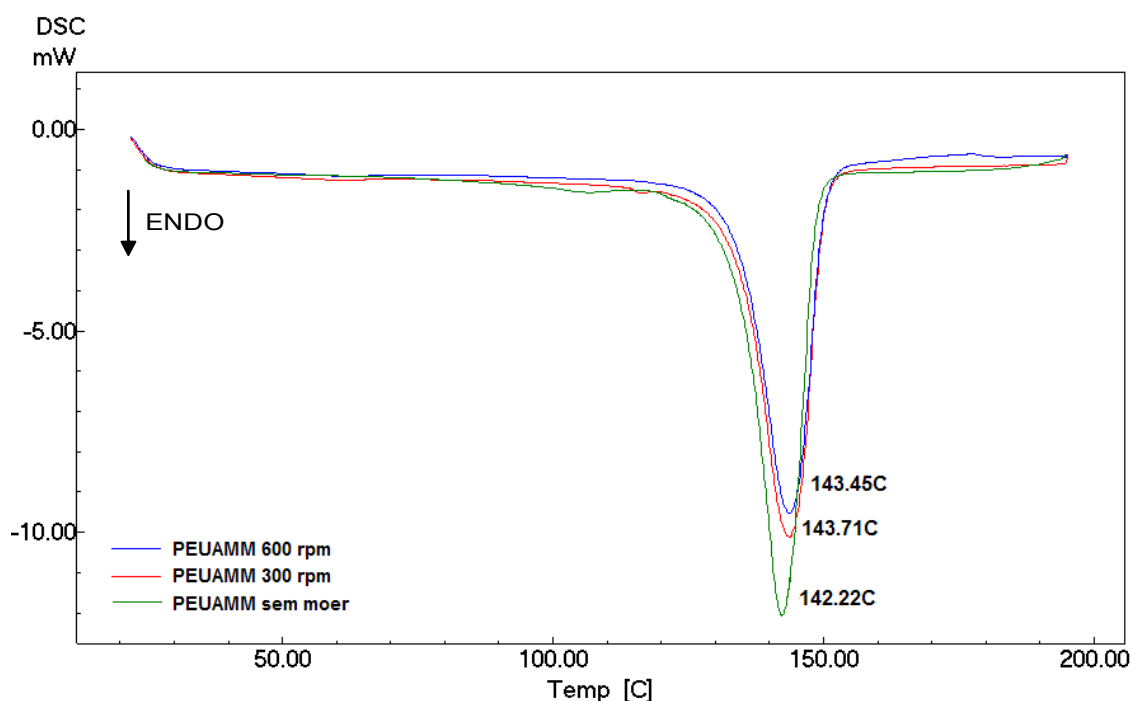


Figura 5.7 – Curvas de DSC mostrando a 1ª transição de fusão para o PEUAMM não processado, processado por moagem de alta energia a 300 rpm e a 600 rpm.

A segunda temperatura de fusão para as três amostras resultou menor, sendo de 135 °C para o PEUAMM sem moer, 134°C para o PEUAMM moído a 300 rpm e 137°C para o PEUAMM moído a 600 rpm. Sendo assim, a diferença fica em torno de 6 a 9 °C da primeira para a segunda temperatura de fusão para as amostras. Segundo Chanzy et al. [90], a máxima temperatura na segunda fusão de polietilenos sempre será menor do que a primeira, diferindo em aproximadamente 6 ou 7 °C. Essa situação ocorre devido a diferença de morfologia cristalina do pó nascente de reator para o fundido que é posteriormente recristalizado. No primeiro caso, a polimerização e posterior cristalização em um reator proporciona uma conformação mais ordenada e com menor emaranhamento, formando cristais mais estáveis. Quando ocorre a primeira fusão, a estrutura original é destruída e, na recristalização,

é rearranjada em uma forma mais emaranhada, menos estável e que necessita, portanto, de menor energia para ser destruída [18].

O grau de cristalinidade do material é calculado pela Equação 5.1, onde %C é o grau de cristalinidade (medido em porcentagem), $\Delta H_{\text{fusão}}$ é a entalpia de fusão da amostra e $\Delta H_{\text{fusão}}^0$ é a entalpia de fusão para o polietileno 100% cristalino, considerado 69 cal/g [6, 91].

$$\%C = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{\Delta H_{\text{fusão}}^0} \cdot 100 \quad (\text{Equação 5.1})$$

Os valores de grau de cristalinidade para cada amostra estão expostos na Tabela 5.1. Nota-se que o processo de moagem pouco variou a porcentagem de cristalinidade. Também não se observa relação linear da velocidade de rotação com a pequena variação no grau de cristalinidade; variação esta que pode estar relacionada a variações de medida.

Outro fator que comprova a pequena variação de cristalinidade é a temperatura de fusão, mostrada na Figura 5.7. Significativa diminuição na cristalinidade diminuiria a temperatura e entalpia de fusão de forma mais drástica.

Tabela 5.1 – Entalpia de fusão e porcentagem de cristalinidade para as amostras de PEUAMM sem moer e após moagem em diferentes velocidades de rotação.

Material	$\Delta H_{\text{fusão}}$ (cal/g)	% cristalinidade
PEUAMM sem moer	36	52
PEUAMM – 200 rpm	38	55
PEUAMM – 300 rpm	33	48
PEUAMM – 400 rpm	39	57
PEUAMM – 500 rpm	34	50
PEUAMM – 600 rpm	38	56

Joo *et al.* [18] e Roe e Gieniewski [92] mostraram que há diferença entre a porcentagem de cristalinidade calculada por DSC e por DRX. Isso acontece porque a DRX é realizada com temperatura próxima à ambiente e o DSC envolve mudanças conformacionais ocorridas devido ao aquecimento da amostra. De acordo com os resultados mostrados nos trabalhos citados, essa diferença fica em torno de 1 a 10%. Joo *et al.* [18] ainda afirmam que, com o aumento da proporção de fase monoclinica, é maior a diferença de cristalinidade de ambos os métodos. Neste trabalho, utilizou-se o grau de cristalinidade encontrado por DSC, pois é uma

informação chave para deconvolução dos difratogramas de raios X, apresentados no item a seguir.

5.1.4 Difração de raios X (DRX)

A Figura 5.8 mostra os difratogramas de raios X das amostras de PEUAMM moídas nas diferentes velocidades de rotação, podendo-se observar a diferença de intensidade dos picos característicos de cada fase. Os números 1, 2 e 3 na Figura 5.8 são usados classificar os picos monoclinico, ortorrômbico a aproximadamente $21,5^\circ$ e ortorrômbico a aproximadamente $23,9^\circ$, respectivamente. A Figura 5.9 mostra o gráfico de intensidades dos picos 1, 2 e 3 em relação a cada velocidade de rotação. Pode-se observar que a intensidade do pico 1 aumenta a medida que o picos 2 e 3 diminuem, reforçando a idéia de que a fase monoclinica tem origem na fase ortorrômbica.

Tendo calculado a porcentagem de fase cristalina nas amostras através de DSC, achou-se a quantidade de fase amorfa pela simples relação da Equação 5.2. Sabendo que a área total de todos os picos (ou halo) referentes a determinada fase está diretamente relacionada com a quantidade de fase a qual se refere, como mostraram Joo *et al.* [18], Russell *et al.* [24] e Luo *et al.* [26], foi possível estimar o halo amorfo nos difratogramas de difração de raios X, como mostram as Figuras 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15.

$$\%AMORFO = 100 - \%C \quad (\text{Equação 5.2})$$

Procurou-se usar as áreas dos picos como fonte de informação sobre a quantidade de fase porque o uso das intensidades geraria resultados menos confiáveis, visto que picos e o halo amorfo se sobrepõem, gerando intensidades que são contribuições de dois ou mais picos, alterando os valores reais de intensidade.

Posteriormente à estimativa do halo amorfo, foi possível estimar as fases cristalinas do PEUAMM pela prévia informação sobre a localização de seus picos característicos no difratograma e pela sua combinação linear, que regenera o espectro original.

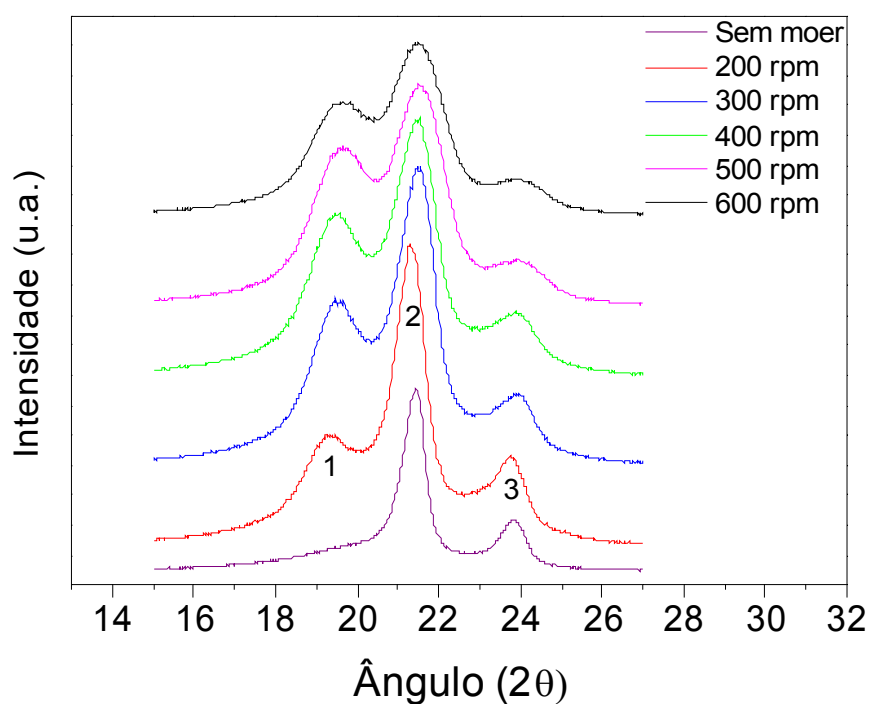


Figura 5.8 – Difratoogramas de DRX para PEUAMM moído a diferentes velocidades de rotação. O número 1 evidencia o pico monoclinico e os números 2 e 3 evidenciam os picos ortorrômnicos.

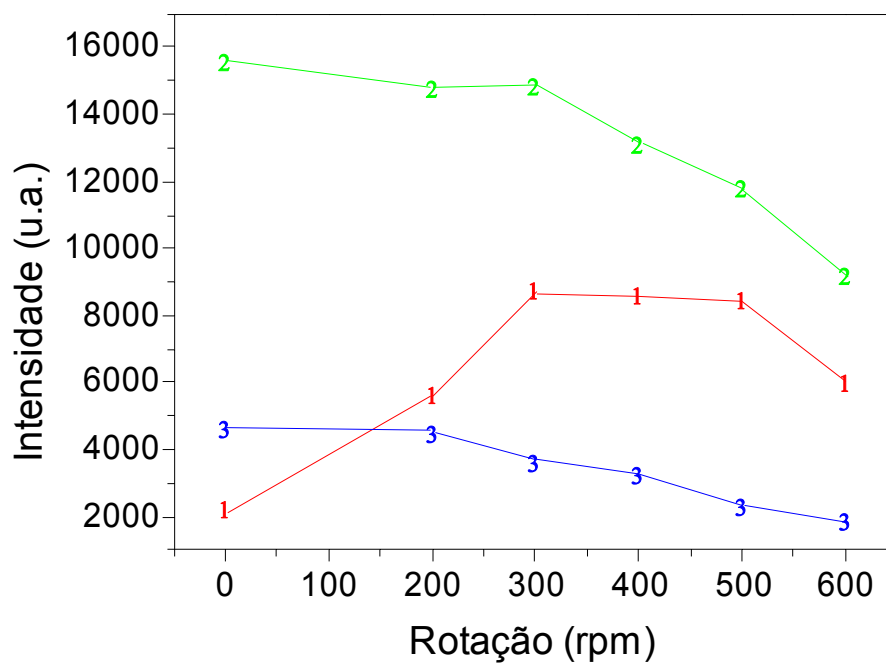


Figura 5.9 – Variação das intensidades do pico 1 (monoclinico) e dos picos 2 e 3 (ortorrômnicos) em relação a velocidade de rotação na moagem.

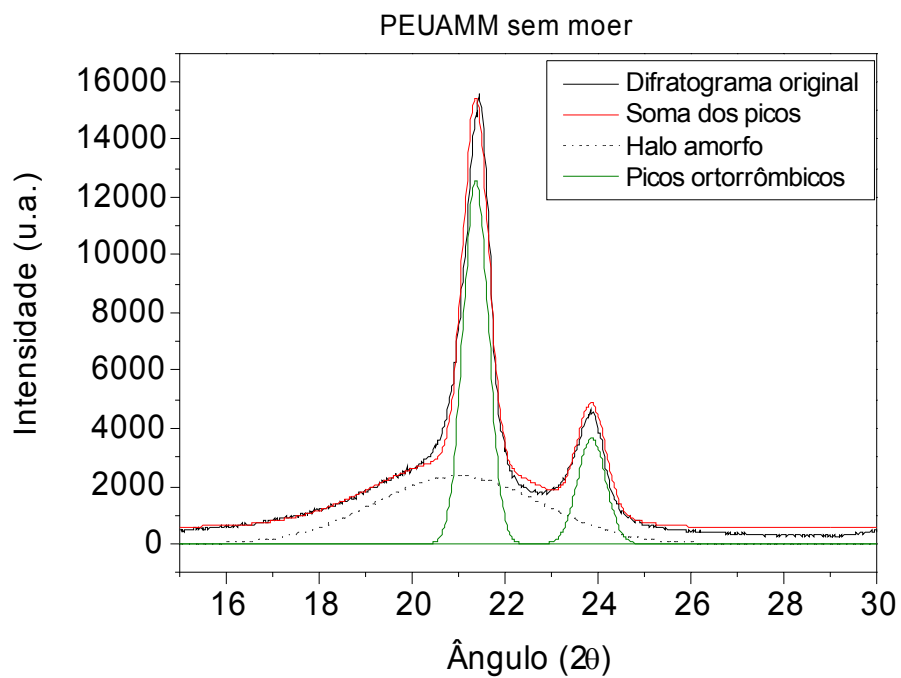


Figura 5.10 – Difratoograma do PEUAMM sem moer e análise quantitativa das fases presentes.

