

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

IVAN MATHIAS

**FUNCIONALIZAÇÃO DO PEUAMM COM ANIDRIDO MALEICO VIA MOAGEM DE
ALTA ENERGIA**

**PONTA GROSSA
2010**

IVAN MATHIAS

**FUNCIONALIZAÇÃO DO PEUAMM COM ANIDRIDO MALEICO VIA MOAGEM DE
ALTA ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

**PONTA GROSSA
2010**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

M431f Mathias, Ivan
Funcionalização do PEUAMM como anidrido maleico via
moagem de alta energia. / Ivan Mathias. Ponta Grossa, 2010.
96 f.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) -
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador : Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

1. Funcionalização. 2. Moagem de alta energia. 3. PEUAMM.
4. Anidrido maleico. I. Carvalho, Benjamim de Melo. II. T

CDD: 620.192

TERMO DE APROVAÇÃO

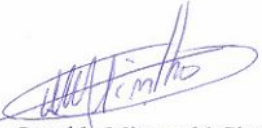
IVAN MATHIAS

FUNCIONALIZAÇÃO DE PEUAMM COM ANIDRIDO MALEICO VIA 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. Benjamim de Melo Carvalho
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


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


Prof. Dr. Silvia Helena Prado Bettini
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar/SP

Ponta Grossa, 31 de março de 2010.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que Ele fez em minha vida.

Ao professor Benjamim de Melo Carvalho, pela orientação, motivação e amizade durante estes anos.

Aos professores Osvaldo e Luís Antônio, pela ajuda e orientação cedida durante todo o projeto.

A Braskem, por gentilmente ceder o PEUAMM utilizado nas pesquisas envolvidas neste trabalho.

A Fundação Araucária e a CAPES pela concessão do projeto que viabilizou a compra dos moinhos do departamento de engenharia de matérias.

Ao professor José D. T. Cappochi, pela utilização dos moinhos no laboratório de moagem do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica (Poli/USP).

As minhas amigas e colegas de classe Melina e Ariane, pela amizade e companheirismo durante o mestrado.

Aos professores do mestrado de Engenharia e Ciência de Materiais, pelos conhecimentos a mim repassados.

A fundação CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus pais, por me apoiarem e incentivarem nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos e familiares, pelo incentivo durante todo o mestrado.

Aos meus amigos, pelo incentivo e aconselhamentos.

RESUMO

No presente trabalho foi estudada a funcionalização do polietileno de ultra alta massa molar com anidrido maleico através do processo de moagem de alta energia. Utilizou-se o PEUAMM de massa molar de 8 milhões de gramas por mol, anidrido maleico e peróxido de benzoíla. As moagens foram realizadas nos moinhos Attritor e Spex e as variáveis envolvidas no processo foram o tempo de moagem, a concentração de peróxido e, no caso do moinho Attritor, a rotação. Foram utilizados dois níveis distintos para cada variável e todas as combinações possíveis foram estudadas, com a utilização de análise estatística para a melhor interpretação dos resultados. O anidrido maleico não reagido foi extraído das amostras moídas por meio de extrator soxhlet com o emprego de acetona. As caracterizações foram efetuadas através de FTIR, DSC, MEV, DRX e medidas de densidade aparente. Os resultados de FTIR das amostras revelaram que a funcionalização do PEUAMM com anidrido maleico ocorreu para o processamento em ambos os moinhos. No caso do moinho Attritor, o tempo de moagem e a rotação foram as variáveis mais influentes na funcionalização do PEUAMM. A concentração de peróxido também se mostrou influente no processo, mas de forma menos intensa. Para o processamento no moinho Spex, o tempo de moagem foi a variável mais influente no processo de funcionalização, com a concentração de peróxido novamente influenciando de maneira menos intensa. A moagem modificou a morfologia das partículas do polímero, transformando-as de aproximadamente esféricas para “flakes”. Esta transformação ocorreu em diferentes níveis, relacionados com o tempo de moagem e com a rotação do moinho no caso do Attritor. De acordo com a modificação no formato das partículas do polímero, a densidade aparente também foi afetada pelas mesmas variáveis. A estrutura cristalina do polímero foi estudada através dos dados de DRX, onde foi verificada a influência das variáveis na formação das fases monoclinica e ortorrômbica do polímero. Obteve-se que para o moinho Attritor o processo de moagem induziu a formação de fase monoclinica, mas sua quantidade se mostrou independente das variáveis envolvidas no processo de moagem. Para o processamento via Spex nenhuma mudança foi detectada na concentração da fase monoclinica, provavelmente devido ao aquecimento ocorrido no processo e que promove a reversão monoclinica-ortorrômbica por volta de 70°C. A moagem também afetou propriedades térmicas do polímero, como temperaturas e entalpias de fusão e cristalização. Neste caso, nenhuma variável se mostrou influente para diferenciar tais propriedades térmicas das amostras moídas nas diferentes condições. A diferença significativa observada foi apenas entre propriedades térmicas de amostras moídas em relação à amostra não moída.

Palavras-chave: Funcionalização, moagem de alta energia, PEUAMM, anidrido maleico.

ABSTRACT

In this work the ultra high molecular weight polyethylene grafting with maleic anhydride by ball milling process was studied. UHMWPE with molecular weight of 8×10^6 g.mol⁻¹, maleic anhydride and benzoyl peroxide were used. The ball milling process was performed in Attritor and Spex mills. The milling time, peroxide concentration and, in case of Attritor mill, the rotation, were the variables studied. We used two distinct levels for each variable and all possible combinations were studied with the use of statistical analysis for better interpretation of the results. The residual maleic anhydride was extracted from the samples by soxhlet extractor with acetone as a solvent. FTIR, SEM, XRD and bulk density measurements were performed for characterization. FTIR results revealed that the UHMWPE graft with maleic anhydride occurred for the processing in both mills. In case of the Attritor mill, the milling time and the rotation were the most influent variables in UHMWPE grafting. The peroxide concentration also affected the process, but with less intensity. For the Spex mill processing, the milling time was the most influent variable in grafting process, with the peroxide concentration again affecting less the process. The ball milling modified the polymer particles morphology, transforming from sphere to flake like. This transformation occurred in different levels, being correlated with milling time and rotation in case of Attritor mill. According to the change in the shape of the polymer particles, the bulk density was also affected by the same variables. The polymer crystalline structure was studied by XRD, where the influence on the variables was determined for the formation of monoclinic and orthorhombic phases. It was found that for the Attritor mill, the milling process induces the formation of a monoclinic phase, but it proved independent of the variables involved in the ball milling process. To the Spex mill processing, no change was detected in the concentration of the monoclinic phase, probably due to the warming occurred in the process that promotes the monoclinic-orthorhombic inversion around 70 ° C. The ball milling also affected the thermal properties of the polymer, such as temperature and enthalpy of melting and crystallization. In this case, any variable proved influential in differentiating these thermal properties of milled samples in different conditions. The only significant difference was observed between the thermal properties of the milled samples for the no milled sample.

Key-words: Grafting, high energy ball milling, UHMWPE, maleic anhydride.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Algumas propriedades do PEUAMM ⁵¹	49
Tabela 4.2: Condições utilizadas durante as moagens.	52
Tabela 5.1: Matriz das variáveis e suas interações, utilizadas no planejamento fatorial para as moagens realizadas no moinho Attritor.	62
Tabela 5.2: Matriz das variáveis utilizadas no planejamento fatorial para as moagens realizadas no moinho Spex.	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Estrutura química de uma cadeia ideal de polietileno	18
Figura 3.2: Ilustração dos tipos de cadeias do polietileno. PEAD (a), PEBD (b), PEBDL (c) e PEX (d) ¹	19
Figura 3.3: Representação idealizada de uma lamela ¹	21
Figura 3.4: Representação idealizada de um esferulito ¹	21
Figura 3.5: Micrografia ótica com luz polarizada dos esferulitos do polietileno	22
Figura 3.6: Fotografia do (a) moinho Spex e do (b) jarro do moinho ²³	26
Figura 3.7: Fotografia de um moinho planetário, na versão que contém 4 jarros ²³ . ..	27
Figura 3.8: Ilustração do movimento realizado pelo moinho planetário ²³	27
Figura 3.9: Fotografia de um (a) moinho Attritor e um esquema do (b) jarro do moinho com os seus respectivos componentes ²³	28
Figura 3.10: Micrografia das blendas de iPP e sPS cristalizadas à partir do fundido com amostras produzidas por (a) extrusão e (b) moagem de alta energia ²⁹	32
Figura 3.11: Termograma da etapa de aquecimento das blendas (a) moída e (b) extrudada ²⁹	33
Figura 3.12: Termograma da etapa de resfriamento das blendas (a) moída e (b) extrudada ²⁹	33
Figura 3.13: termograma de amostras de PEUAMM produzida em laboratório e comercial ⁴	34
Figura 3.14: Difrátogramas de raios-x das amostras estudadas por Joo ⁴	36
Figura 3.15: Difrátogramas das amostras de PEAD processadas em moinho vibratório. Intensidade dos picos em relação ao tempo de moagem ³¹	37
Figura 3.16: Esquema das etapas da funcionalização do polietileno com anidrido maleico ³⁵	40
Figura 3.17: Espectros de FT-IR de PP-g-AM com várias condições de processamentos utilizadas por Qiu ⁴⁰	43
Figura 3.18: Espectros de FT-IR do (a) PP e (b) PP-g-AM ⁴¹	44
Figura 4.1: Desgaste relativo entre vários materiais analisados pela Braskem.	50
Figura 4.2: Coeficiente de atrito estático e dinâmico de alguns materiais ⁵¹	50
Figura 4.3: Esquema de um extrator soxhlet	54