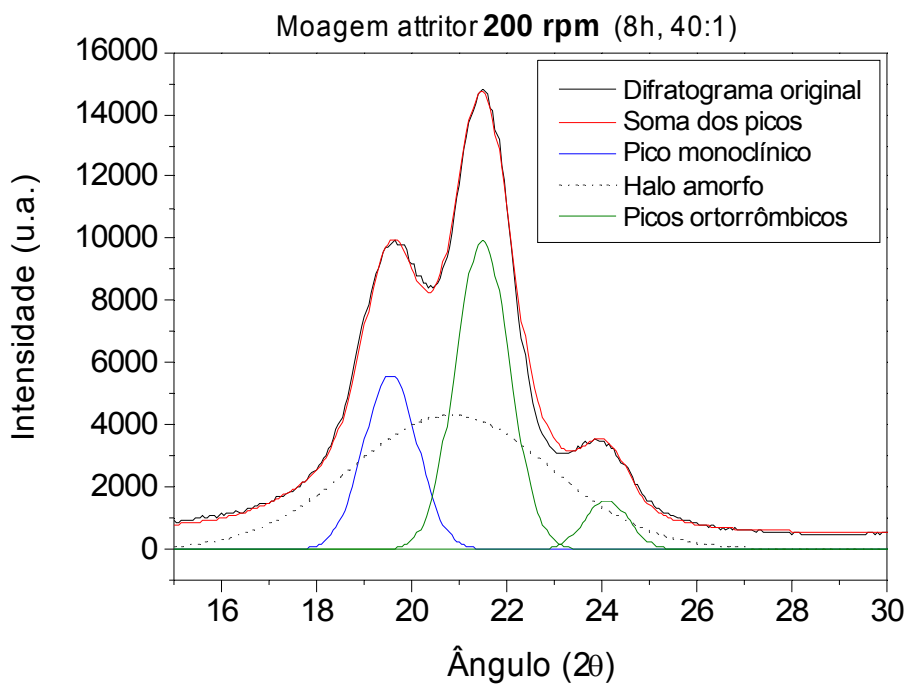


Figura 5.11 - Difratoograma do PEUAMM moído a 200 rpm e análise quantitativa das fases presentes.

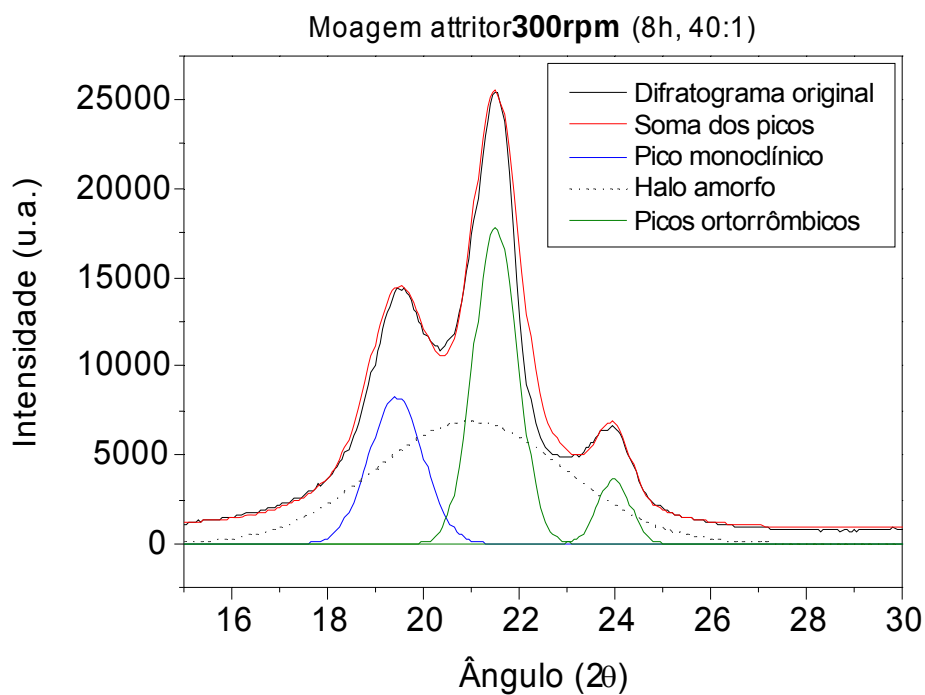


Figura 5.12 – Difratograma do PEUAMM moído a 300 rpm e análise quantitativa das fases presentes.

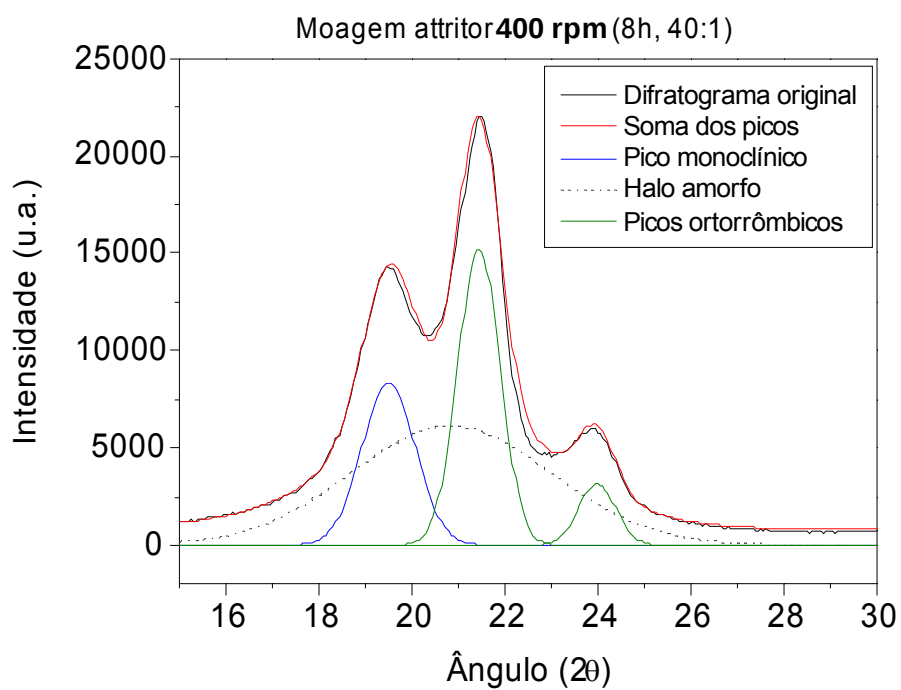


Figura 5.13 – Difratograma do PEUAMM moído a 400 rpm e análise quantitativa das fases presentes.

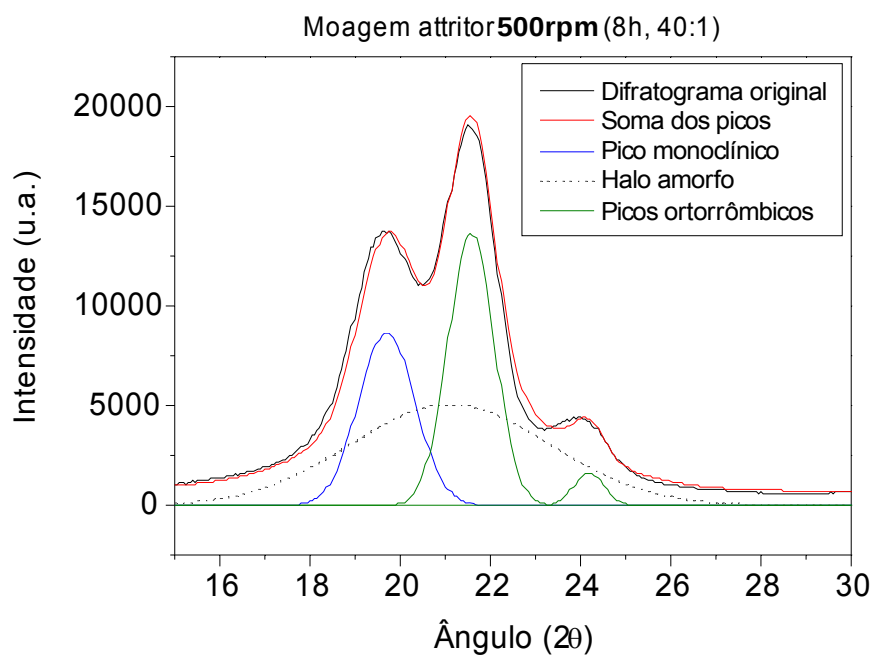


Figura 5.14 – Difratograma do PEUAMM moído a 500 rpm e análise quantitativa das fases presentes.

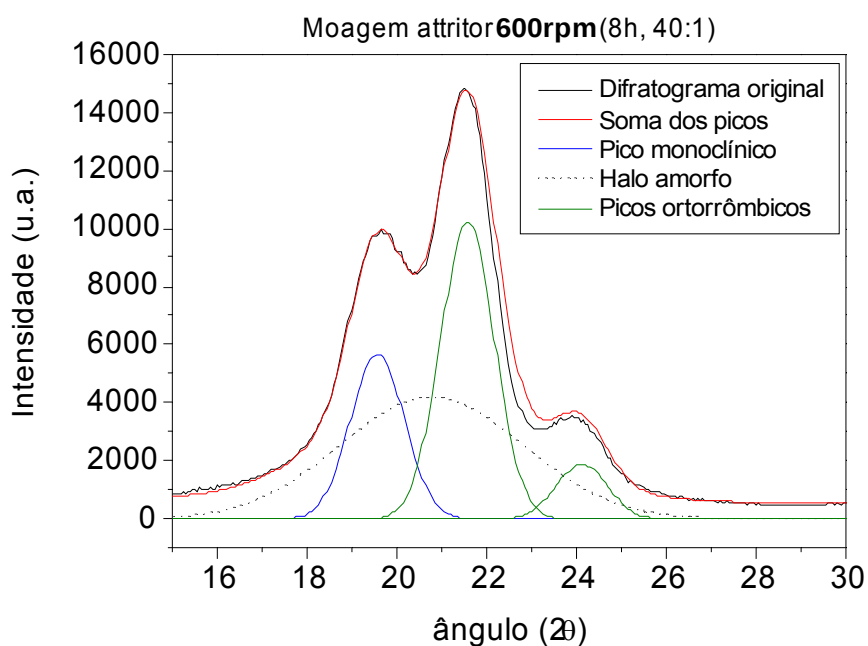


Figura 5.15 - Difratograma do PEUAMM moído a 600 rpm e análise quantitativa das fases presentes.

Os difratogramas das Figuras 5.10-5.15 mostram a separação dos picos do PEUAMM, em que os picos azuis referem-se ao plano mais densamente empacotado da fase monoclinica $(001)_M$. Os picos verdes em aproximadamente

21,4° e 23,9° são característicos dos planos (110)_O e (200)_O da fase ortorrômbica, respectivamente. O pico mais largo, mostrado em linha tracejada, representa o halo amorfo. O espectro original está representado pela linha preta.

A porcentagem de cada fase foi, então, calculada pela razão das áreas referentes a cada fase e da área total do difratograma, resultando nos dados da Tabela 5.2. As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam graficamente esses dados.

Tabela 5.2 - Dados de porcentagem de fase obtidos através da deconvolução dos picos de DRX e do halo amorfo por DSC: MC=monoclínico, OR=ortorrômbico, AM= amorfo.

Material	% MC	%OR	%AM	%AM (por DSC)
PEUAMM sem moer	0	52	48	48
PEUAMM – 200 rpm	13	43	44	45
PEUAMM – 300 rpm	17	34	49	52
PEUAMM – 400 rpm	18	31	51	43
PEUAMM – 500 rpm	22	31	47	50
PEUAMM – 600 rpm	18	37	45	44

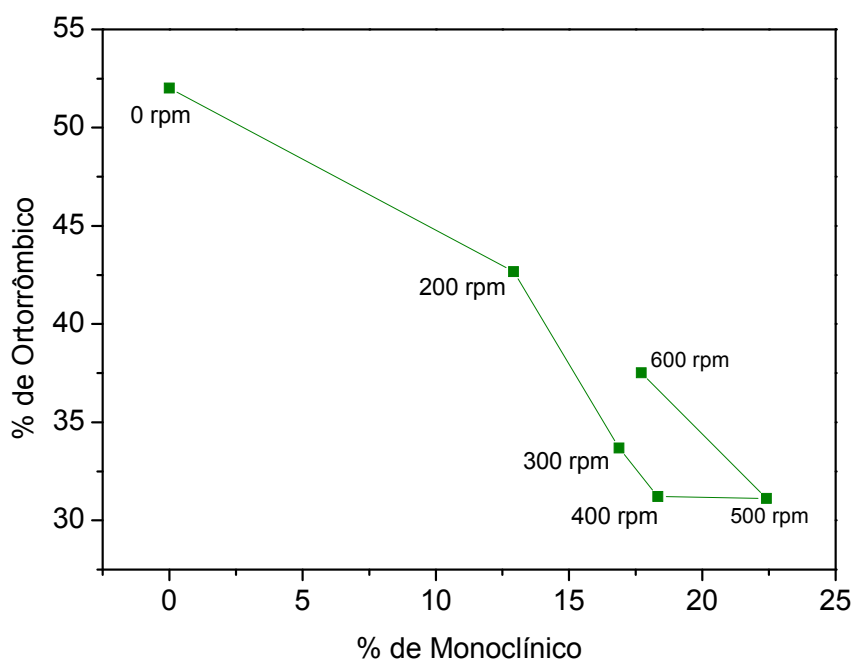


Figura 5.16 – Correlação direta entre a proporção de fases ortorrômbica e monoclínica no PEUAMM antes e após moagem a diferentes velocidades de rotação.

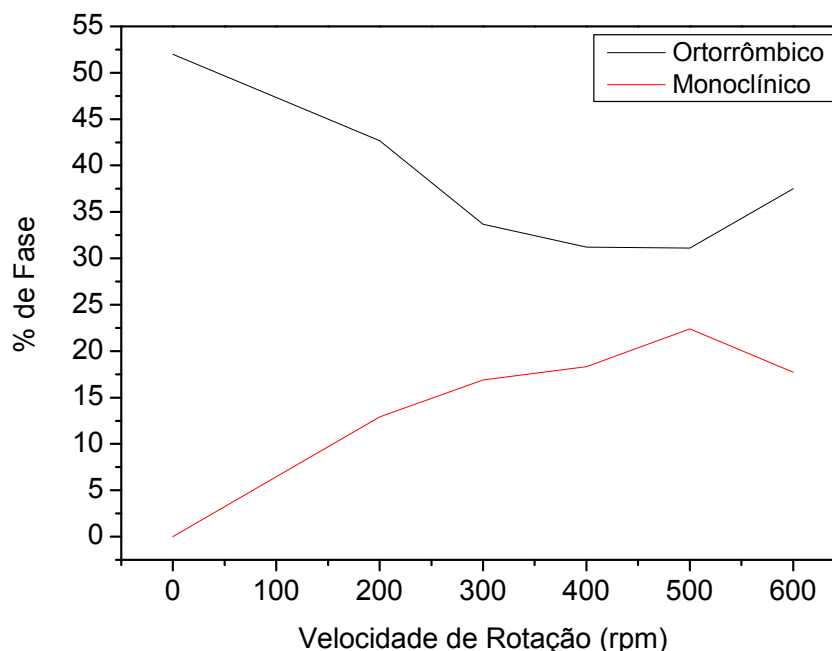


Figura 5.17 – Comportamento das proporções de fases com o aumento da velocidade de rotação da haste impulsora do moinho.

Nota-se que, para o polímero que não sofreu processo de moagem, o pico de monoclinico não é evidente, reforçando a afirmação de que, em polietilenos que não passaram por processo de deformação, a quantidade de fase monoclinica é muito baixa [18]. À medida que a rotação do moinho foi aumentada, observa-se um aumento da quantidade de fase monoclinica e decréscimo da fase ortorrômbica até 500 rpm. Esse resultado coincide com a literatura [10, 12, 13, 18, 24] indicando que a fase monoclinica é originada da fase ortorrômbica. Castricum *et al.* [79] afirma que a transformação de fase ocorrida durante a moagem de alta energia depende do formato do produto final e que *flakes* proporcionariam uma transformação mais completa, o que é uma afirmação muito precária.

Na máxima rotação, no entanto, ocorreu o inverso comparado à rotação de 500 rpm: aumento de fase ortorrômbica e diminuição de monoclinica. Há duas explicações plausíveis para tal fato: i) a forte tensão de cisalhamento pode converter a configuração da cadeia da forma monoclinica de volta à forma ortorrômbica [14, 24], e ii) a energia gerada pela alta rotação do moinho eleva a temperatura, apesar do resfriamento, fazendo com que ela atinja valores suficientes para reverter a estrutura monoclinica para ortorrômbica.

5.1.5 Desvio padrão relacionado ao calor de fusão calculado por DSC e porcentagem de fases calculada por DRX

Foram realizadas cinco vezes análises de DSC e DRX de uma mesma amostra de PEUAMM moído a 500 rpm, por 8 horas a um poder de moagem de 40:1, para se verificar o desvio padrão nos cálculos de calor de fusão e porcentagens de fases. Na Tabela 5.3, estão apresentados os valores de calor de fusão encontrados. As repetições das análises foram chamadas A, B, C, D e E.

O valor da análise A apresenta-se discrepante dos outros valores. Sendo assim, eliminando-se esse ponto, tem-se uma média de 38,8 cal/g. Assim, o desvio padrão resulta em 0,957. Esse resultado é mostrado no gráfico da Figura 5.18.

Tabela 5.3 – Valores de calor de fusão para as 5 análises da amostra de PEUAMM.

DSC (UTEC 6541, 500rpm, 8h)	Calor de fusão (cal/g)
A	44
B	38
C	38
D	40
E	39

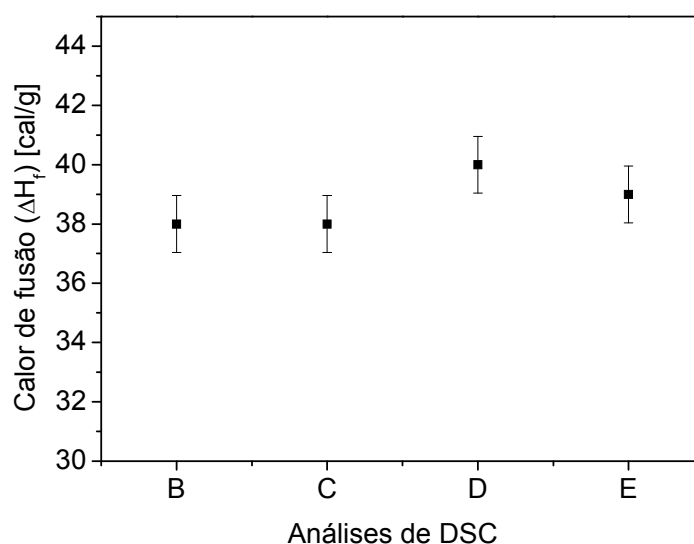


Figura 5.18 – Gráfico apresentando o desvio padrão para cada análise de DSC em relação ao calor de fusão.

Usando a média do calor de fusão (38,8 cal/g), calculou-se a porcentagem de cristalinidade e de fase amorfa, comparando com 69 cal/g que é o calor de fusão do

PE puramente cristalino. Assim, o grau de cristalinidade ficou em 57% e de fase amorfa em 43%.

Usou-se o valor de 43% para deconvolução das cinco difrações de raios X para calcular o desvio padrão das porcentagens de fase. Após deconvolução, obteve-se a Tabela 5.4 abaixo.

Tabela 5.4 – Porcentagens de fase para as 5 análises de DRX para amostra de PEUAMM.

DRX	%Monoclínico	%Ortorrômbico	%Amorfo DRX	%Amorfo DSC
A	16	41	43	43
B	20	37	43	43
C	19	38	43	43
D	20	37	43	43
E	19	38	43	43

Novamente a análise A apresentou discrepância em relação às outras, sendo eliminado para o cálculo de desvio padrão. Eliminado o ponto fora em questão, a média é de 19,5 para a fase monoclínica e o desvio padrão fica em 0,58. O gráfico que representa esse resultado é apresentado na Figura 5.19.

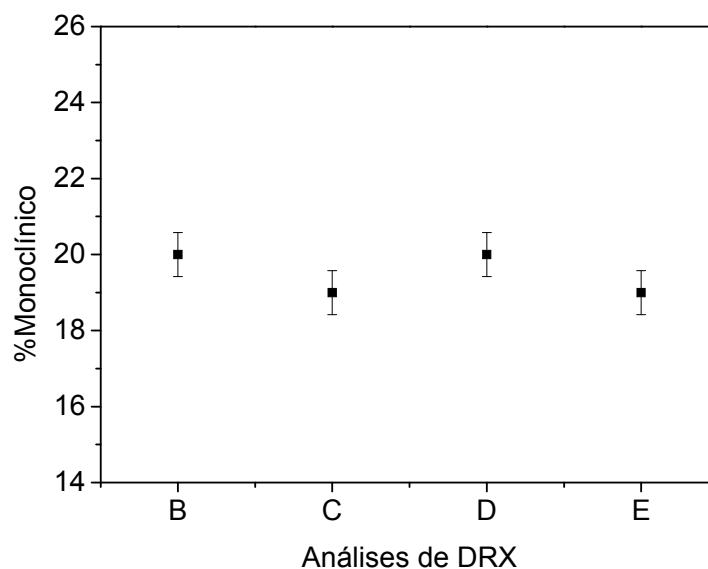


Figura 5.19 - Gráfico apresentando o desvio padrão para cada análise de DRX em relação a porcentagem de fase monoclínica.

Para a fase ortorrômbica, a média das porcentagens ficou em 37,5 e o desvio padrão em 0,58. Esse resultado é apresentado na Figura 5.20.

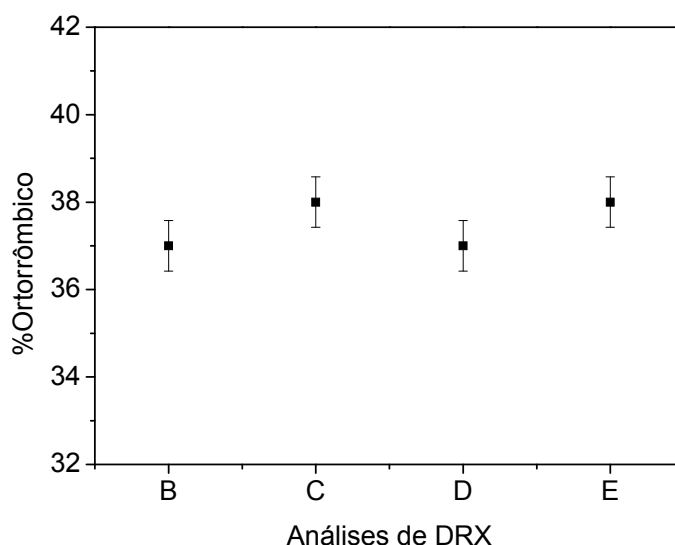


Figura 5.20 - Gráfico apresentando o desvio padrão para cada análise de DRX em relação a porcentagem de fase ortorrômbica.

Sendo assim, a porcentagem de fase monoclinica resultou em $19,5 \pm 0,58$ e a porcentagem de fase ortorrômbica resultou em $37,5 \pm 0,58$. Os valores de desvio padrão, portanto, foram considerados baixos, por se tratar de uma análise quantitativa que leva em conta resultados de análise térmica.

5.2 Amostras de PEUAMM com PEG

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 5.21 mostra a imagem de MEV do PEG 4000. Pela imagem, observa-se a variação de tamanho de partícula do pó utilizado na mistura com o PEUAMM.

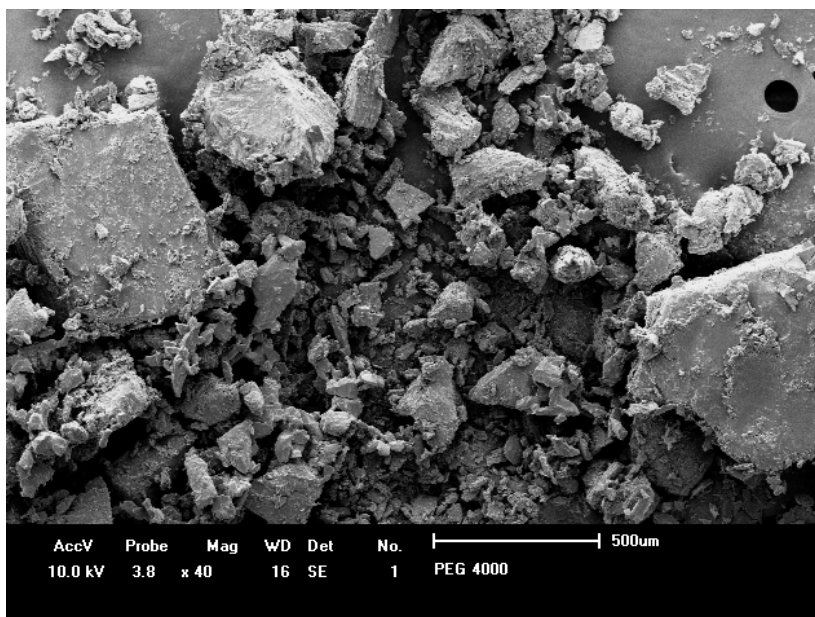


Figura 5.21 – Micrografia de MEV de partículas do PEG 4000.