Figura 5.1: Intensidade relativa dos picos de estiramento simétrico dos grupos carbonila dos anidridos das amostras de PEUAMM-g-AM.....	59
Figura 5.2: Imagem do jarro de moagem do moinho Attritor. Filme de anidrido maleico depositado nas suas laterais.....	59
Figura 5.3: Intensidades relativas dos picos de estiramento simétrico do anidrido maleico para amostras processadas com e sem atmosfera de argônio.....	60
Figura 5.4: Espectros de FT-IR da amostra não processada em azul e da amostra 13 (8h/3%) em vermelho.	61
Figura 5.5: Coeficientes obtidos para o planejamento fatorial dos dados de FT-IR das amostras processadas no moinho Attritor.	63
Figura 5.6: Coeficientes obtidos para o planejamento fatorial dos dados de FT-IR das amostras processadas no moinho Spex.	63
Figura 5.7: Superfície de resposta gerada para os dados do moinho Attritor. Influência do tempo de moagem e da rotação do moinho na intensidade relativa do pico de anidrido maleico no espectro de FT-IR para a concentração de peróxido de 3%.	65
Figura 5.8: Superfície de resposta gerada para os dados do moinho Attritor. Influência do tempo de moagem e da concentração de peróxido na intensidade relativa do pico de anidrido maleico no espectro de FT-IR, para a rotação fixa de 500 rpm.	66
Figura 5.9: Superfície de resposta gerada para os dados do moinho Attritor. Influência da concentração de peróxido e da rotação do moinho na intensidade relativa do pico de FT-IR.	67
Figura 5.10: Superfície de resposta gerada com os coeficientes do moinho Spex. ..	69
Figura 5.11: Pó de reator de PEUAMM como recebido: visão geral da distribuição de tamanhos das partículas.	70
Figura 5.12: Micrografia em maior detalhe de uma partícula de PEUAMM não moído.	70
Figura 5.13: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Attritor pelo tempo de 2 horas em 250 RPM.	71
Figura 5.14: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Attritor pelo tempo de 2 horas em 500 RPM.	72
Figura 5.15: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Attritor pelo tempo de 8 horas em 250 RPM.	72

Figura 5.16: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Attritor pelo tempo de 8 horas em 500 RPM.	73
Figura 5.17: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Spex pelo tempo de 2 horas.	74
Figura 5.18: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Spex pelo tempo de 8 horas.	74
Figura 5.19: Termograma de DSC da amostra processada em moinho Attritor, nas condições de 2 horas, 1% de peróxido e 250 rpm.	75
Figura 5.20: Entalpia de fusão do primeiro e segundo ciclos de DSC para as amostras processadas no Attritor.....	76
Figura 5.21: Entalpia de fusão do primeiro e segundo ciclos de DSC para as amostras processadas no Spex.	77
Figura 5.22: Entalpia de cristalização do primeiro e segundo ciclos de DSC para as amostras processadas no Attritor.....	78
Figura 5.23: Entalpia de cristalização do primeiro e segundo ciclos de DSC para as amostras processadas no Spex.	78
Figura 5.24: Temperatura de fusão do primeiro e segundo ciclos das amostras processadas no Attritor.	80
Figura 5.25: Temperatura de fusão do primeiro e segundo ciclos das amostras processadas no Spex.....	80
Figura 5.26: Temperatura de cristalização do primeiro e segundo ciclos das amostras processadas no Attritor.....	81
Figura 5.27: Temperatura de cristalização do primeiro e segundo ciclos das amostras processadas no Spex.	81
Figura 5.28: Difratoograma de raios-x para a amostra de PEUAMM sem processamento.....	83
Figura 5.29: Difratoograma de raios-x para a amostra 1 (2h/1%/250rpm) processada no moinho Attritor.	83
Figura 5.30: Difratoograma de raios-x para a amostra 7 (8h/3%/250rpm)processada no moinho Attritor.	84
Figura 5.31: Difratoograma de raios-x para a amostra 12 (8h/1%) processada no moinho Spex.	84
Figura 5.32: Exemplo de deconvolução dos picos obtidos pelo DRX.	86

Figura 5.33: Intensidades das fases monoclinica e ortorrômbica total (soma dos dois picos), observadas nas amostras processadas no moinho Attritor.	86
Figura 5.34: Intensidades das fases monoclinica e ortorrômbica total (soma dos dois picos), observadas nas amostras processadas no moinho Spex.....	87
Figura 5.35: Dados de densidade aparente determinados para as amostras processadas nos moinhos Attritor e Spex (amostra 14 corresponde ao PEUAMM não moído.	88

ÍNDICE DE SÍMBOLOS E ABREVIACOES

PEUAMM	Polietileno de ultra-alta massa molar
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PEX	Polietileno reticulado
PMMA	Polimetil Metacrilato
PEP	Poli(etileno-alt-propileno)
AM	Anidrido maleico
BPO	Peróxido de benzoíla
iPP	Polipropileno isotático
sPS	Poliestireno sindiotático
HA	Hidroxiapatita
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
GUR412	PEUAMM comercial
10C_15P	PEUAMM polimerizado a 10°C com pressão de C ₂ H ₄ de 15 psig
30C_15P	PEUAMM polimerizado a 30°C com pressão de C ₂ H ₄ de 15 psig
60C_15P	PEUAMM polimerizado a 60°C com pressão de C ₂ H ₄ de 15 psig
90C_15P	PEUAMM polimerizado a 90°C com pressão de C ₂ H ₄ de 15 psig
psig	Libras por polegada quadrada manométrica
UV	Ultravioleta
Tg	Temperatura de transição vítrea
PP	Polipropileno
DRX	Difração de raios-x
PP-g-AM	Polipropileno graftizado com anidrido maleico
PA6	Poliamida 6
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
PE-g-AM	Polietileno graftizado com anidrido maleico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 Polietileno	18
3.1.1 Tipos de polietilenos convencionais	18
3.1.2 Morfologia dos polietilenos	20
3.2 Polietileno de ultra-alta massa molar	22
3.3 Moagem de alta energia	24
3.3.1 Tipos de moinhos:	25
a) Moinho Spex	25
b) Moinho Planetário	26
c) Moinho Attritor	28
3.3.2 Moagem em polímeros	28
a) Caracterização das mudanças estruturais ocasionadas pela moagem de alta energia.	31
<i>i - Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	31
<i>ii - Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	32
<i>iii - Viscosidade intrínseca</i>	35
<i>iv - Difração de Raios-X</i>	35
3.4 Funcionalização de polímeros	38
3.4.1 Mecanismo de funcionalização de polímeros	39
3.4.2 Metodologia para a caracterização da funcionalização em polímeros	42
a) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier	42
3.5 Planejamento e Análise de Experimentos	44
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
4.1 Materiais	49
a) PEUAMM	49
b) Anidrido Maleico (AM)	51
c) Peróxido de Benzoíla (BPO)	51
4.2 Métodos	52

4.1.1 Moagem de alta energia	52
4.1.2 Procedimento de extração do anidrido maleico não incorporado ao polímero.	53
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	55
4.1.4 Calorimetria exploratória diferencial	55
4.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	56
4.1.6 Difração de raios-x	56
4.1.6 Densidade aparente	57
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1 Funcionalização do PEUAMM	58
5.1.1 Avaliação da extração do anidrido maleico não reagido	58
5.1.2 Influência da atmosfera na funcionalização.	60
5.1.3 Influência das Condições de Moagem na Funcionalização do PEUAMM	61
a) Superfície de resposta para as amostras do moinho Attritor.	64
b) Superfície de resposta para as amostras do moinho Spex.	67
5.2 Transformação estrutural do PEUAMM no processo de moagem	69
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura	69
5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial	75
a) Entalpias de Fusão	76
b) Entalpias de Cristalização	77
c) Temperaturas de Fusão	79
d) Temperaturas de Cristalização	80
5.2.4 Difração de raios-x	82
5.2.5 Densidade Aparente	88
6 CONCLUSÕES	90
7 REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra-alta massa molar é um polímero que tem se destacado por possuir excelentes propriedades mecânicas, em especial uma altíssima resistência ao desgaste por abrasão e baixíssimo coeficiente de atrito, além de ser um polímero que tem pouca absorção de água, uma alta estabilidade química, alta resistência ao impacto e biocompatibilidade. Essas qualidades fazem do PEUAMM um polímero muito utilizado em aplicações mecânicas, estruturais e biomédicas, onde principalmente as suas excelentes propriedades relacionadas ao atrito são exploradas.

A utilização de materiais compósitos ou blendas poliméricas tem o potencial de explorar as melhores propriedades de cada componente envolvido. Esta técnica propicia o desenvolvimento de materiais com propriedades mais adequadas para certas aplicações, sendo este mecanismo estudado por muitos pesquisadores. Recentemente, pesquisas na área de nanocompósitos de matrizes poliméricas têm alcançado resultados extremamente significativos na melhoria de propriedades. No entanto, por ser o PEUAMM um polímero apolar e de elevadíssima massa molar, há certas limitações no emprego deste polímero como matriz em compósitos, pois o caráter polar das nanopartículas e a elevada viscosidade do PEUAMM fundido dificultam grandemente a incorporação e a dispersão das cargas.

Uma das alternativas de introdução de polaridade em poliolefinas tem sido a extrusão reativa, através da qual polipropilenos e polietilenos tem sido graftizados com anidrido maleico. Entretanto, a altíssima viscosidade do PEUAMM impede que ele seja processado por técnicas convencionais como extrusão. Desse modo, seja para a modificação química ou para a incorporação de partículas, no caso do PEUAMM é necessário empregar técnicas alternativas. Uma das técnicas com potencial de vencer estas dificuldades do PEUAMM é a moagem de alta energia, que vem sendo estudada também na área de polímeros. Estudos recentes têm demonstrado que esta moagem é energética o suficiente para promover reações químicas, possibilitando, por exemplo, a funcionalização ou a compatibilização de blendas.

Sendo assim, para melhorar a utilização do PEUAMM em compósitos e blendas, é proposto nesse trabalho a funcionalização do PEUAMM via moagem de

alta energia, visando a produção de um material com maior facilidade em aplicações como matriz em compósitos ou blendas.

2 OBJETIVO

Estudar a viabilidade técnica da funcionalização do PEUAMM com anidrido maleico através do processamento por moagem de alta energia e caracterizar as mudanças físicas e químicas causadas pela moagem, visando o emprego futuro deste material na produção de um compósito utilizando o polietileno graftizado como matriz ou como agente de compatibilização.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polietileno

O polietileno é um polímero formado basicamente por uma longa cadeia de átomos de carbono ligados covalentemente, com um par de átomos de hidrogênio ligados a cada átomo de carbono. As extremidades de uma cadeia ideal é formada por grupos metila (CH_3), conforme pode ser visto na figura 3.1. Em situações reais, as extremidades das cadeias poliméricas são formadas pelos catalisadores utilizados nas reações de polimerização, como, por exemplo, os catalisadores Ziegler-Natta e metalocênico.