Foram coletadas imagens de MEV também para amostras após análise de DSC. Na Figura 5.22, está ilustrada a imagem de MEV do PEG 4000. Observa-se que o material, após fusão e recristalização, forma uma espécie de filme no fundo do cadinho em função da baixa viscosidade.

Na mistura, em massa, de 8% de PEG com 92% de PEUAMM não moída após DSC (Figura 5.23), nota-se que essa diferença de tamanhos de partículas do PEG interferiu na sua distribuição, mesmo após fusão, sendo observadas regiões isoladas de PEG fundido e recristalizado. Na Figura 5.23 (b), observa-se que chegou a se formar uma película de PEG sobre as partículas de PEUAMM. Na mistura moída de 8% PEG com 92% PEUAMM, mostrada na Figura 5.24, não se observam aglomerados de PEG, indicando maior dispersão após moagem. Semelhante ao apresentado para amostras de PEUAMM na Figura 5.5, as amostras moídas de mistura de PEG com PEUAMM apresentaram mais vazios por serem menos densas que as amostras não moídas e houve o coalescimento das partículas. Os vazios parecem estar mais bem dispersos na amostra com 8% de PEG moída após DSC (Figura 5.22(a)) do que na amostra de PEUAMM moída após DSC (Figura 5.5 (b)).

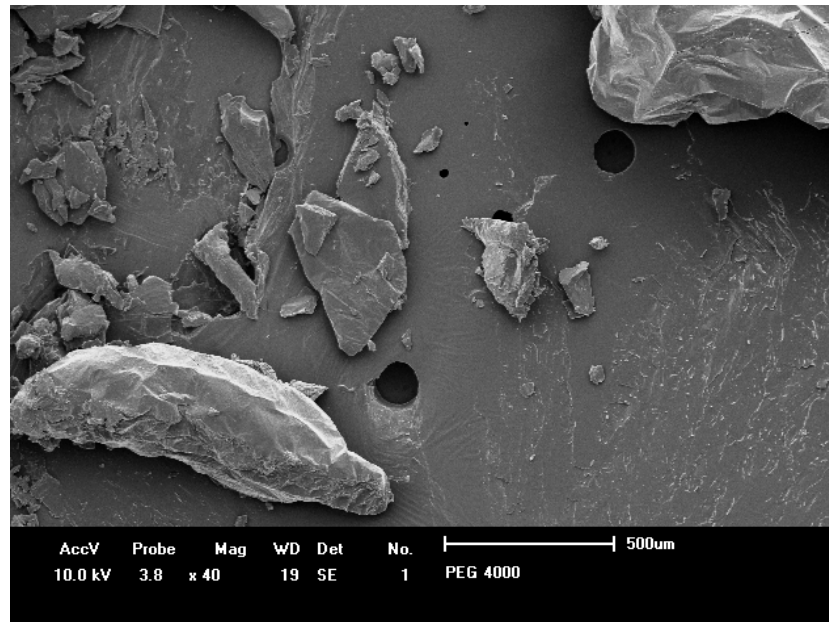


Figura 5.22 – Micrografia de MEV após DSC do PEG 4000.

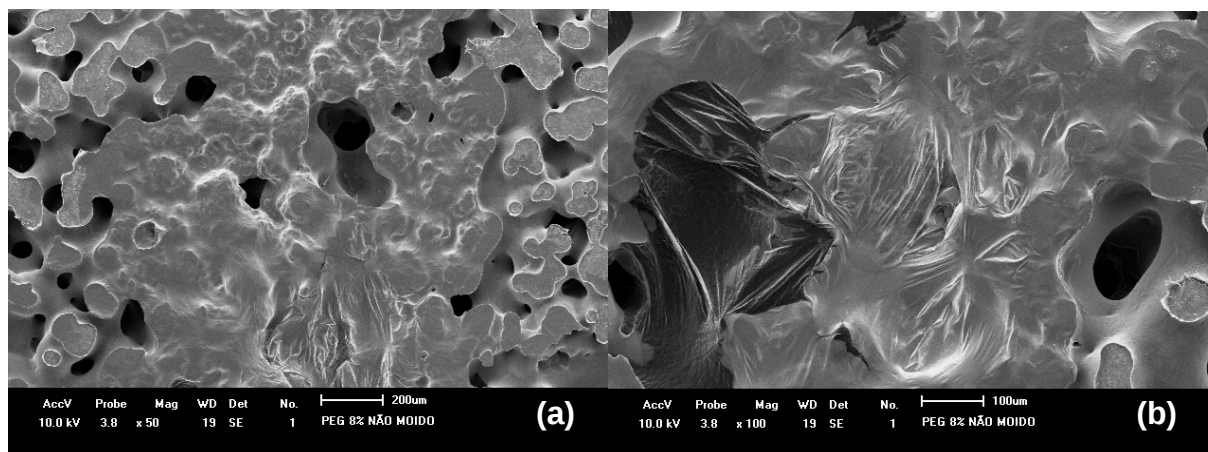


Figura 5.23: (a) e (b) – Micrografias de MEV após DSC da mistura não moída de 8% PEG com 92% PEUAMM.

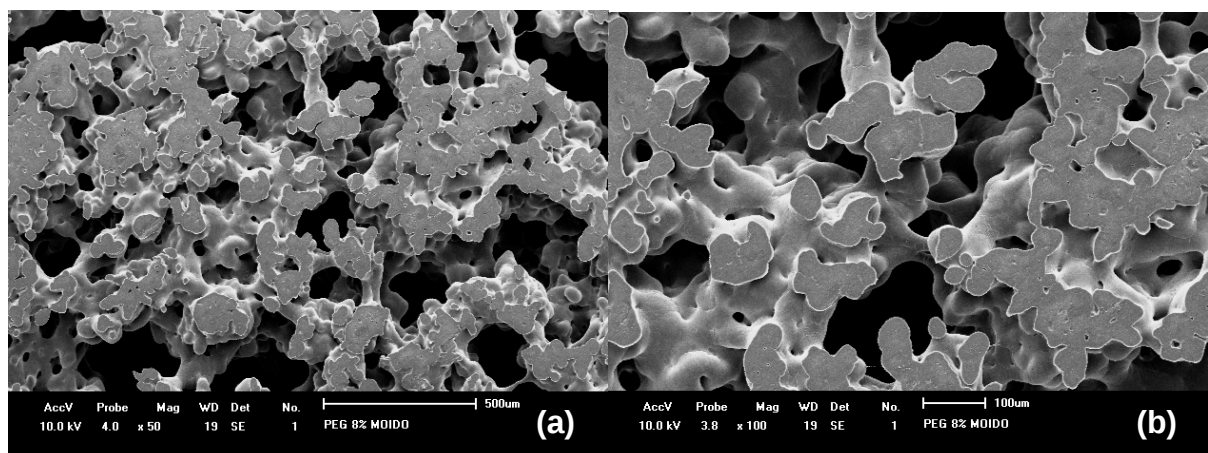


Figura 5.24: (a) e (b) – Micrografias de MEV após DSC da mistura moída de 8% PEG com 92% PEUAMM.

5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 5.25 e na Figura 5.26 estão ilustradas as curvas de DSC de primeiro e segundo ciclos para o PEG 4000. Observa-se que, após o primeiro ciclo, o material apresenta pico duplo de fusão. Esse fenômeno é encontrado na literatura [31, 32, 36, 37, 40, 46, 47] como sendo a característica de cristais de cadeias dobradas e estendidas. As cadeias dobradas recebem energia para se estenderem gradualmente para uma conformação mais estável, caracterizando fenômeno de fusão/recristalização. A taxa de resfriamento aplicada provavelmente foi favorável ao crescimento de cristais com diferentes espessuras, portanto, com diferentes graus de dobramento de cadeias.

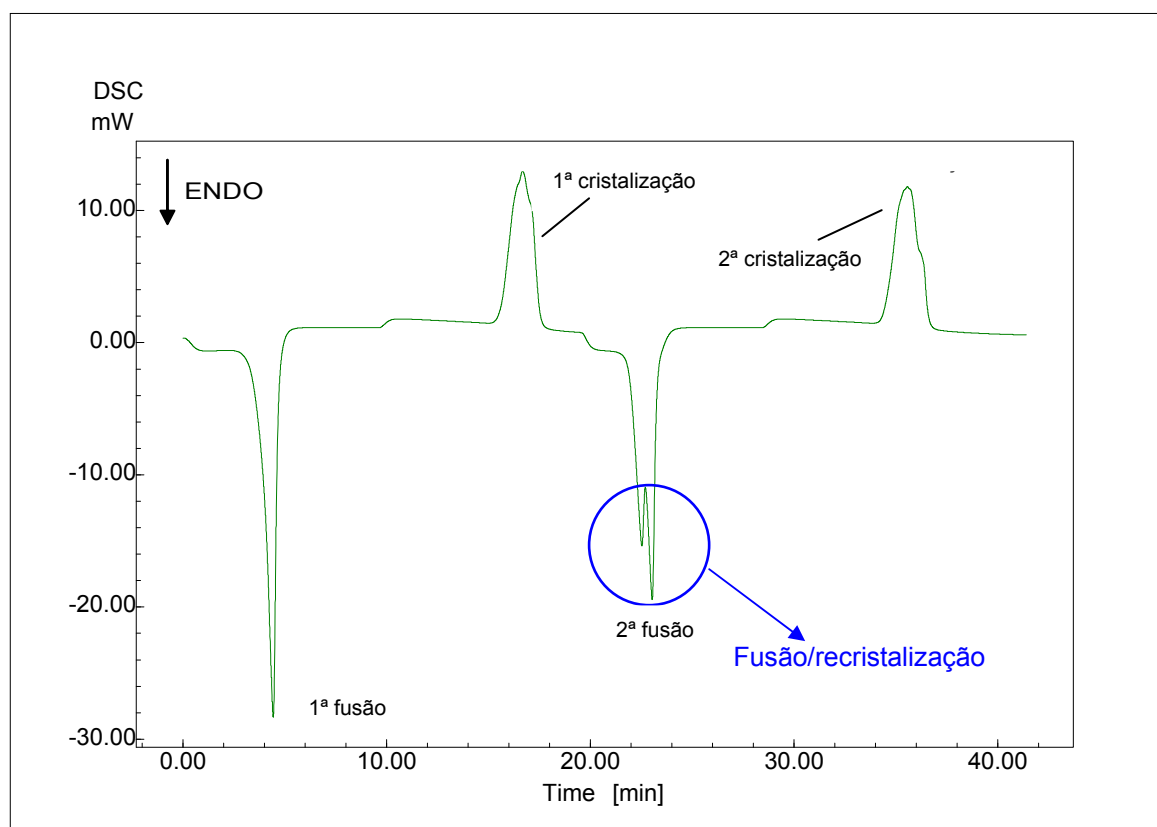


Figura 5.25 – Curva de DSC para PEG 4000 (tempo versus potência do sinal do DSC).

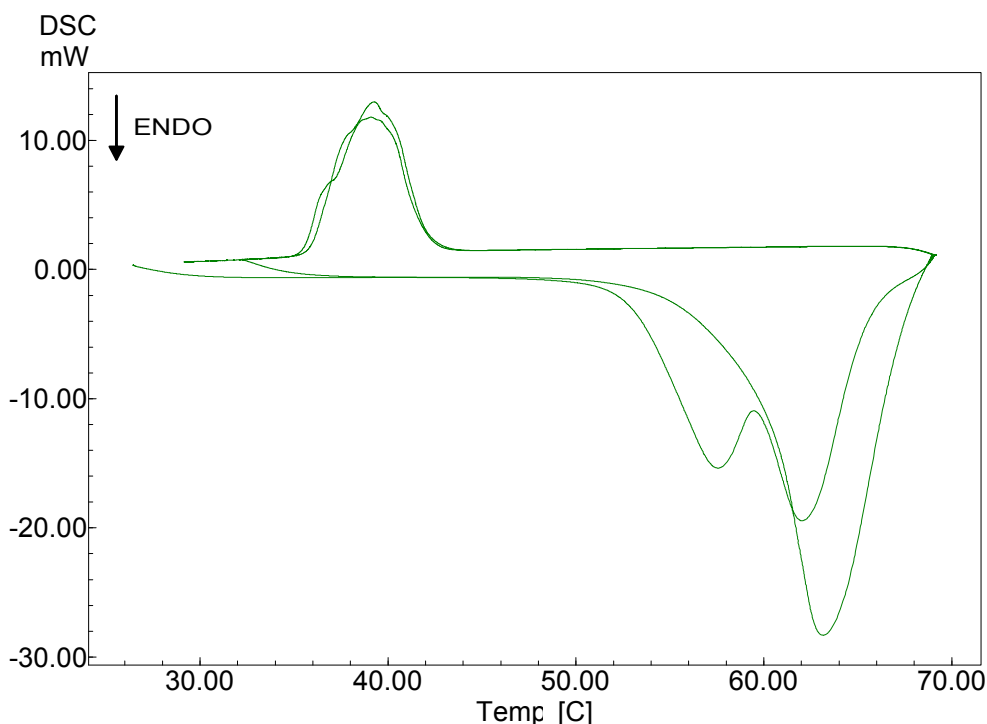


Figura 5.26 – Curva de DSC para PEG 4000 (temperatura *versus* potência do sinal do DSC).