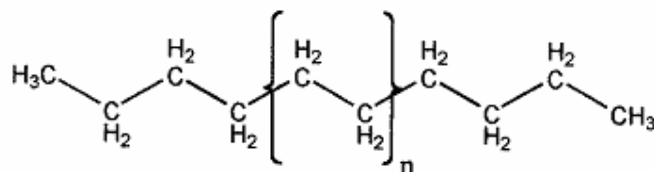


Figura 3.1: Estrutura química de uma cadeia ideal de polietileno ¹.

O grau de polimerização é dado pelo número de vezes que o mero se repete na cadeia polimérica, no caso do polietileno, o mero é formado pelo grupo $[\text{C}_2\text{H}_4]_n$. O grau de polimerização pode variar de 100 até mais de 250 mil, o que transformado para valores de massa molar seria entre 2800 até mais de 7 milhões de gramas por mol ¹.

3.1.1 Tipos de polietilenos convencionais

Existem vários tipos de polietilenos, que são formados pela mesma cadeia central de carbonos com os átomos de hidrogênio ligados a cada um deles. A diferença está na quantidade e tamanho de ramificações presentes nestas cadeias. Quando no estado sólido, estas ramificações afetam diretamente a cristalinidade do polímero. Cadeias que contém poucas ramificações têm maior cristalinidade do que aquelas com muitas ramificações. Como a compactação das cadeias poliméricas na região cristalina é maior do que na região amorfa, o aumento da cristalinidade provoca um aumento na densidade do polietileno. Em contrapartida, polietilenos com alta concentração de ramificações têm menor densidade. Levando em consideração

este critério, pode-se dividir em polietileno de alta densidade, polietileno de baixa densidade, polietileno linear de baixa densidade e polietileno reticulado ².

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o polietileno quimicamente mais próximo da cadeia ideal de polietileno (fig. 3.2 a). Sua baixíssima concentração de ramificações torna as suas cadeias praticamente lineares, facilitando o empacotamento, fazendo assim com que a sua cristalinidade exceda os 90%. Sua densidade está entre 0,94 e 0,97 g/cm³, fazendo dele o mais denso entre os polietilenos. Devido à baixa concentração de ramificações, o PEAD também é conhecido como polietileno linear ^{1, 2}.

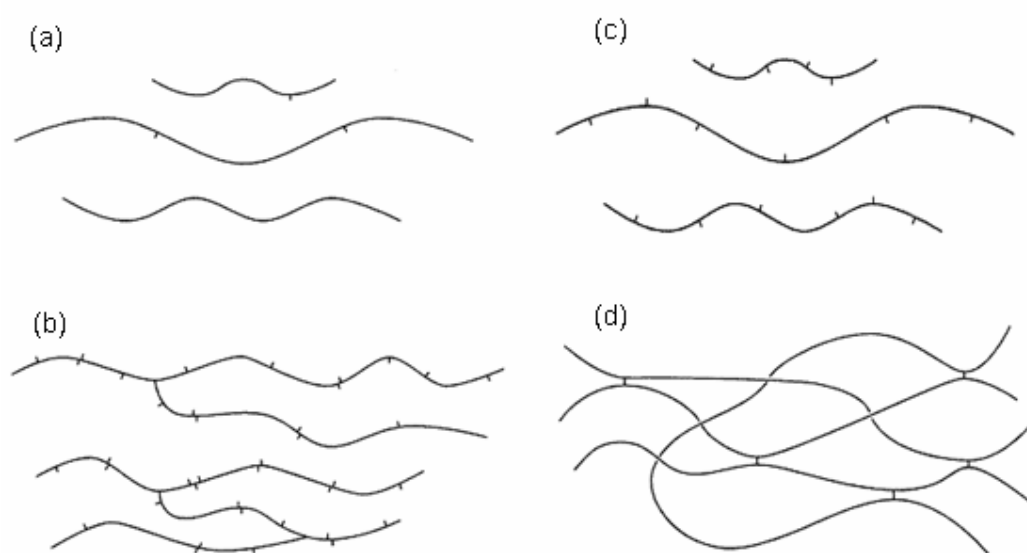


Figura 3.2: Ilustração dos tipos de cadeias do polietileno. PEAD (a), PEBD (b), PEBDL (c) e PEX (d) ¹.

O polietileno de baixa densidade recebe este nome devido ao fato de sua alta concentração de ramificações atrapalhar o processo de cristalização, gerando assim muitas regiões amorfas e consequentemente uma menor densidade. Sua estrutura é apresentada na figura 3.2 b, onde ficam evidentes as muitas ramificações. Ramificações longas também aparecem nas cadeias do PEBD, mas em intervalos aleatórios e menos freqüentes que as ramificações menores. Essas ramificações dificultam a cristalização do PEBD e sua densidade é reduzida em comparação ao PEAD, ficando em torno de 0,90~0,94 g/cm³ ^{1, 2}.

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) consiste em cadeias de polietileno linear que possuem pequenas ramificações em intervalos aleatórios devido à presença de co-monômeros durante a síntese (fig. 3.2 c). A freqüência com

que estas ramificações ocorrem é de uma a cada 25 à 100 átomos de carbono. Estruturalmente, o PEBDL é intermediário entre o PEAD e o PEBD. Sua densidade gira em torno de 0,90 e 0,94 g/cm³ ^{1, 2}.

O polietileno reticulado (PEX) consiste em um polietileno quimicamente modificado para se ligar covalentemente com as cadeias adjacentes. A figura 3.2 d ilustra as ligações cruzadas do polietileno reticulado. As ligações cruzadas são formadas em todas as direções, gerando uma rede altamente conectada. A concentração de ligações cruzadas pode variar amplamente, desde uma ligação por intervalo de milhares de átomos de carbono até uma ligação por intervalo de algumas dezenas de átomos de carbono. As ligações cruzadas inibem a cristalização, pois impedem o movimento necessário para as cadeias poliméricas se ordenarem. Logo, a cristalinidade do polietileno reticulado será sempre inferior à do polietileno utilizado para a produção deste (ex. PEBD) ^{1, 2}.

Outro tipo de polietileno mais avançado em termos de algumas propriedades é o polietileno de ultra-alta massa molar. Como o nome já diz, ele tem uma elevadíssima massa molar, ficando na extremidade superior da faixa admitida pelas classes de polietilenos. Sua cadeia é como a dos outros polietilenos, mais especificamente o de alta densidade. Possui cristalinidade muito menor do que o PEAD em virtude do tamanho de sua cadeia. Informações mais detalhadas serão abordadas em um tópico posterior exclusivamente destinado a este polímero especial.

3.1.2 Morfologia dos polietilenos

O termo morfologia está associado à maneira com que as moléculas do polímero se organizam no estado sólido ou fundido. No estado sólido, o polietileno exibe uma estrutura semicristalina, ou seja, o material contém várias regiões ordenadas de curto alcance que são associadas a cristais, envoltas por regiões com pouca ou nenhuma ordem. Esta última região é denominada região amorfa ou desordenada. Essa morfologia específica é governada pelo tipo de cadeia e o método de preparo do polímero ^{1, 2}.

Quando o polímero se cristaliza, as cadeias se agrupam em arranjos tridimensionais ordenados, chamados de cristalitos. Esses cristalitos possuem duas de suas dimensões muito maiores do que a terceira, formando uma estrutura

conhecida como lamela, mostrada em um esquema na figura 3.3. Nos polietilenos, a espessura da lamela está entre 50 e 200 Angstroms, já as suas dimensões laterais podem ter tamanhos compreendidos em uma larga faixa de ordens de grandeza, desde alguns milhares de Angstroms até alguns milímetros para cristais crescidos em solução. No início do processo de solidificação, há a formação de sítios de nucleação, que são pontos onde se dá início à cristalização.

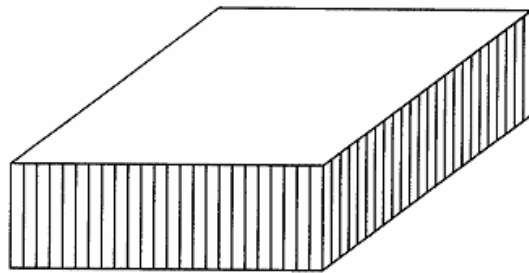


Figura 3.3: Representação idealizada de uma lamela ¹.

A estrutura mais comum obtida no processo de cristalização quiescente são os esferulitos, que são estruturas aproximadamente esféricas compostas pelas lamelas dispostas radialmente, interligadas pela região desordenada do polímero. Esta estrutura esférica se expande até que se encontra com outro esferulito. Uma representação idealizada de esferulito e o fenômeno de encontro destes em uma estrutura polimérica são representados pelas figuras 3.4 e 3.5, respectivamente.

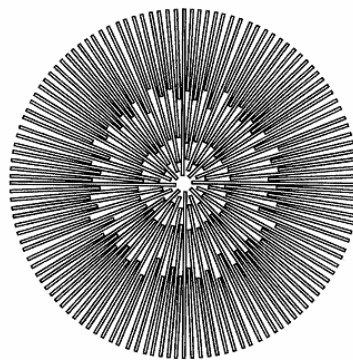


Figura 3.4: Representação idealizada de um esferulito ¹.

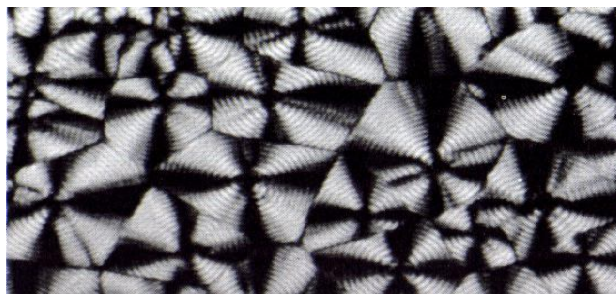


Figura 3.5: Micrografia ótica com luz polarizada dos esferulitos do polietileno ³.

Dependendo do número de sítios de nucleação, os esferulitos podem ter desde alguns Angstroms de tamanho até poucos milímetros. O tamanho e a perfeição destes esferulitos são responsáveis por mudanças nas propriedades dos polímeros.

Há a possibilidade dos polímeros serem cristalizados logo na polimerização. A estas estruturas cristalinas formadas na polimerização dá-se o nome de cristais nascentes de reator. A diferença básica entre esses cristais nascentes e os convencionais está no momento em que são formados. Os cristais convencionais são formados a partir do polímero fundido, isto é, as cadeias já formadas que estão em conformação de novelo irão se rearranjar e formar os cristalitos. Os cristais nascentes são formados logo na polimerização, não dando oportunidade à cadeia polimérica de passar por uma fase de livre movimentação. Esta livre movimentação das cadeias gera muitos entrelaçamentos. Cristais formados a partir de moléculas entrelaçadas e cristais formados a partir de moléculas não entrelaçadas ou muito menos entrelaçadas que o primeiro tipo são duas formas sucintas de descrever estes dois tipos de cristais (cristais convencionais e cristais nascentes de reator, respectivamente) ⁴.

3.2 Polietileno de ultra-alta massa molar

O polietileno de ultra-alta massa molar, PEUAMM (em inglês, Ultra high molecular weight polyethylene, ou UHMWPE) é um polímero que se destaca por possuir uma altíssima massa molar. Comparado ao polietileno de alta densidade, que possui uma massa molar que varia de 300.000 a um milhão de g/mol, o PEUAMM possui massa molar cerca de 10 vezes maior, isto é, pode variar entre 3 e

10 milhões de g/mol ⁵. Sua densidade é em torno de 0,93 e 0,94 g/cm³, temperatura de transição vítrea variando entre -125°C e -100°C, temperatura de fusão de 135°C e cristalinidade de aproximadamente 45% ⁶.

A notável combinação de características do PEAUMM, como cristalinidade relativamente alta, alta tenacidade, baixo coeficiente de fricção e alta resistência ao desgaste, auto-lubrificação, alta estabilidade química, alta resistência ao impacto e atenuação de ruído, mínima absorção de água e biocompatibilidade fazem do PEUAMM um dos termoplásticos utilizados em aplicações mecânico/estruturais, de resistência a abrasão e biomédicas. Dentre as aplicações do PEUAMM pode-se citar as indústrias química, de alimentos, metalúrgica, madeireira, mineradora, de papel e têxtil ^{7, 8, 9, 10}.

O PEUAMM é um polímero linear (com poucas ramificações) semicristalino, que pode ser descrito como uma fase cristalina imersa em uma matriz amorfa ¹¹. A fase cristalina é composta por lamelas, formando principalmente uma estrutura ortorrômbica. As lamelas são ligadas umas às outras através de cadeias da fase amorfa ¹². Ainda é encontrada outra fase cristalina em menor proporção, a fase monoclinica, que é uma fase metaestável. Hendra e colaboradores, sugerem que esta fase pode ser obtida da fase ortorrômbica por um processo semelhante à maclagem, deixando de existir quando o polímero é submetido a temperaturas mais elevadas, algo em torno de 70°C ^{4, 13, 14}. Outra razão para a existência desta fase monoclinica é durante a polimerização do PEUAMM, pelo crescimento dos cristais nascentes ^{1, 4}.

Uma forma de tornar o PEUAMM muito mais resistente ao desgaste por abrasão é pela incorporação de materiais particulados, por exemplo, metais, polímeros, fibras e cerâmicas, formando compósitos ou blendas (para o caso do material particulado ser um polímero). O mecanismo de redução do coeficiente de atrito e aumento da resistência ao desgaste por abrasão quando são inseridos diferentes materiais nos polímeros não é conhecido detalhadamente. Entretanto, reconhece-se que a redução do coeficiente de atrito é atribuída, em maior parte, à melhor adesão interfacial entre a fase dispersa e matriz do compósito ^{15, 16}. Para o polietileno ser utilizado eficientemente em aplicações que necessitam de adesão em partículas polares (fibra de vidro, micro ou nanopartículas cerâmicas ou metálicas ou ainda polímeros polares), ele pode ser modificado e incorporado em sua estrutura grupos polares para melhorar a sua adesão e propriedades de interface. A

funcionalização de polietileno com monômeros polares, particularmente com o anidrido maleico, é uma das maneiras mais comuns¹⁷.

O PEUAMM não pode ser processado por métodos convencionais, como extrusão ou injeção, devido a sua elevada massa molar que lhe confere uma elevada viscosidade^{16, 18, 19}. Em razão disso, ele é processado via moldagem por compressão ou extrusão RAM (extrusão que utiliza um pistão para comprimir o polímero contra uma matriz). Após processado, chapas e tarugos desse material podem ser trabalhados pelas mesmas técnicas de usinagem utilizadas em metais. Ambos os processos exigem aplicação de altas temperaturas e moderadas pressões, seguido de um resfriamento controlado e um pós-tratamento para a otimização de suas propriedades. O controle desses parâmetros influencia diretamente as propriedades finais do polímero^{20, 21}.

Um método de processamento de polímeros relativamente novo é a moagem de alta energia, onde o polímero em pó é processado sem a necessidade de elevadas temperaturas de trabalho. A funcionalização de polímeros tem sido estudada por esse processo com êxito. Um exemplo disto é mostrado no trabalho de Wulin Qiu e colaboradores, onde é realizada a funcionalização de polipropileno com anidrido maleico²².

3.3 Moagem de alta energia

O processo de moagem de alta energia consiste em uma técnica onde o material é processado em um local confinado, sujeito às grandes forças de impacto e abrasão, visando a otimização de propriedades dos materiais, através do controle das muitas variáveis envolvidas^{23, 24}.

A moagem de alta energia pode ser aplicada com várias finalidades, como por exemplo, realizar uma fina dispersão de partículas de uma segunda fase, desenvolvimento de fases amorfas, possibilidade de misturar elementos que dificilmente se misturariam espontaneamente. Ainda é reconhecido que misturas de pós podem ser mecanicamente ativadas a induzir reações químicas, isto é, reações mecano-químicas a temperatura ambiente, ou pelo menos, muito mais baixas que as temperaturas requeridas para a produção de metais puros, nanocompósitos e uma grande variedade de materiais comercialmente úteis^{23, 24, 25}.

O processo de moagem de alta energia foi primeiramente aplicado a materiais metálicos e conseqüentemente as reações ocorridas foram estudadas. O processo inicia-se na colisão de duas bolas dentro de um recipiente onde o material metálico está sendo moído, existindo certa quantidade de material entre estas bolas. A força do impacto comprime o material e o fratura. As novas superfícies criadas com o choque ocorrido levam as partículas a se soldarem umas com as outras. A soldagem e a quebra das partículas devido aos choques dos componentes internos do recipiente onde a moagem está ocorrendo continua constantemente durante todo o processo de moagem. As partículas formadas substancialmente contêm todos os materiais colocados no início da moagem, nas proporções em que foram adicionadas ²³.

Na moagem de alta energia em metais, a energia gasta no processo de redução do tamanho de partícula é menor que 1%, quase que a totalidade da energia envolvida no processo é gasta na forma de calor e na deformação plástica e elástica dos materiais ²³.

3.3.1 Tipos de moinhos:

a) Moinho Spex

O moinho Spex (figura 3.6 a), também conhecido como moinho vibratório, é um moinho com capacidade de até 20 gramas de material, que realiza movimentos de “vai e volta” combinado com movimentos laterais de sua extremidade inferior, o que gera um movimento tridimensional semelhante a um “8”. Com esse movimento, a amostra é esmagada e misturada pelas bolas que estão dentro do jarro (figura 3.6 b). Por causa da velocidade (1200 rpm) e amplitude (5 cm) do movimento, a velocidade das bolas chega na ordem de 5 m/s e o impacto entre elas é de grande energia. Esse moinho é considerado o mais energético entre os citados nesse trabalho.

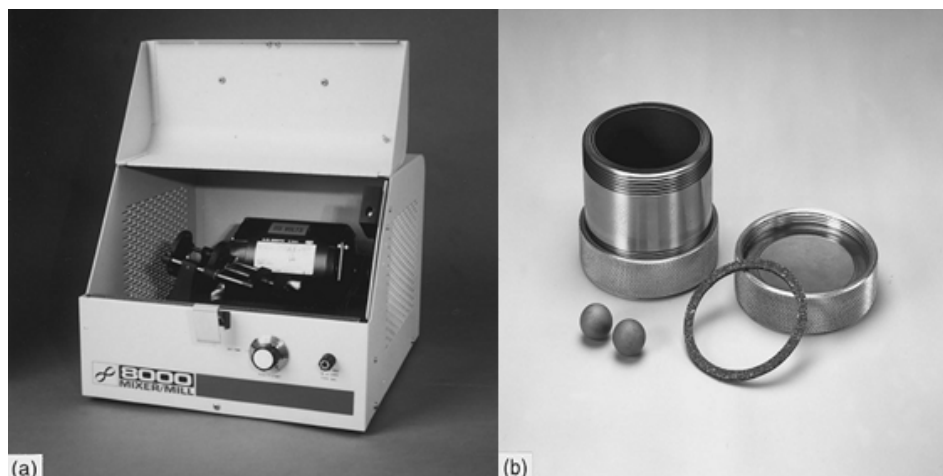


Figura 3.6: Fotografia do (a) moinho Spex e do (b) jarro do moinho ²³.

Um exemplo de moagem de polímeros com moinho Spex é o trabalho de Smith e colaboradores, onde foi realizada a moagem criogênica de PMMA com PEP (Poli(etileno-alt-propileno)) na concentração de 75/25. Para a moagem de 8 horas, a morfologia observada foi uma matriz de PMMA com domínios discretos de PEP. Com o tempo de moagem aumentado para 10 h, ocorreu uma inversão de fases, a morfologia observada foi uma matriz de PEP com domínios discretos de PMMA ²⁶.

b) Moinho Planetário

O moinho planetário (figura 3.7) é caracterizado pelo seu movimento, semelhante ao dos planetas. Uma base circular gira em torno de um eixo central, enquanto o recipiente com o material e as bolas, que está situado sobre a base circular, mas deslocado de seu centro, gira em torno de seu próprio eixo em sentido oposto ao da base (figura 3.8). Comparando com o movimento da Terra em torno do Sol, o Sol seria o centro da base circular e a Terra seria o recipiente contendo as bolas e o material. Este moinho tem capacidade para algumas centenas de gramas de material, além de dispor de versões com um, dois e quatro jarros. A velocidade atingida pelas bolas é muito maior no moinho planetário, mas o número de choques é maior no moinho Spex. Realizando esta comparação, o moinho planetário é considerado de menor energia comparado ao Spex.