As temperaturas e calores de fusão e cristalização do PEG 4000 estão na Tabela 5.5. Nota-se que, no segundo ciclo, há duas temperaturas de fusão: a primeira sendo referente aos cristais de cadeia dobrada e a segunda, aos cristais de cadeia estendida. Para o pico simples de PEG 4000 a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, Zajc e Srčič [37] e Rodriguez et al. [35] encontraram valores de temperatura de fusão de 58,1 e 60 °C, respectivamente, ficando próximos ao valor indicado na Tabela 5.5. Unga et al. [49] encontraram dois picos de fusão para o PEG 4000 a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min após pré-aquecimento da amostra. Os valores encontrados por eles foram 54 e 58 °C. Mahlin et al. [41] também observaram dois picos de fusão do PEG 4000 a 5 °C/min no aquecimento: 55,5 e 61 °C, que também se aproximam dos valores apresentados na Tabela 5.5, apesar de se tratarem de taxas de aquecimento distintas das usadas pra análise das amostras em questão neste trabalho. Portanto, a princípio, a temperatura atingida na moagem de alta energia em moinho “attritor” não seria suficiente para promover a fusão do PEG, uma vez que a temperatura medida no jarro de moagem foi de 42 °C. Mahlin et al. [41] encontraram em seu trabalho o valor de 49,7 cal/g para calor de

fusão (ΔH_f) do PEG 4000 puro, valor considerado alto pelos autores, indicando um polímero altamente cristalino, que nem chegava a apresentar transição vítrea em curvas de DSC. O ΔH_f apresentando na Tabela 5.5 é ligeiramente maior do que o apresentado pelos autores citados, caracterizando assim, um PEG com elevada porcentagem de cristalinidade, provavelmente acima de 98%.

Tabela 5.5 - Valores de temperatura e calor de fusão e cristalização para dois ciclos térmicos do PEG.

	1º Ciclo térmico	2º Ciclo térmico
Temperatura de fusão (°C)	63,2	57,7 – 62,1
Temperatura de cristalização (°C)	39,2	39,2
Calor de fusão (cal/g)	50,3	45,2
Calor de cristalização (cal/g)	41,2	41,2

A Figura 5.27 e a Figura 5.28 mostram as curvas de três ciclos térmicos de DSC para a amostra não moída de PEUAMM com 8% em peso de PEG. A mistura foi feita diretamente dentro do cadinho de DSC para evitar diferenças na proporção dos polímeros. Nas figuras são observadas as curvas de fusão e recristalização do PEUAMM e do PEG. Devido ao caráter apolar do PEUAMM e polar do PEG, provavelmente, ao se juntar esses dois polímeros, obtém-se uma blenda imiscível. A partir do segundo ciclo, o PEG sofre o mesmo fenômeno de fusão dupla, em que ocorrem fusão e recristalização de alguns cristalitos, descrito anteriormente. Com a sequência de ciclos térmicos, os picos de PEUAMM mantiveram reprodutibilidade no 2º e 3º ciclos, mantendo a mesma intensidade, como pode ser observado na Figura 5.28. As temperaturas de fusão encontradas para o PEG nos 1º, 2º e 3º ciclos de aquecimentos respectivamente foram: 61, 56 - 60 e 56 - 60 °C, coerentes com os valores apresentados na Tabela 5.5. Para o PEUAMM, os valores de temperatura de fusão também se assemelham aos apresentados na seção 5.1.3, sendo 143, 135 e 135 °C para 1º, 2º e 3º ciclos respectivamente.

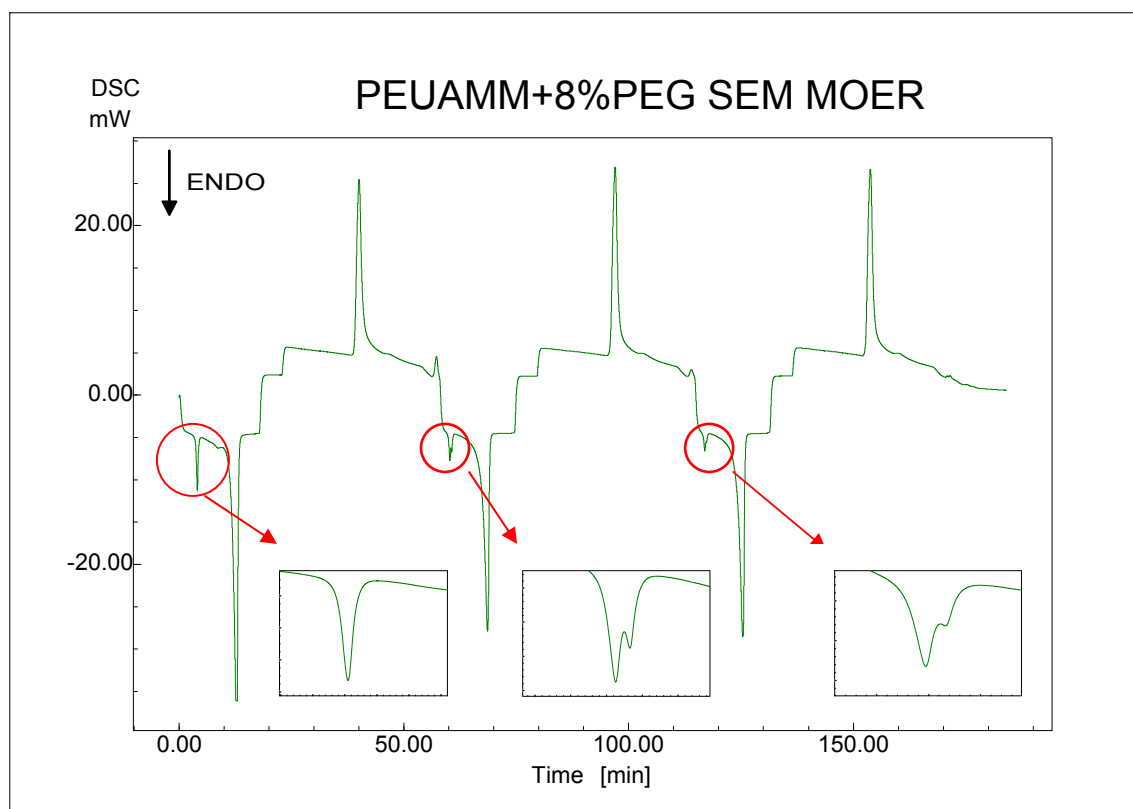


Figura 5.27 – Curva de DSC para PEUAMM com 8% de PEG não moído.

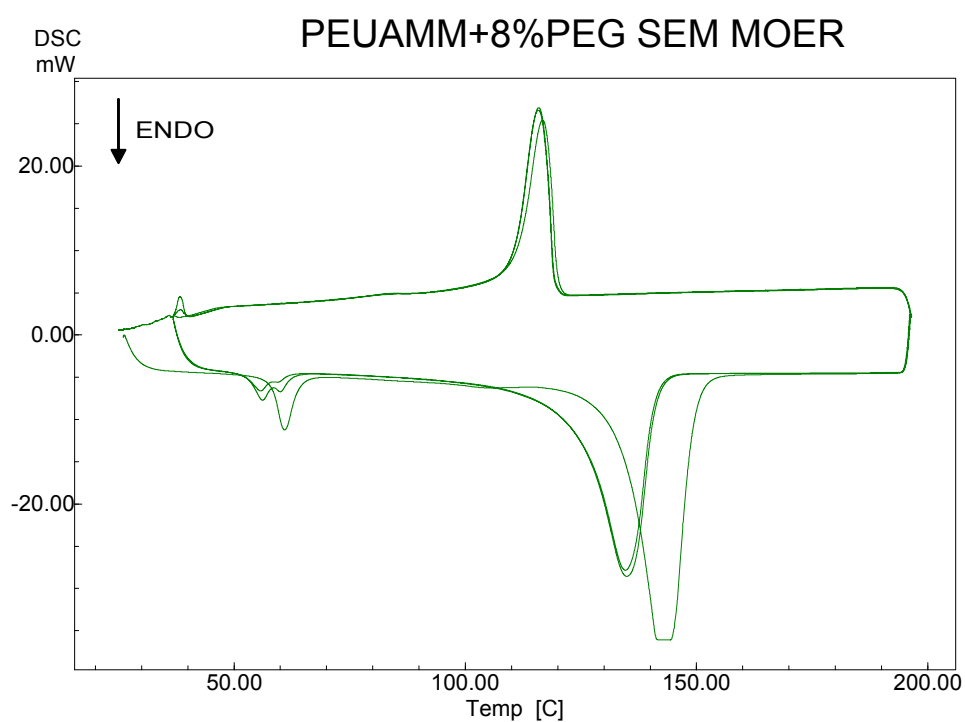


Figura 5.28 – Curva de DSC para PEUAMM com 8% de PEG não moído.

A Figura 5.29 apresenta as curvas de três ciclos térmicos do PEUAMM com 8% em peso de PEG processado por moagem de alta energia a 600 rpm, sendo que os números 1, 2 e 3 na figura representam 1°, 2° e 3° ciclos respectivamente. Observa-se que ocorre a primeira fusão do PEG (pico a aproximadamente 60 °C), porém, com a seqüência de ciclos térmicos, a recristalização e posterior fusão já não são mais observadas. Além disso, a amostra moída apresenta variações no comportamento de fusão e recristalização do PEUAMM de um ciclo para outro que não ocorreram para a amostra de PEUAMM processado a 600 rpm, como mostra a Figura 5.30. Os picos de fusão e recristalização diminuíram de intensidade e forma, sendo alargados, mas suas áreas sofreram poucas variações, como mostra a Tabela 5.6, indicando que, aparentemente, a cristalinidade do polímero não foi afetada.

Tabela 5.6 – Valores de calor de fusão e cristalização para o PEUAMM na mistura com 8% PEG para amostra moída.

[cal/g]	PEUAMM com 8%PEG moído	[cal/g]	PEUAMM com 8%PEG moído
1° ΔH_f PEUAMM	17,9	1° ΔH_c PEUAMM	17,8
2° ΔH_f PEUAMM	21,6	2° ΔH_c PEUAMM	14,9
3° ΔH_f PEUAMM	21,7	3° ΔH_c PEUAMM	13,8

Pelas imagens de MEV das Figuras 5.23 e 5.24, percebe-se que o PEG aparentemente está mais bem disperso na amostra moída do que na amostra não moída, pois não se observam regiões de concentrações de PEG na Figura 5.24 como é visto na Figura 5.23. As partículas cominuídas e dispersas de PEG na matriz de PEUAMM podem afetar a cristalização, a medida que se tornam uma barreira física ao crescimento da fase cristalina de PEUAMM, dificultando a cinética do processo. Além disso, para mesma quantidade de material, a medida que se diminui o tamanho das partículas, obtém-se maior número de partículas em um mesmo volume, aumentando o número de barreiras. Segundo Martuscelli [93], citado por Carvalho [94], a existência dessas barreiras estabelece que a taxa de crescimento da fase cristalina, em geral, será menor, ou no máximo igual, à taxa do polímero puro. Dessa forma, como é observado na curva de DSC da Figura 5.29, o início do processo de cristalização (nucleação) do PEUAMM não é afetado, mas o processo de crescimento é retardado, terminando a temperaturas menores. A curva da Figura 5.29 apresenta a fusão do PEG no primeiro ciclo a uma temperatura próxima a 60

°C, porém, a posterior cristalização do polímero não é observada. Tendo em vista a provável boa dispersão de partículas pequenas de PEG no PEUAMM, a temperatura de cristalização do PEG pode ter sido reduzida à temperatura abaixo da temperatura do fim do ciclo de resfriamento apresentada nas curvas de DSC. Em partículas muito pequenas, pode haver drástica redução da cinética de cristalização devido a limitações de volume, diminuindo a temperatura de cristalização apresentada em curvas de DSC [95, 96]. Esse pode ser um possível motivo pelo qual não se observam as curvas de cristalização e fusão do PEG após o primeiro ciclo térmico na Figura 5.29. Portanto, fica clara a influência do PEG no comportamento do PEUAMM em amostras processadas por moagem de alta energia ao serem submetidas a ciclos térmicos seqüenciais, inclusive amostras com baixa concentração de PEG e baixa rotação, como mostrado nas Figuras 5.31 e 5.32.