Como exemplo de estudo realizado com moagem em moinho planetário pode-se citar o trabalho de Qiu e colaboradores, onde PE e PP foram processados e graftizados com AM utilizando peróxido de benzoíla (BPO) como agente iniciador ²⁷.

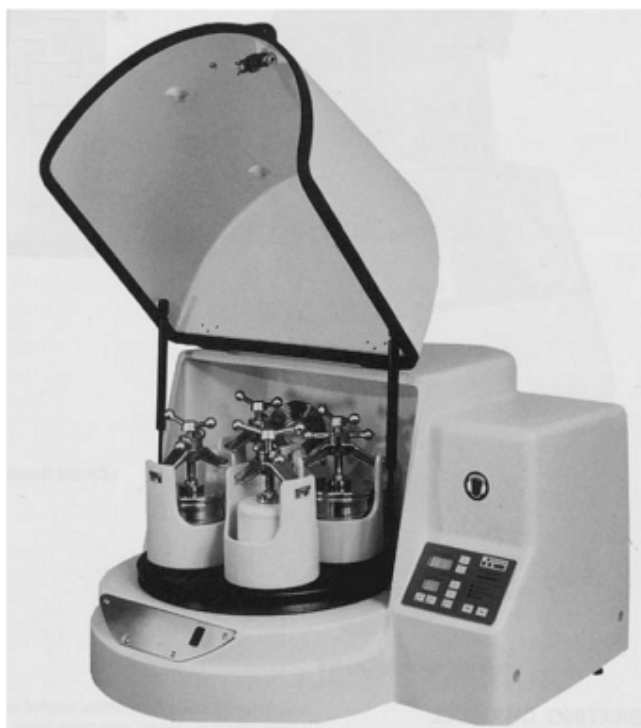


Figura 3.7: Fotografia de um moinho planetário, na versão que contém 4 jarros ²³.

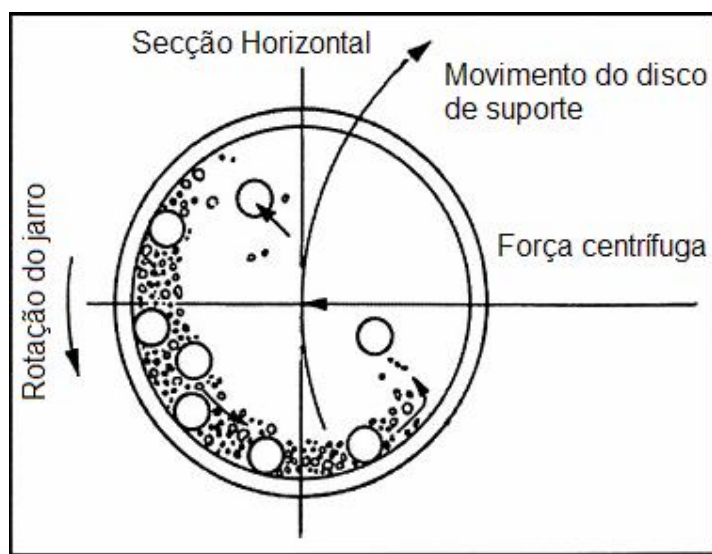


Figura 3.8: Ilustração do movimento realizado pelo moinho planetário ²³.

c) Moinho Attritor

Por último, tem-se o moinho Attritor (figura 3.9 a), que é composto por um recipiente imóvel (figura 3.9 b), onde são colocadas as bolas e o material. O movimento das bolas é realizado através de uma haste giratória localizada no eixo central do recipiente. Esta haste possui alguns “braços” que movimentam as bolas quando a haste é rotacionada. Este moinho possui capacidade que varia de 0,5 a 40 Kg de material, sendo o único fabricado para produção em escala industrial. A velocidade alcançada pelas bolas é muito inferior à dos outros moinhos já mencionados.²³

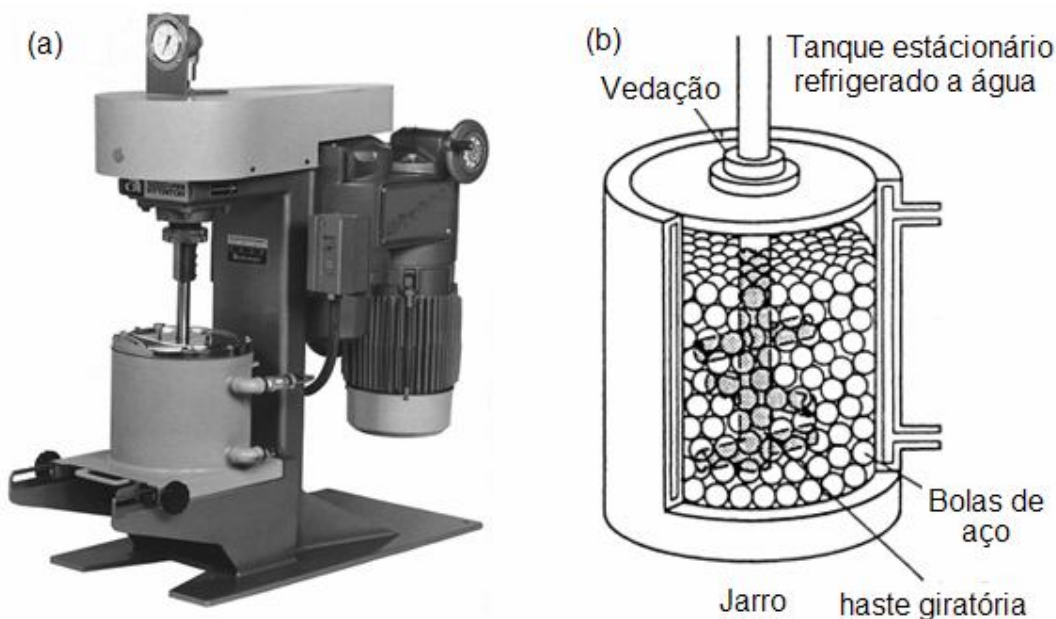


Figura 3.9: Fotografia de um (a) moinho Attritor e um esquema do (b) jarro do moinho com os seus respectivos componentes²³.

3.3.2 Moagem em polímeros

A transferência de energia do moinho para a amostra ocorre durante o choque entre as bolas ou entre o choque das bolas com as paredes do recipiente. Como resultado do choque, a energia cinética é transferida das bolas para o material confinado, que acumula esta energia (na forma de energia de superfície e interface após a quebra das partículas, em defeitos na porção cristalina do material, etc.) Desta forma, choques consecutivos provocam um aumento da energia do material e o sistema pode estabilizar com a ocorrência de alguns processos, como

transformação de fases e/ou reações químicas, que consomem a energia gerada durante o processo. O comportamento descrito acima necessita de uma condição essencial para ocorrer, o material deve ser incapaz de liberar esta energia de outras formas. Se o material recupera facilmente o estado energético inicial, o processo de acúmulo de energia devido aos choques sucessivos não poderá ocorrer. Polímeros que se encontram no estado fundido têm grande facilidade em se conformar, liberando assim a energia cinética transferida a eles na forma de calor. Logo, se o sistema estiver a uma temperatura abaixo da T_g do polímero, o processo poderá ocorrer de forma mais efetiva. Essa situação pode ser obtida pela refrigeração do meio no qual a moagem ocorre. A moagem de alta energia criogênica é uma das formas para evitar essa liberação de energia, garantindo que a energia transferida ao material durante a moagem seja utilizada na forma de modificações estruturais e/ou em reações químicas ²⁸. Embora a moagem de alta energia seja mais facilmente aplicada a materiais frágeis, que no caso de materiais poliméricos implicaria no processamento abaixo da temperatura de transição vítrea, vários estudos já foram realizados sem a utilização de temperaturas criogênicas onde a modificação do material processado também foi identificada ^{22,27,30,41}.

Cavalieri e colaboradores propuseram a compatibilização de uma mistura de polietileno de baixa densidade (PEBD) com polipropileno isotático (iPP) pelo processo de moagem de alta energia. Estes dois polímeros formam uma blenda imiscível ²⁸.

Durante o processo de moagem, a combinação de fatores mecânicos como a força de impacto, pressão e o cisalhamento entre os componentes envolvidos geram a cisão das cadeias poliméricas, criando assim radicais livres. Os radicais livres formados podem se recombinar formando polímeros graftizados. Tendo em mente este mecanismo foi possível a criação de um polímero graftizado, isto é, um polímero composto pela cadeia do polietileno e ramificações do polipropileno enxertados nessa cadeia. A presença do polímero graftizado na blenda de PEBD/iPP atuou como um agente compatibilizante, que fez com que a adesão entre as fases formadas por estes dois polímeros fosse melhorada. O processo resultou em uma blenda de polietileno e polipropileno com uma resistência ao impacto muito superior a da mistura destes mesmos polímeros sem a utilização da moagem de alta energia ²⁸.

De acordo com Stranz e colaboradores ²⁹, uma blenda preparada com materiais que passaram por um processo de moagem de alta energia criogênica tem muitas vantagens sobre os métodos de fusão convencionais, uma vez que uma blenda de materiais imiscíveis pode ser preparada por moagem com sucesso, pois a moagem de alta energia gera macro radicais que atuam como agentes de compatibilização na blenda. Mesmo que o material moído precise passar por um processo que exija elevadas temperaturas, essa alteração ocasionada pela moagem de alta energia não é desfeita.

Nesse trabalho ²⁹, foi preparada uma blenda de iPP com sPS por moagem de alta energia criogênica, em um moinho do tipo Spex. Para comparação, foi preparada uma blenda pelo processo de extrusão. Ambas as blends foram cristalizadas a partir do estado fundido e como resultado foi observado que a blenda moída teve uma melhor dispersão das fases, apresentando uma matriz de sPS com domínios de iPP. Entretanto, a blenda extrudada apresentou uma distribuição co-contínua das fases, isto é, não era possível distinguir qual dos materiais formava a matriz da blenda. Este fato comprova a eficiência da moagem de alta energia na dispersão dos componentes da blenda ²⁹.

No trabalho de Fang e colaboradores, um compósito de PEUAMM reforçado com Hidroxiapatita (HA) foi estudado. O PEUAMM é muito usado em aplicações biomédicas ^{7, 10, 11, 12, 16, 20}, na qual as suas características de resistência ao desgaste e ao impacto são exploradas. A moagem de alta energia do PEUAMM e da HA foi realizada em um moinho giratório (Rotary Ball Mill), seguido de uma etapa de inchamento em um solvente não tóxico. A moagem de alta energia se mostrou muito eficiente na dispersão dos materiais, bem como na uniformidade das zonas formadas. A etapa de inchamento foi necessária para ocorrer uma interpenetração das cadeias do PEUAMM e da HA. Como resultado, um compósito com propriedades mecânicas superiores foi obtido, quando em comparação ao PEUAMM puro ¹⁶.

Kaloshkin e colaboradores estudaram as propriedades mecânicas de compósitos de matriz polimérica processados através de moagem de alta energia em moinho planetário. Utilizaram o PEUAMM como matriz do compósito e, como carga, uma liga de Al-Cu-Fe, bronze e poliimida. Obtiveram como resultados compósitos com modificação nas propriedades mecânicas, em especial uma maior

resistência à abrasão e menor coeficiente de atrito. Entretanto, como esperado, a densidade dos compósitos obtidos foi maior que a densidade do PEUAMM¹⁹.

Dentre os exemplos citados, a moagem de alta energia foi utilizada para a produção de um copolímero graftizado, e posterior utilização deste como compatibilizante; foi utilizada para mistura de dois polímeros, isto é, a formação de uma blenda polimérica e ainda foi utilizada para a formação de um compósito de matriz polimérica, com cargas metálicas. Nestes, a moagem de alta energia agiu na quebra de cadeias e formação de radicais reativos, na cominuição de partículas e no processo de mistura e homogeneização dos materiais envolvidos.

As pesquisas apresentadas relatam melhorias em propriedades mecânicas em todos os materiais estudados, fazendo da moagem de alta energia não apenas um método de processamento, mas um método de otimização das propriedades mecânicas dos materiais.

a) Caracterização das mudanças estruturais ocasionadas pela moagem de alta energia.

Os trabalhos citados acima obtiveram resultados relevantes em relação à utilização do método de moagem de alta energia nos materiais propostos. Nesta seção, serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar essas mudanças.

i - Microscopia Eletrônica de Varredura

Uma das maneiras utilizadas pelos autores para identificar essas mudanças foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Com a sua utilização, é possível observar a morfologia dos materiais em blendas e compósitos. Como exemplo, no trabalho de Stranz e colaboradores, a microscopia eletrônica foi utilizada para verificar a distribuição do iPP e do sPS na blenda. Como pode ser observada na figura 3.10 a, a blenda cujos componentes foram processados por extrusão apresenta uma co-continuidade das fases. Entretanto, a blenda formada pelos componentes moídos (fig. 3.10 b) apresenta uma matriz de sPS e domínios de iPP

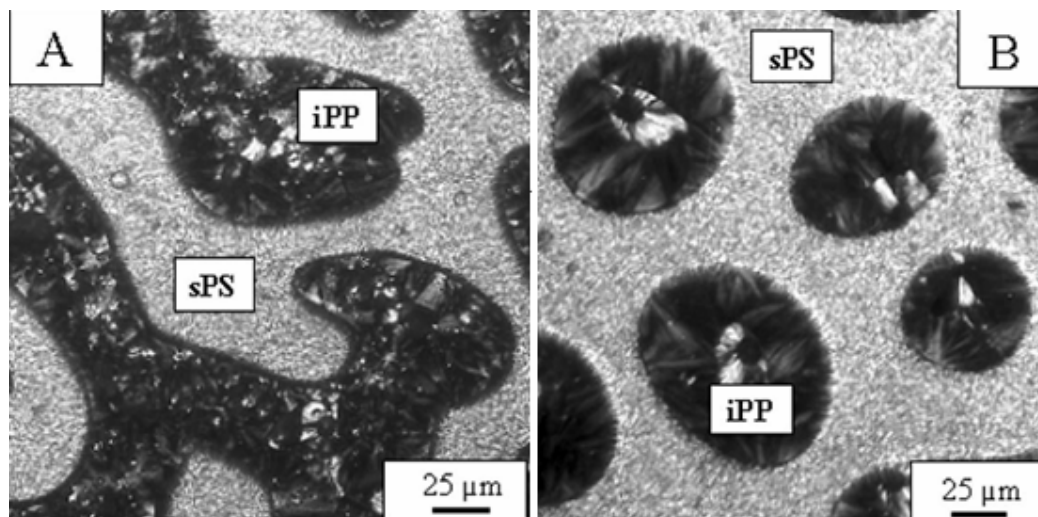


Figura 3.10: Micrografia das blendas de iPP e sPS cristalizadas à partir do fundido com amostras produzidas por (a) extrusão e (b) moagem de alta energia ²⁹.

No trabalho de Fang e colaboradores, o compósito de PEUAMM e hidroxiapatita (HA) também é analisado por microscopia eletrônica de varredura. Essa observação permitiu identificar a redução das partículas de HA para uma escala nanométrica bem como a dispersão uniforme destas partículas ¹⁶.

ii - Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica que se baseia na diferença de fluxo de calor entre amostra e referência. Fenômenos como fusão, cristalização podem ser estudados por esta técnica com muita precisão, além de outras transições como transição vítrea que também podem ser observadas.

O DSC é muito utilizado na caracterização de materiais processados por moagem de alta energia ^{4, 16, 28, 29}. Um exemplo é novamente o trabalho de Stranz e colaboradores, onde as blendas de iPP e sPS pré-processadas por moagem e extrusão foram analisadas. Na etapa de aquecimento foram identificados dois picos de fusão tanto para a blenda extrudada quanto para a blenda moída (figura 3.11). Entretanto, para a blenda moída foi identificado um pico de cristalização à frio um pouco antes do pico de fusão do iPP. Esse pico de cristalização à frio, localizado um pouco acima da T_g do sPS (100°C), é atribuído a amorfização causada pela moagem de alta energia nos componentes da blenda ²⁹.

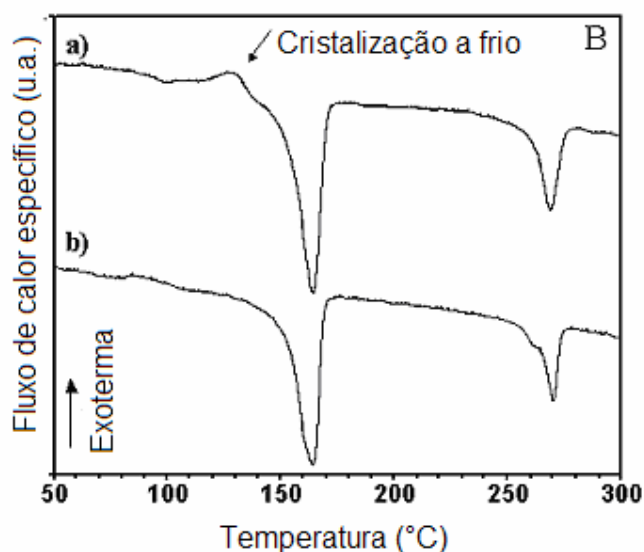


Figura 3.11: Termograma da etapa de aquecimento das blendas (a) moída e (b) extrudada ²⁹.

Na etapa de cristalização (ou seja, resfriamento) foram observados dois picos para as blendas extrudada e moída (figura 3.12). O fato interessante está no deslocamento do pico de cristalização do SPS moído, que cristalizou 10° C acima da temperatura esperada (aproximadamente 240°C). Este fato é atribuído pelo autor pela possível queda da massa molar ponderal (M_w) ou pela mudança em sua distribuição, levando em consideração que a nucleação e o crescimento dos cristais são muito influenciados pela M_w e sua distribuição ²⁹.

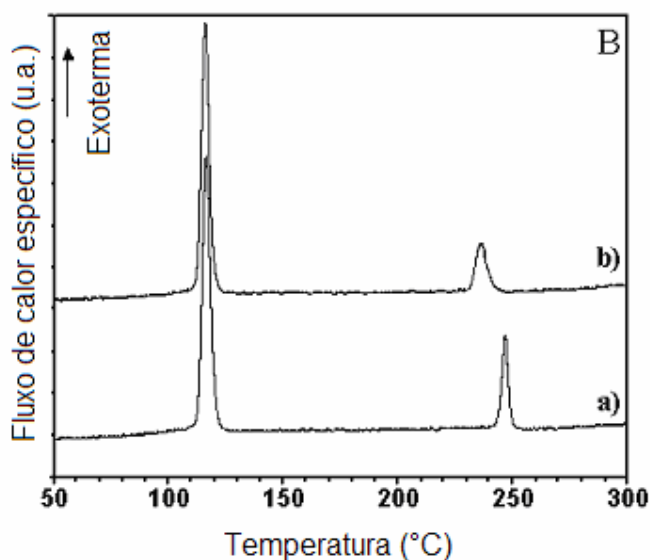


Figura 3.12: Termograma da etapa de resfriamento das blendas (a) moída e (b) extrudada ²⁹.

Um fenômeno diferente dos descritos anteriormente é analisado por Joo e colaboradores, que são os cristais nascentes de reator do PEUAMM (cristais nascentes de reator se referem à fase cristalina formada durante a polimerização). Pode-se observar na figura 3.13 três curvas de aquecimento, havendo em cada uma um pico de fusão. Duas das curvas correspondem à primeira fusão de diferentes amostras de PEUAMM, sendo uma polimerizada em laboratório (30C_15P) e outra de PEUAMM comercial (GUR412). A terceira curva refere-se também ao PEUAMM polimerizado em laboratório, mas durante o segundo aquecimento, isto é, após o resfriamento e solidificação no próprio DSC após a primeira fusão. Uma diferença entre as temperaturas de fusão pode ser observada entre o primeiro e o segundo ciclo de fusão, que é atribuída aos cristais nascentes de reator do PEUAMM. Durante a primeira fusão, os cristais nascentes são destruídos e as cadeias anteriormente não emaranhadas adquirem uma conformação mais aleatória. Durante seu resfriamento a partir do fundido cristalizam-se formando cristais a partir desta conformação. Na fusão seguinte, os cristais que se fundem não são mais os cristais nascentes de reator, mas sim os cristais formados a partir de uma conformação emaranhada de moléculas. A segunda fusão ocorre a uma menor temperatura bem como um menor calor latente de fusão ⁴.