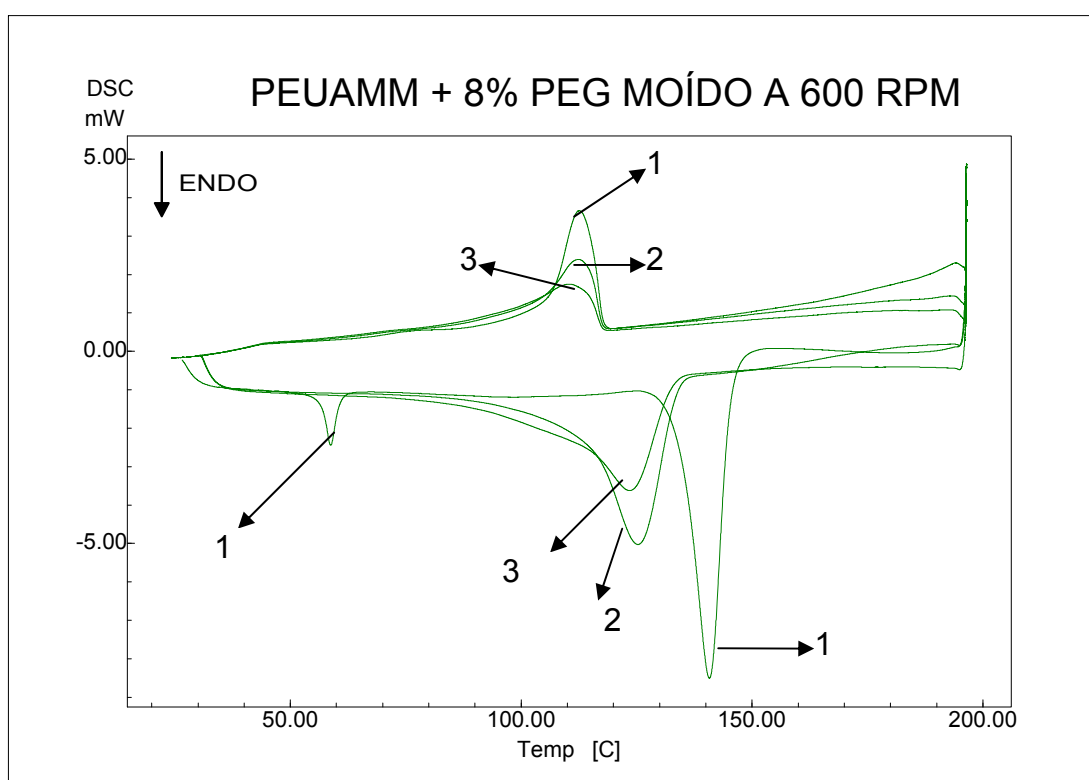


Figura 5.29 – Curva de DSC para PEUAMM com 8% de PEG moído a 600 rpm em *attritor*.

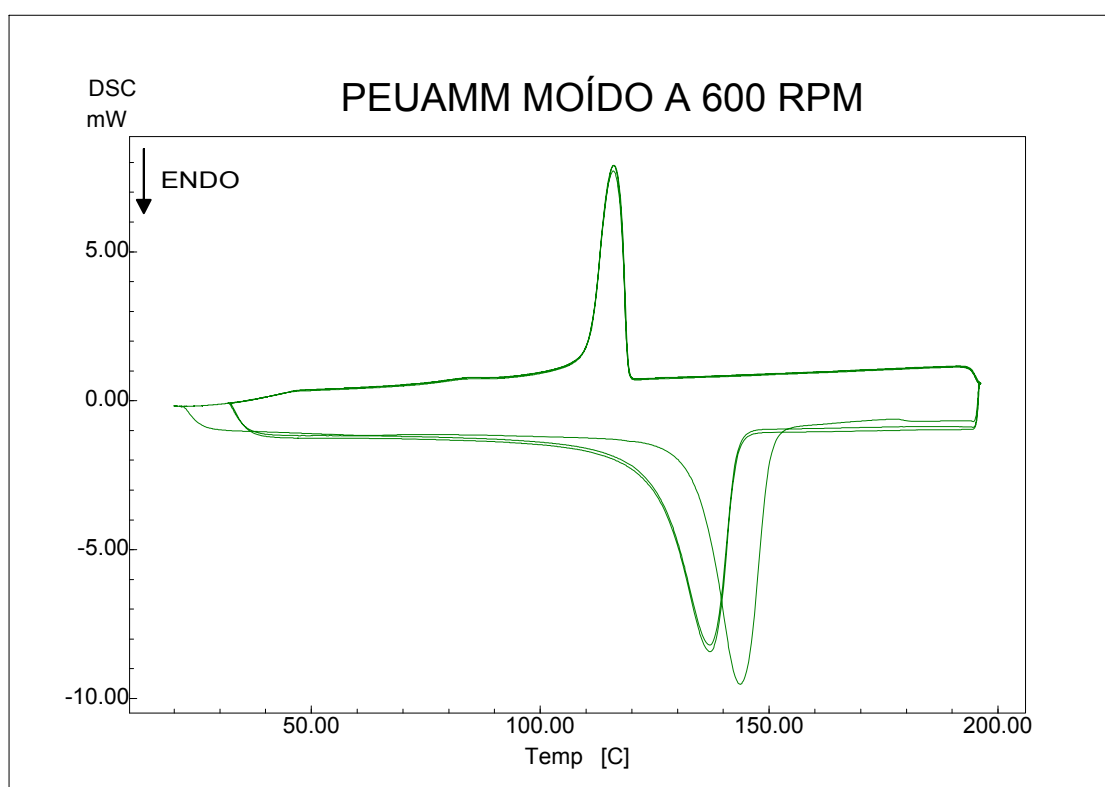


Figura 5.30 – Curva de DSC para PEUAMM moído a 600 rpm em *attritor*.

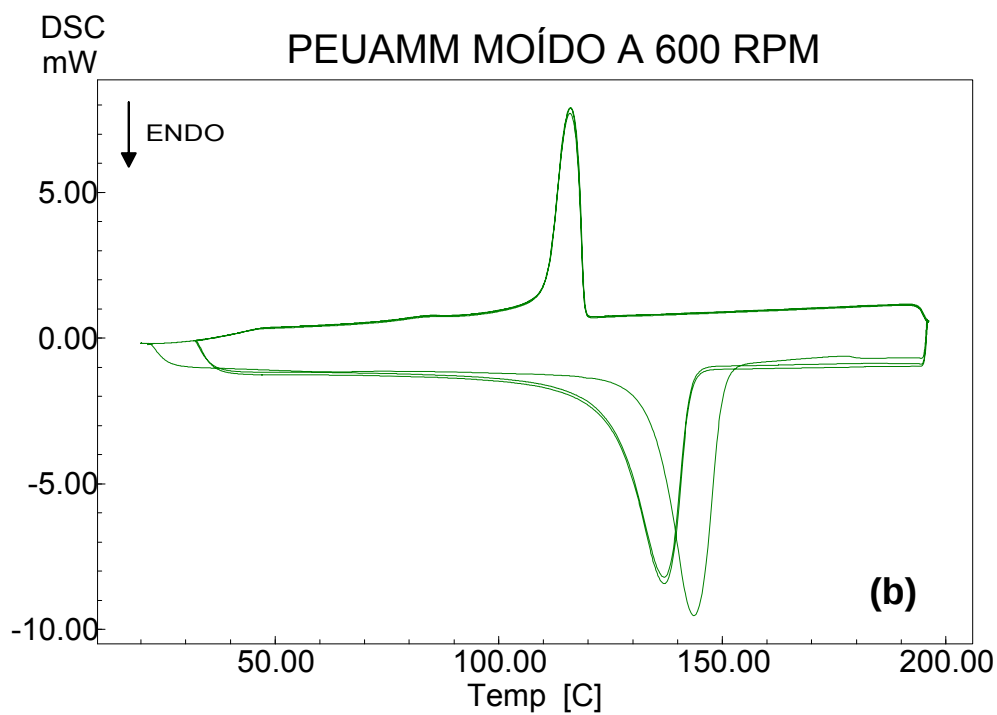
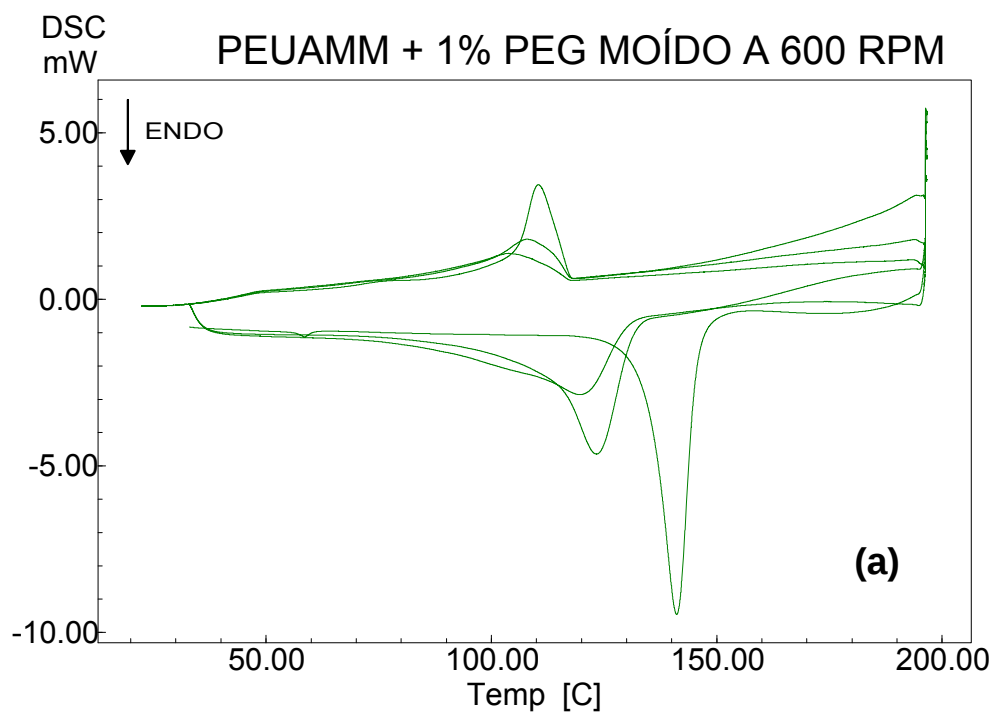


Figura 5.31 – (a) Curvas de DSC para PEUAMM com 1% de PEG moído em *attritor* a 600 rpm; (b) curvas de DSC para PEUAMM moído em *attritor* a 600 rpm.

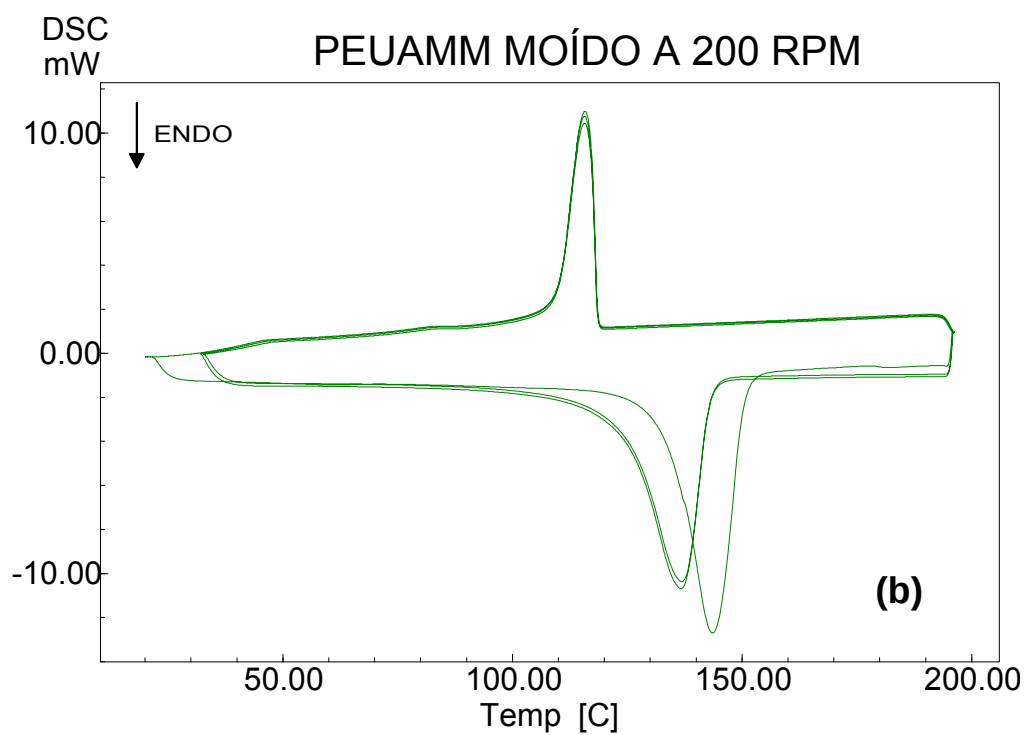
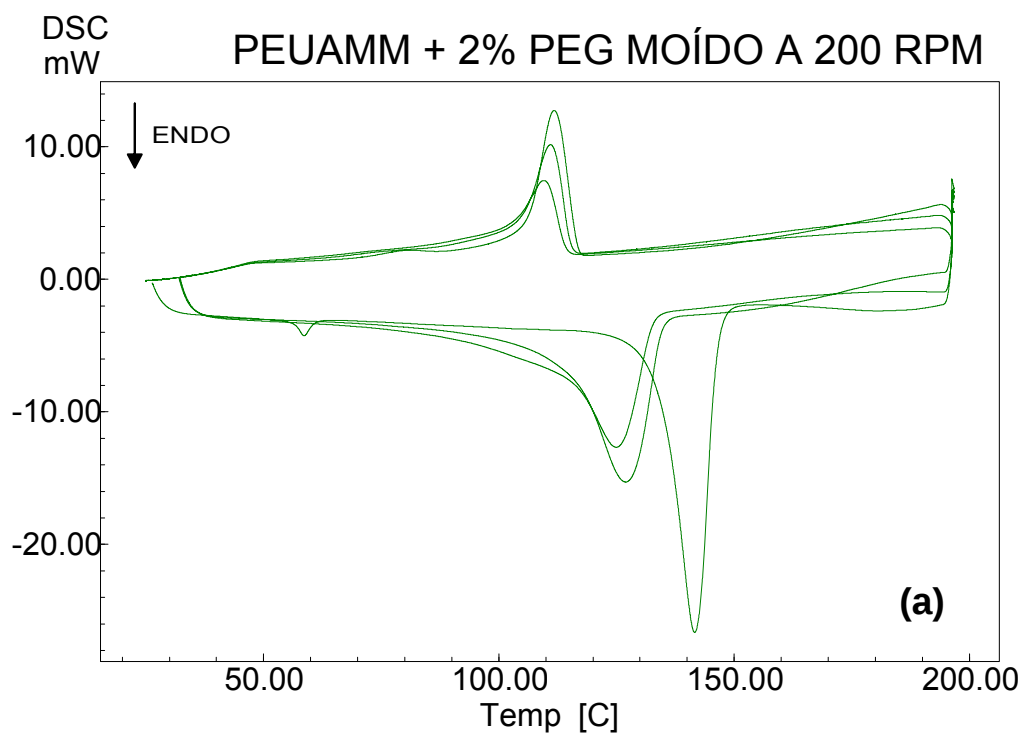


Figura 5.32 – (a) Curvas de DSC para PEUAMM com 2% de PEG moído em *attritor* a 200 rpm; (b) curvas de DSC para PEUAMM moído em *attritor* a 200 rpm.