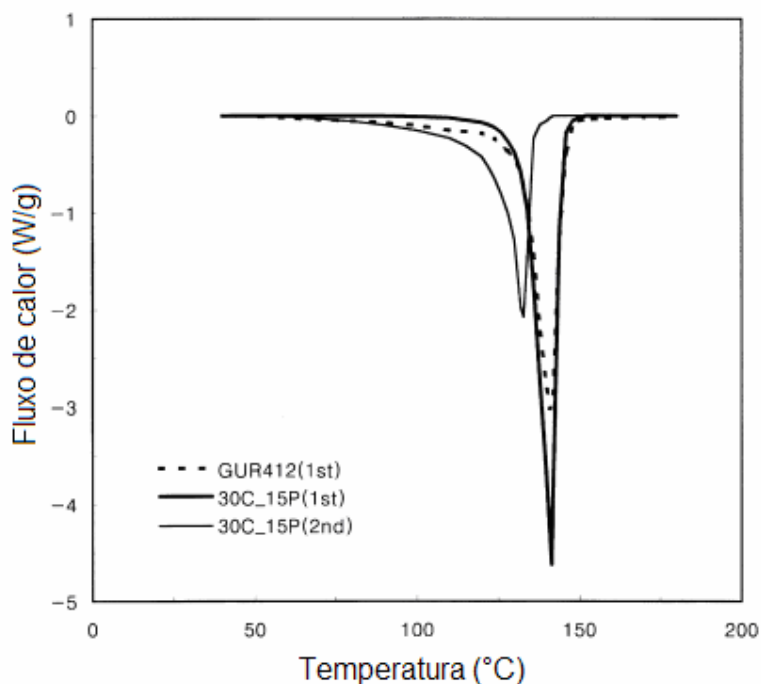


Figura 3.13: termograma de amostras de PEUAMM produzida em laboratório e comercial ⁴.

lII - Viscosidade intrínseca

Mendes³⁰ estudou a influência da moagem de alta energia na massa molar do PEUAMM, através da viscosidade intrínseca. Foi observado que para a moagem em moinho Spex, há uma diminuição na viscosidade intrínseca nas primeiras 8 horas de moagem e um aumento para moagens de maiores tempos. Conforme o autor, a redução da viscosidade intrínseca nas primeiras 8 horas de moagem acontece devido à quebra das cadeias durante este período, já o aumento da viscosidade intrínseca para moagens em tempos maiores que 8 horas ocorreria pela reação entre os radicais livres formados durante a quebra das cadeias. Também foi determinada a viscosidade intrínseca para amostras moídas no moinho Attritor, mas apenas uma pequena diminuição foi observada. Tal comportamento foi atribuído ao moinho Attritor por este ter menor energia de moagem que o Spex. Portanto, a quebra de cadeias provavelmente ocorra em intensidade menor ou poderia demorar um tempo mais elevado para ocorrer.

IV - Difração de Raios-X

Quando realizado este teste em um polímero, é comum a aparição de um halo pouco intenso e muito largo acompanhado de picos mais estreitos. O halo largo é relativo ao volume da porção polimérica que se encontra em estado desordenado, enquanto os picos mais estreitos estão relacionados com a fase cristalina do polímero. Entretanto, no caso de polímeros, mesmo os picos relativos à porção cristalina exibem um padrão mais alargado do que um pico obtido com uma amostra metálica, por exemplo. Isso ocorre por dois fatores: o primeiro é a existência de uma distribuição de tamanhos das cadeias poliméricas e também de ramificações, que causam imperfeições nos cristais e o segundo é o tamanho dos cristais, que nos polímeros são muito menores do que nos outros materiais cristalinos.

Joo e colaboradores estudaram as fases cristalinas presentes em cristais de reator de PEUAMM e de PEUAMM comercial. Na figura 3.14 pode-se observar um difratograma de raios-x das amostras estudadas pelo autor. Nela puderam-se observar os picos relativos às fases monoclinica (010) e ortorrômbica (110) e (200). Observa-se que os cristais de reator polimerizados a baixa temperatura apresentam uma maior porção de fase monoclinica que o PEUAMM comercial, embora a

cristalinidade total do PEUAMM comercial (GUR412) seja maior do que a do PEUAMM produzido em laboratório. A notação utilizada pelo autor refere-se à temperatura utilizada durante a polimerização seguido da correspondente pressão em psig, por exemplo, 90C_15P significa que a polimerização ocorreu na temperatura de 90°C e em pressão de 15 psig ⁴.

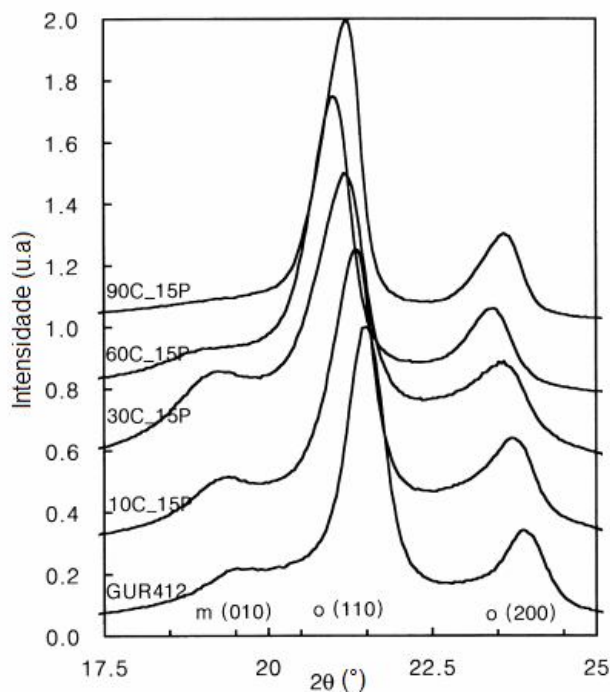


Figura 3.14: Difratomogramas de raios-x das amostras estudadas por Joo, onde GUR412 se trata de uma amostra comercial e as demais são amostras polimerizadas em laboratório ⁴.

Castricum, e colaboradores, realizaram um estudo da influência da moagem de alta energia na transformação estrutural do PEAD. Os dois tipos de moinhos utilizados foram um moinho planetário e um moinho vibratório. Observaram que a moagem proporcionou transformação de fase no polímero. A fase monoclinica, que no polímero antes da moagem era em torno de 5 a 10% da porção cristalina total, apresentou um aumento significativo, que variou conforme o tempo de moagem. Na figura 3.15 são apresentados os difratogramas das amostras feitas neste trabalho ³¹ :

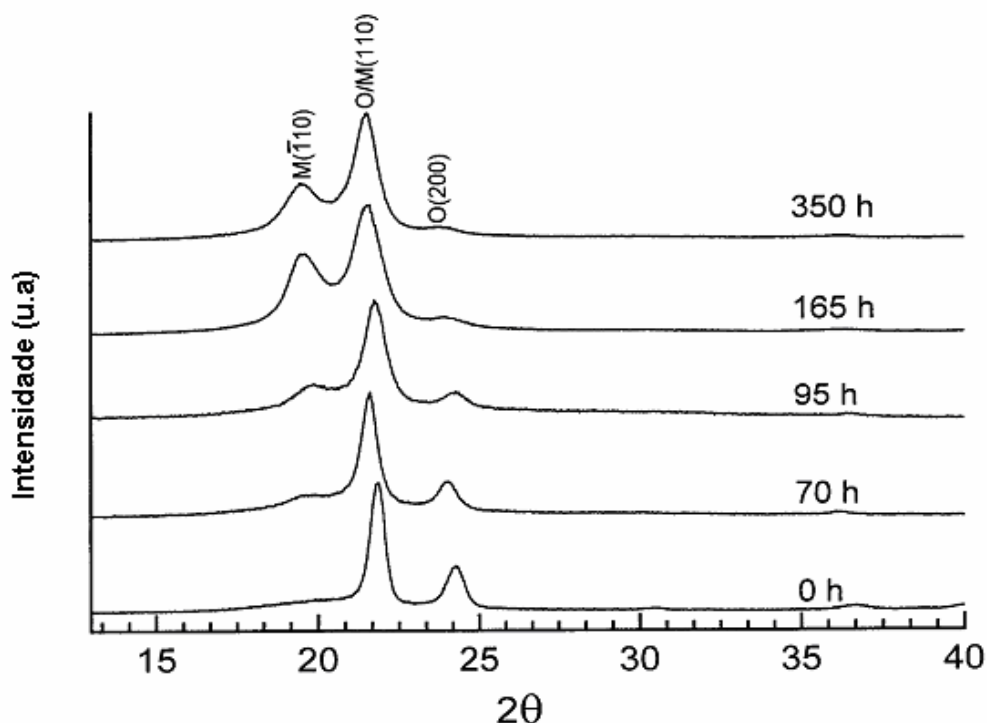


Figura 3.15: Difratomogramas das amostras de PEAD processadas em moinho vibratório. Intensidade dos picos em relação ao tempo de moagem³¹.

Na Figura 3.15, para a amostra sem moagem, os picos relacionados à fase ortorrômbica (O) são bem evidentes. O pico em aproximadamente 20° é referente à fase monoclinica (M), que para 0 h é muito pequeno. Com o aumento do tempo de moagem, o pico M aumenta às custas da redução do pico O (200). O autor atribui esta mudança estrutural basicamente ao atrito gerado durante a moagem e relata que esta mudança atinge seu máximo quando as partículas atingem o formato de “flakes”. Relata também que a posição dos picos sofre um pequeno desvio em virtude da dificuldade de posicionar as amostras de formas semelhantes, já que se trata de muitas partículas (pó).