O uso da técnica de difração de raios X (DRX) para analisar as mudanças nas fases cristalinas ocorridas nas amostras de PEUAMM e PEG seria imprecisa tendo em vista que os picos característicos do PEG apresentam-se a 19,2 e 23,3° [49] (usando radiação de $\text{CuK}\alpha$), sobrepondo-se aos picos de monoclinico e ortorrômbico do PEUAMM (19,5 e 23,9°, respectivamente).

Descarta-se, a priori, a possibilidade de evaporação ou degradação do polímero para não aparecimento dos picos de PEG após primeira fusão. Para comprovar o caso de evaporação, foram pesados os cadinhos devidamente preenchidos com amostra e tampados, antes e após análise de DSC. Não se observou variação na massa após três ciclos térmicos de DSC para amostra de PEUAMM com 8% de PEG moída a 600 rpm e após dois ciclos térmicos para PEUAMM com 8% de PEG moída a 400 rpm.

Quanto à degradação, o trabalho de Han et al. [45] mostra análise termogravimétrica do PEG 4000, original e após 1000 horas a 80°C em forno com atmosfera de ar e vácuo. As curvas de termogravimetria mostraram que a 200 °C o PEG original e o tratado a vácuo não perdem massa. A amostra tratada ao ar apresentou perda de massa devido à degradação de menos de 10%. Além disso, a amostra não moída de PEUAMM com PEG, que passou pelos mesmos ciclos térmicos de DSC que a mesma amostra moída, apresentou picos de fusão e cristalização para o PEG nos ciclos térmicos, como mostrado na Figura 5.28. Portanto, possivelmente não ocorreu evaporação ou degradação térmica do material, tendo em vista o uso de atmosfera de N_2 nas análises de DSC.

Sendo assim, o que se observou foi que o polietileno glicol (PEG), juntamente com a moagem de alta energia, provocaram alterações no comportamento térmico do polietileno de ultra-alta massa molar (PEUAMM) que podem ter sido promovidas pela melhor dispersão do PEG após moagem. Essa melhor dispersão do PEG e o formato de *flakes* adquirido pelas partículas de PEUAMM podem ser importantes nas propriedades reológicas e no processamento final do polímero.

6 CONCLUSÕES

6.1 Amostras de PEUAMM

6.1 Amostras de PEUAMM

A moagem de alta energia do PEUAMM em moinho *attritor* promoveu mudanças morfológicas no material. Com o aumento da rotação, as partículas que antes se apresentavam mais arredondadas, ficaram mais achatadas, adquirindo forma de *flakes*.

A moagem também proporcionou grande diminuição na densidade aparente em relação ao material não processado por moagem de alta energia.

A temperatura e o calor de fusão do material não foram influenciados significativamente pela moagem, mostrando que o grau de cristalinidade possivelmente não foi alterado.

Ocorreram mudanças estruturais no polímero após moagem. Houve formação de fase monoclínica, em detrimento da fase ortorrômbica.

O aumento da velocidade de rotação na moagem, até 500 rpm, proporcionou aumento de fase monoclínica. Na máxima rotação de 600 rpm ocorreu o inverso, possivelmente devido ao aumento da força de impacto ou à geração de calor suficiente para fazer com que a fase monoclínica retornasse à sua forma ortorrômbica inicial.

Foi constatada temperatura atingida na moagem em moinho “attritor” relativamente baixa, possibilitando a formação da fase monoclínica.

6.2 Amostras de PEUAMM com PEG

A moagem da mistura de PEUAMM com PEG possivelmente proporcionou melhor distribuição e diminuição de partículas de PEG na matriz de PEUAMM.

As moagens juntamente com a adição de PEG ao PEUAMM proporcionaram mudanças no comportamento térmico do polímero, não observadas no PEUAMM moído e na mistura não moída.

O início do processo de cristalização do PEUAMM na mistura moída com PEG não foi alterado, diferentemente do que ocorreu com a cinética do processo.

As partículas reduzidas e bem dispersas de PEG após moagem podem ter atuado como barreiras ao crescimento da fase cristalina da matriz de PEUAMM.

Também pode ter ocorrido abaixamento da temperatura de cristalização do PEG na mistura moída com PEUAMM em relação à mistura não moída e ao PEG puro.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar reometricamente as amostras que contenham PEG para verificar a influência do PEG e da moagem nas propriedades reológicas do material;
- realizar a moagem de novas blendas de PEUAMM com outros polímeros de baixa viscosidade;
- promover a moagem criogênica do PEUAMM e da mistura com PEG.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRASKEM. **Polietileno de ultra alto peso molecular – UHMW**. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso em: 09 fev. 2009.
2. STEIN, H. L. Ultrahigh molecular weight polyethylenes. In: **Engineered Materials Handbook: Engineering Plastics**. American Society for Metals, 1988, p. 167-171, v.2.
3. BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. 6 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. 896 p.
4. ALBUQUERQUE, J. A. C. **Planeta Plástico**. 1 ed. Porto Alegre: Sagra Luzzato, 2000. 288 p.
5. ALVES, A. L. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; SUAREZ, J. C. M. Comportamento Balístico de Compósito de Polietileno de Altíssimo Peso Molecular: Efeito da Radiação Gama. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, n.2, p. 105-111, 2004.
6. PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications**. 1 ed.; New York: Marcel Dekker, 2000. 534 p.
7. BARRY, C. M.; ORROTH, S. A. Processing of Thermoplastics. In **Modern Plastics Handbook**, 1 ed. New York: McGraw-Hill, 1999, p. 5.1-5.125.
8. TECHNOLOGY Update: Compression Moulding. **Reinforced Plastics**, v.47, n. 7, p. 20-21, 2003.
9. PARASNIS, N. C. **Compression Molding Simulation of Ultra High Molecular Weight Polyethylene**. 1998. 221 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Purdue University Graduate School, Indiana-EUA, 1998.
10. KURELEC, L.; RASTOGI, S.; MEIER, R. J.; LEMSTRA, P. J. Chain mobility in polymer systems: On the borderline between solid and melt. 3. Phase transformations in nascent ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powder at elevated pressure as revealed by in situ Raman spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, n. 15, p. 5593-5601, 2000.

11. KUWABARA, K.; HORII, F. Solid-state C-13 NMR analyses of the orthorhombic-to-hexagonal phase transition for constrained ultradrawn polyethylene fibers. **Macromolecules**, v. 32, n. 17, p. 5600-5605, 1999.
12. RASTOGI, A.; TERRY, A. E.; MATHOT, V. B. F.; RASTOGI, S. A study of thermodynamically favorable crystals in branched polymers: A disentangled and crystallizable interphase. **Macromolecules**, v. 38, n. 11, p. 4744-4754, 2005.
13. KIIHO, H.; GEIL, P. H.; PETERLIN, A. Polymer deformation. VI. Twinning and phase transformation of polyethylene single crystals as function of stretching direction. **Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 5, p. 1599-1605, 1964.
14. SETO, T.; HARA, T.; TANAKA, K. Phase transformation and deformation processes in oriented polyethylene. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 7, n. 1, p. 31-42, 1968.
15. BEVIS, M.; CRELLIN, E. B. Geometry of twinning and phase transformations in crystalline polyethylene. **Polymer**, v. 12, n. 11, p. 666-684, 1971.
16. SPERLING, L. H. **Introduction to Physical Polymer Science**. 4 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 845 p.
17. BUTLER, M. F.; DONALD, A. M.; BRAS, W.; MANT, G. R.; DERBYSHIRE, G. E.; RYAN, A. J. A real-time simultaneous small-angle and wide-angle X-ray-scattering study of in-situ deformation of isotropic polyethylene. **Macromolecules**, v. 28, n. 19, p. 6383-6393, 1995.
18. JOO, Y. L.; HAN, O. H.; LEE, H. K.; SONG, J. K. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR. **Polymer**, v. 41, n. 4, p. 1355-1368, 2000.
19. GIENIEWSKI, C.; MOORE, R. S. Deformation and structure of cylindrical spherulites in transcrystalline polyethylene. Detection and characterization of pseudomonoclinic crystalline component. **Macromolecules**, v. 2, n. 4, p. 385-394, 1969.
20. HENDRA, P. J.; TAYLOR, M. A.; WILLIS, H. A. Plastic deformation in linear polyethylene. **Polymer**, v. 26, n. 10, p. 1501-1506, 1985.

21. HU, W. G.; SIROTA, E. B. Monoclinic crystallites in ethylene copolymers detected by solid-state NMR and X-ray diffraction. **Macromolecules**, v. 36, n. 14, p. 5144-5149, 2003.
22. VANDERHART, D. L.; KHOURY, F. Quantitative determination of the monoclinic crystalline phase content in polyethylene by C-13 NMR. **Polymer**, v. 25, n. 11, p. 1589-1599, 1984.
23. COOK, J. T. E.; KLEIN, P. G.; WARD, I. M.; BRAIN, A. A.; FARRAR, D. F.; ROSE, J. The morphology of nascent and moulded ultra-high molecular weight polyethylene. Insights from solid-state NMR, nitric acid etching, GPC and DSC. **Polymer**, v. 41, n. 24, p. 8615-8623, 2000.
24. RUSSELL, K. E.; HUNTER, B. K.; HEYDING, R. D. Monoclinic polyethylene revisited. **Polymer**, v. 38, n. 6, p. 1409-1414, 1997.
25. FRANK, W. F. X.; SCHMIDT, H.; HEISE, B. A new far infra-red absorption band at 39 cm^{-1} in the spectrum of high-pressure crystallized polyethylene. **Polymer**, v. 22, n. 1, p. 17-19, 1981.
26. LUO, C.; GUARDALA, N.A.; PRICE, J. L.; CHODAK, I.; ZIMERMAN, O.; WEISS, R. G. Structural and dynamic investigations of unstretched and stretched ultrahigh molecular weight polyethylene films. 1-Pyrenyl attachment by bombardment with 4,5 MeV protons and irradiation with eV range photons. **Macromolecules**, v. 35, n. 12, p. 4690-4701, 2002.
27. MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. 2. ed. New York: Springer, 2007. 1073 p.
28. CHUNG, F. H.; SCOTT, R. W. A new approach to the determination of crystallinity of polymers by X-ray diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 6, n. JUN1, p. 225-230, 1973.
29. LAFRANCE, C. P.; PÉZOLET, M.; PRUD'HOMME, R. E. Study of the distribution of molecular orientation in highly oriented polyethylene by X-ray diffraction. **Macromolecules**, v. 24, n. 17, p. 4948-4956, 1991.
30. BURCHELL, D. J.; HSU, S. L. Structure of polyethylene solid solutions: 2. Aspects of spectral deconvolution. **Polymer**, v. 22, n. 7, p. 907-911, 1981.

31. CRAIG, D. Q. M. A review of thermal methods used for the analysis of the crystal form, solution thermodynamics and glass transition behaviour of polyethylene glycols. **Thermochimica Acta**, v. 248, n. , p. 189-203, 1995.
32. MAHLIN, D.; UNGA, J.; RIDELL, A.; FRENNING, G.; ENGSTROM, S. Influence of polymer molecular weight on the solid-state structure of PEG/monoolein mixtures. **Polymer**, v. 46, n. 26, p. 12210-12217, 2005.
33. OXITENO. **Boletim Técnico: ULTRAPEG USP**. Disponível em: <<http://www.oxiteno.com.br>>. Acesso em: 28 nov. 2009.
34. HUANG, L.; NISHINARI, K. Interaction between poly(ethylene glycol) and water as studied by differential scanning calorimetry. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 39, n. 5, p. 496-506, 2001.
35. RODRIGUEZ, L.; CAVALLARI, C.; PASSERINI, N.; ALBERTINI, B.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M. L.; FINI, A. Preparation and characterization by morphological analysis of diclofenac/PEG 4000 granules obtained using three different techniques. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 242, n. 1-2, p. 285-289, 2002.
36. DELAHAYE, N.; DUCLOS, R.; SAITER, J. M. Characterization of PEG6000 phase transitions-Influence of kinetic conditions. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 157, n. 1, p. 27-34, 1997.
37. ZAJC, N.; SRČIČ, S. Binary melting phase diagrams of nifedipine-PEG 4000 and nifedipine-mannitol systems. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 77, n. 2, p. 571-580, 2004.
38. XIE, M. J.; LIU, X. L.; LI, H. L. Influence of poly(ethylene glycol)-containing additives on extrusion of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 2, p. 1282-1288, 2006.
39. XIE, M. J.; LI, H. L. Viscosity reduction and disentanglement in ultrahigh molecular weight polyethylene melt: effect of blending with polypropylene and poly(ethylene glycol). **European Polymer Journal**, v. 43, n. 8, p. 3480-3487, 2007.
40. PIELICHOWSKI, K.; FLEJTUCH, K. Differential scanning calorimetry studies on poly(ethylene glycol) with different molecular weights for thermal energy storage materials. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 13, n. 10-12, p. 690-696, 2002.

41. MAHLIN, D.; RIDELL, A.; FRENNING, G.; ENGSTROM, S. Solid-state characterization of PEG 4000 monoolein mixtures. **Macromolecules**, v. 37, n. 7, p. 2665-2667, 2004.
42. TADOKORO, H. Structure and properties of crystalline polymers. **Polymer**, v. 25, n. 2, p. 147-164, 1984.
43. HANTKE, T.; ZIMMERMANN, I. An approximative method for the evaluation of the partial heats of fusion of the once folded and extended modification of poly(ethylene oxide) 6000. **Thermochimica Acta**, v. 345, n. 1, p. 67-72, 2000.
44. WANG, W.; YANG, X.; FANG, Y.; DING, J.; YAN, J. Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite blends for energy storage. **Applied Energy**, v. 86, n. 9, p. 1479-1483, 2009.
45. HAN, S.; KIM, C.; KWON, D. Thermal degradation of poly(ethyleneglycol). **Polymer Degradation and Stability**, v. 47, n. 2, p. 203-208, 1995.
46. SONG, K.; KRIMM, S. Raman longitudinal acoustic mode (LAM) studies of folded-chain morphology in poly(ethylene oxide) (PEO). 3. Chain folding in PEO as a function of molecular weight. **Macromolecules**, v. 23, n. 7, p. 1946-1957, 1990.
47. SONG, K.; KRIMM, S. Mixed-integer and fractional-integer chain folding in crystalline lamellae of poly(ethylene oxide): A Raman longitudinal acoustic mode study. **Macromolecules**, v. 22, n. 3, p. 1504-1505, 1989.
48. VIRAS, K.; YAN, Z.; PRICE, C.; BOOTH, C.; RYAN, A. J. Poly(oxyethylene) chains and rings studied by Raman spectroscopy and differential scanning calorimetry. **Macromolecules**, v. 28, n. 1, p. 104-109, 1995.
49. UNGA, J.; TAJAROBI, F.; NORDER, O.; FRENNING, G.; LARSSON, A. Relating solubility data of parabens in liquid PEG 400 to the behaviour of PEG 4000-parabens solid dispersions. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 73, n. 2, p. 260-268, 2009.
50. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v.46, n. 1-2, p. 1-184, 2001.
51. ISHIDA, T. Mechanical alloying of polytetrafluoroethylene with polyethylene. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 9, p. 623-628, 1994.

52. BOLDYREV, V. V.; TRÁČOVÁ, K. Mechanochemistry of solids: Past, present and prospects. **Journal of Materials Synthesis and Processing**, v. 8, n. 3-4, p. 121-130, 2000.
53. BENJAMIN, J. S. Fundamentals of mechanical alloying. **Materials Science Forum**, v. 88-90, p. 1-18, 1992.
54. WEEBER, A. W.; BAKKER, H. Amorphization by ball milling. A Review. **Physica B**, v. 153, n. 1-3, p. 93-135, 1988.
55. BAI, C.; SPONTAK, R. J.; KOCH, C. C.; SAW, C. K.; BALIK, C. M. Structural Changes in Poly(ethylene terephthalate) Induced by Mechanical Milling. **Polymer**, v. 41, n. 19, p. 7147-7157, 2000.
56. FONT, J.; MUNTASELL, J.; CESARI, E.; PONS, J. Preparation of molecular alloys by the ball-milling technique. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 5, p. 1069-1071, 1996.
57. SZEGVARI, A.; YANG, M. Attritor grinding and dispersing equipment. In: **DISPERSION OF PIGMENTS AND RESINS IN FLUID MEDIA**, 1999, Ohio. Disponível em: <www.unionprocess.com>. Acesso em: 20 jan. 2009.
58. SZEGVARI, A.; YANG, M. Versatility of attrition milling (wet or dry process; batch or continuous mode). In: **POWDER PRODUCTION BY FINE GRINDING**, 1995, Pennsylvania. Disponível em: <www.unionprocess.com>. Acesso em: 20 jan. 2009.
59. PADDEN, S. A.; REED, J. S. Grinding kinetics and media wear during attrition milling. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 72, n. 3, p. 101-112, 1993.
60. SCHILLING, R. E.; YANG, M. Attritor grinding mills and new developments. In: **WESTERN COATINGS FEDERATION**, 2000. Disponível em: <www.unionprocess.com>. Acesso em: 20 jan. 2009.
61. RAJKHOWA, R.; WANG, L. J.; KANWAR, J.; WANG, X. G. Fabrication of ultrafine powder from Eri Silk through attritor and jet milling. **Powder Technology**, v. 191, n. 1-2, p. 155-163, 2009.
62. UNION PROCESS. Disponível em: <unionprocess.com.br>. Acesso em: 22 jan. 2009.

63. SHAW, W. J. D. Current understanding of mechanically alloyed polymers. **Materials Science Forum**, v. 269-272 (Part 1), p. 19-30, 1998.
64. FONT, J.; MUNTASELL, J.; CESARI, E. Amorphization of organic compounds by ball milling. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 12, p. 1691-1696, 1997.
65. FONT, J.; MUNTASELL, J.; CESARI, E. Effect of milling on the thermal behavior of poly(ethylene terephthalate). **Thermochimica Acta**, v. 333, n. 2, p. 169-172, 1999.
66. KOCH, C. C.; SMITH, A. P.; SPONTAK, R. J.; BALIK, C. M. Nonequilibrium processing of polymeric materials by mechanical milling. **Materials Science Forum**, v. 343-346 (Part 1-2), p. 49-56, 2000.
67. CAVALIERI, F.; PADELLA, F.; BOURBONNEUX, S. High-energy mechanical alloying of thermoplastic polymers in carbon dioxide. **Polymer**, v. 43, n. 4, p. 1155-1161, 2002.
68. SMITH, A. P.; SPONTAK, R. J.; ADE, H. On the similarity of macromolecular responses to high-energy processes: mechanical milling vs. irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, n. 3, p. 519-524, 2001.
69. SMITH, A. P.; BAI, C.; ADE, H.; SPONTAK, R. J.; BALIK, C. M.; KOCH, C. C. X-ray microscopy of novel thermoplastic/liquid crystalline polymer blends by mechanical alloying. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 19, n. 11, p. 557-561, 1998.
70. MARTIN, J. P.; KANDER, R. G. Mechanical properties of a criogenically mechanically alloyed polycarbonate-poly(aryl ether ketone) system. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, n. 5, p. 1196-1202, 2003.
71. FONT, J.; MUNTASELL, J.; CESARI, E. Binary mixtures of semicrystalline/noncrystalline polymers formed by ball milling. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 14-15, p. 2221-2230, 1999.
72. FONT, J.; MUNTASELL, J.; CESARI, E. Poly(butylenes terephthalate) poly(ethylene terephthalate) mixtures formed by ball milling. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 1, p. 157-165, 1999.

73. SMITH, A. P.; SPONTAK, R. J.; ADE, H.; SMITH, S. D.; KOCH, C. C. High-energy cryogenic blending and compatibilizing of immiscible polymers. **Advanced Materials**, v. 11, n. 15, p. 1277-1281, 1999.

74. SMITH, A. P.; ADE, H.; KOCH, C. C.; SMITH, S. D.; SPONTAK, R. J. Addition of a block copolymer to polymer blends produced by cryogenic mechanical alloying. **Macromolecules**, v. 33, n. 4, p. 1163-1172, 2000.

75. SMITH, A. P.; SHAY, J. S.; SPONTAK, R. J.; BALIK, C. M.; ADE, H.; SMITH, S. D.; KOCH, C. C. High-energy mechanical milling of poly(methyl metacrylate), polyisoprene and poly(ethylene-*alt*-propylene). **Polymer**, v. 41, n. 16, p. 6271-6283, 2000.

76. SMITH, A. P.; ADE, H.; BALIK, M.; KOCH, C. C.; SMITH, S. D.; SPONTAK, R. J. Cryogenic mechanical alloying of poly(methyl metacrylate) with polyisoprene and poly(ethylene-*alt*-propylene). **Macromolecules**, v. 33, n. 7, p. 2595-2604, 2000.

77. SMITH, A. P.; ADE, H.; KOCH, C. C.; SPONTAK, R. J. Cryogenic mechanical alloying as an alternative strategy for the recycling of tires. **Polymer**, v. 42, n. 9, p. 4453-4457, 2001.

78. STRANZ, M.; KÖSTER, U. Irreversible structural changes in cryogenic mechanically milled isotactic polypropylene. **Colloid and Polymer Science**, v. 282, n. 4, p. 381-386, 2004.

79. CASTRICUM, H. L.; YANG, H.; BAKKER, H.; VANDEURSEN, J. H. A study of milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene. **Materials Science Forum**, v. 235-238, p. 211-216, 1997.

80. MENDES, L. B.; KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Caracterização do polietileno de ultra-alto peso molecular processado em moinho planetário. **Analytica**, n. 36, p. 88-94, 2008.

81. MENDES, L. B. **Processamento do PEUAPM por Moagem de Alta Energia**. 2008, 68 f. Trabalho de qualificação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

82. BRASKEM, Folha de Dados. Rev. 2, UTEC 6541, ago/2007. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso em: 26 jan. 2009.

83. KWON, Y. S.; GEARSIMOV, K. B.; YOON, S. K. Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 346, n. 1-2, p. 276-281, 2002.
84. AKSTEEL. 316/316L Stainless Steel: Product Data Bulletin. V. 2010, 2007. Disponível em: http://www.aksteel.com/pdf/markets_products/stainless/austenitic/316_316L_Data_Bulletin.pdf. Acesso em: 16 fev. 2010.
85. MYASNIKOVA, L. P.; EGOROV, E. A.; ZHIZHENKOV, V. V.; KVACHADZE, N. G.; BOIKO, Y. M.; IVANKOVA, E. M.; MARIKHIN, V. A.; VALENDY, A. Y.; VORONOVA, E. I.; MICHLER, G. Nanoporous structure of ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powder. **Polymer Science, Ser. A**, v. 50, n. 6, p. 640-646, 2008.
86. FARRAR, D. F.; BRAIN, A. A. The microstructure of ultra-high molecular weight polyethylene used in total joint replacements. **Biomaterials**, v. 18, n. 24, p. 1677-1685, 1997.
87. KURTZ, S. M.; MURATOGLU, O. K.; EVANS, M.; EDIDIN, A. A. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty. **Biomaterials**, v. 20, n. 18, p. 1659-1688, 1999.
88. LIU, G. D.; CHEN, Y. Z.; LI, H. L. Study on processing of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 3, p. 977-985, 2004.
89. LIMA, C. A. S.; DITZEL, F. I.; GABRIEL, M. C.; PINHEIRO, L. A.; CARVALHO, B. M.; CINTHO, O. M. Caracterização do PEUAMM e blendas de PEAD e PEUAMM processado via moagem de alta energia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10, 2009, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, ABPol, 2009. CD-ROM.
90. CHANZY, H. D.; BONJOUR, E.; MARCHESSAULT, R. H. Nascent structures during the polymerization of ethylene II. Calorimetric study. **Colloid and Polymer Science**, v. 252, n. 1, p. 8-14, 1974.
91. STEPHENS, C. P.; BENSON, R. S.; CHIPARA, M. Radiation induced modifications in ultra-high molecular weight polyethylene. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n.19-20, p. 8230-8236, 2007.

92. ROE, R. J.; GIENIEWSKI, C. Small-angle X-ray diffraction of chlorinated polyethylene crystallized from melt. **Macromolecules**, v. 6, n. 2, p. 212-217, 1973.
93. MARTUSCELLI, E. Influence of composition, crystallization conditions and melt phase structure on solid morphology, kinetics of crystallization and thermal behavior of binary polymer/polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, v. 24, n. 8, p. 563-586, 1984.
94. CARVALHO, B. M. **Estudos de cinética de cristalização aplicados à modelagem e simulação do processo de solidificação de PP**. 1998. 262 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos UFSCar, São Carlos, 1998.
95. EVERAERT, V.; GROENINCKX, G.; AERTS, L. Fractionated crystallization in immiscible POM/(PS/PPE) blends Part 1: effect of blend phase morphology and physical state of the amorphous matrix phase. **Polymer**, v. 41, n. 4, p. 1409-1428, 2000.
96. TOL, R. T.; MATHOT, V. B. F; GROENINCKX, G. Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro- and nanometer sized PA6 droplets, part 1: uncompatibilized PS/PA6, (PPE/PS)/PA6 and PPE/PA6 blends. **Polymer**, v. 46, n. 2, p. 369-382, 2005.