No trabalho de Gabriel e colaboradores³², realizou-se a moagem do PEUAMM em moinho Attritor e verificou-se através da análise dos difratogramas de raios-x das amostras produzidas a influência da rotação do moinho na formação da fase monoclinica no PEUAMM. Obtiveram que com o aumento da rotação do moinho até 500 rpm aumentou a quantidade da fase monoclinica na massa polimérica. Apenas para a mais alta rotação estudada, 600 rpm, houve um

decréscimo na quantidade da fase monoclinica quando comparada com o valor máximo obtido em 500 rpm.

3.4 Funcionalização de polímeros

Como dito anteriormente, uma forma de modificar as propriedades de uma matriz polimérica é a preparação de compósitos ou blendas pela incorporação de fibra de vidro, micro ou nanopartículas metálicas ou polímeros. Para o caso dos materiais particulados serem polares, o fato de o polietileno ser apolar prejudica a interação interfacial entre os componentes, o que causa dificuldade de dispersão e provoca um decréscimo nas propriedades mecânicas. A funcionalização de poliolefinas é uma das estratégias adotadas para superar esta dificuldade em compósitos ou blendas.

Alguns métodos comumente utilizados para aumentar a adesão superficial entre polímeros são processos de modificação superficial, entre eles temos os tratamentos em atmosfera gasosa controlada, como o tratamento corona, descarga luminosa controlada por radio frequência e tratamentos com UV/Ozônio^{33, 34}. A desvantagem destes processos consiste no fato de que apenas a superfície do material é tratada, ou seja, é um processo aplicado a peças previamente preparadas, como por exemplo, filmes para embalagens ou superfícies de peças poliméricas apolares que necessitaram de posterior recobrimento com tinta.

A funcionalização via solução, fusão ou processamento sólido possui um mecanismo que difere dos citados acima, pois estes atuam diretamente em toda a massa do polímero, eliminando a restrição do tratamento ser apenas superficial.

No processo de solução, o polímero é dissolvido em um solvente apropriado a altas temperaturas e o AM (por exemplo) é adicionado juntamente com os peróxidos iniciadores de reação. Neste processo, as desvantagens estão na complexidade e no alto custo, além do fato de ser difícil não obter subprodutos da reação. A grande quantidade de solvente utilizado no processo torna este impraticável em larga escala²⁷.

No processo de fusão, o polímero é processado em altas temperaturas, no estado fundido, juntamente com o AM e os peróxidos iniciadores de reação. O processamento é conduzido em um misturador ou extrusora sem a adição (ou com pouca quantidade) de solvente. Este é o processo mais utilizado na indústria.

Entretanto, a remoção de resíduos de peróxido e AM que não reagiram no processo é um problema, além do fato de que o polímero pode sofrer uma degradação considerável devido à ação das temperaturas elevadas ²⁷.

No processamento sólido como a moagem de alta energia, o polímero pode ser processado em temperaturas relativamente baixas, sem a adição de solvente e pode ser processado com ou sem a adição de peróxidos iniciadores. Tendo em vista estes fatos, a moagem de alta energia torna-se um processo com menor tendência de geração de subprodutos, não há degradação térmica do polímero em virtude de elevadas temperaturas e a extração de produtos não reagidos pode ser feita com maior facilidade ^{27, 40, 41}. No caso do PEUAMM esta rota se mostra como uma alternativa promissora, pois sua elevada viscosidade exclui a extrusão reativa e sua insolubilidade também dificulta fortemente a funcionalização via solução.

3.4.1 Mecanismo de funcionalização de polímeros

Durante o processo de moagem, o mecanismo de cisão das cadeias poliméricas tem um papel fundamental no processo de funcionalização em polímeros, pois são através dos radicais formados durante a moagem de alta energia que serão introduzidos os “agentes polares” na cadeia do polímero.

Quando há presença de peróxidos, os radicais livres podem ser gerados de uma maneira diferente. A decomposição do peróxido durante o processo de moagem de alta energia gera radicais primários, que por sua vez abstraem átomos de hidrogênio das cadeias poliméricas, gerando assim radicais livres nas cadeias principais, sem necessariamente rompê-las ^{35, 36}. Entretanto, algumas reações laterais podem ocorrer simultaneamente com a funcionalização. No caso do PE, por exemplo, a reticulação das cadeias é observada ^{35, 36, 37}. A Figura 3.16 apresenta um esquema das etapas de funcionalização do PE com anidrido maleico:

Graftização do PE

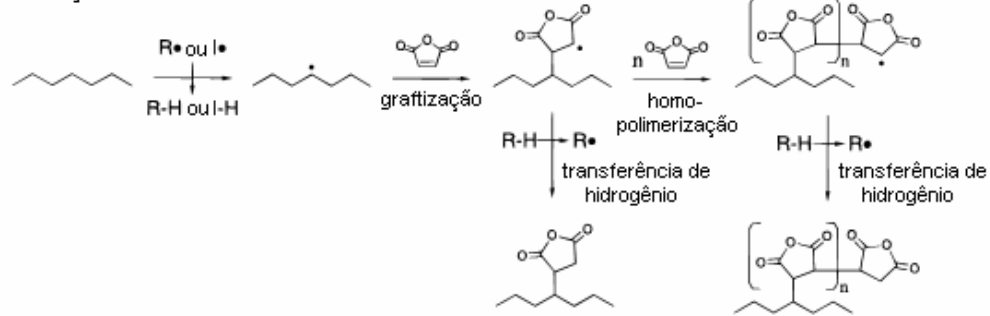


Figura 3.16: Esquema das etapas da funcionalização do polietileno com anidrido maleico ³⁵.

O processo de funcionalização começa com a interação dos radicais primários formados pela decomposição do agente iniciador (peróxido) com a cadeia polimérica, onde o agente iniciador “rouba” um átomo de hidrogênio da cadeia. Em seguida, a cadeia com o radical interage com uma molécula de anidrido maleico, onde a cadeia liga-se com o anidrido maleico e o radical passa para o anidrido. Deste ponto, duas reações distintas podem ocorrer: a primeira é a transferência de um hidrogênio do iniciador para o ramo de anidrido, encerrando as interações neste local; a segunda é a homopolimerização do ramo lateral de anidrido, embora esta segunda seja pouco provável, pelo fato do AM ser relativamente estável. Por fim, para extinguir o sítio reativo do ramo lateral de anidridos deve abstrair um átomo de hidrogênio do iniciador.

Quando funcionalizado, o polímero torna-se um agente de compatibilização, fazendo uma espécie de ponte entre os componentes de uma blenda ou compósito. Isto se deve ao fato de que o polímero em si tem afinidade com uma das fases e a ramificação que foi enxertada na cadeia tem afinidade com a outra fase ^{29, 38, 41}.

De posse do conhecimento deste fenômeno, inúmeros trabalhos vêm sendo desenvolvidos na área de funcionalização de polímeros. Abaixo, algumas pesquisas relevantes no desenvolvimento de funcionalização de poliolefinas.

De acordo com Bettini, a concentração de peróxido foi a variável mais influente na funcionalização de PP pelo processo de extrusão reativa. O PP modificado apresentou maior cristalinidade e menor temperatura de fusão que o não modificado. O aumento de cristalinidade foi atribuído à diminuição da massa molecular e ao aumento da polaridade das amostras graftizadas, enquanto a diminuição na temperatura de fusão foi atribuída à imperfeição dos cristais em

virtude dos ramos de AM presentes nas cadeias e de possíveis ramificações ³⁶. Entretanto, Bettini verificou que amostras processadas apenas com peróxidos e sem AM apresentaram comportamentos similares, havendo também diminuição na temperatura de fusão e aumento na cristalinidade. Também verificou aumento na entalpia e na temperatura de cristalização. Logo, estes efeitos não devem ser associados apenas à presença de AM nas cadeias ³⁹.

Qiu e colaboradores propuseram um novo método de funcionalização de polipropileno, sendo este por moagem de alta energia. O processo foi realizado em moinho planetário e a influência de vários tipos de peróxidos na funcionalização do polímero foi analisada. ⁴⁰. Neste trabalho, os grânulos (pellets) de PP foram moídos juntamente com o AM e peróxido. Depois de preparado o PP-g-AM, este teve que passar por um processo de purificação para que o AM não reagido com o polímero pudesse ser retirado, restando na amostra apenas o AM graftizado nas cadeias de PP. O processo de purificação adotado consistiu em mover a mistura moída a uma proveta e uma grande quantidade de água com acetona foi adicionada (95/5 vol/vol) e esta solução foi agitada por 3 horas e depois filtrada, repetindo este processo 2 vezes. Depois de devidamente removido o excesso de AM, a massa polimérica restante foi seca em estufa a 60°C durante a noite e finalmente foi realizada a secagem em estufa a vácuo em 120°C para eliminar qualquer diácido presente, transformando-os na forma de anidrido. Este procedimento foi adotado para evitar conclusões errôneas na caracterização da funcionalização ⁴⁰.

No trabalho de Whang e colaboradores, foi estudada a compatibilização de uma blenda de polipropileno e poliamida 6, argumentando que estes dois polímeros possuem propriedades complementares. Para tal, foi utilizado um agente compatibilizante, o PP-g-AM. Este polipropileno foi obtido através de um processo de moagem chamado pelos autores de “Pan milling”, originário de um moinho de grãos chinês. Neste trabalho, o processo de funcionalização do polipropileno foi realizado sem a adição de agentes iniciadores. A funcionalização do polipropileno foi obtida com sucesso através do método proposto e a adição do PP-g-AM na blenda de PP com PA6 resultou em uma melhor adesão entre as fases, melhor dispersão delas na blenda e ainda uma redução das partículas de PP na matriz de PA6 ⁴¹.

Liu e colaboradores fizeram uma análise estatística de propriedades de fricção do PEUAMM e uma blenda de PEUAMM/PA6 preparada pelo processo de extrusão, utilizando 5% em massa de PE-g-AM como agente compatibilizante entre

os materiais (composição da blenda (20%PEUAMM/75%PA6/5%PE-g-AM). Como resultado obtiveram uma blenda com matriz de PA6 onde as partículas dispersas de PEUAMM atuaram como lubrificantes, e a adição do PE-g-AM foi fundamental para que essas partículas não se soltassem durante o ensaio de tribologia ⁹.

Yao e colaboradores prepararam blendas de PEUAMM com PA6 (20/80) pelo método de extrusão reativa e estudaram a influência da adição de PEAD-g-AM como agente de compatibilização. Assim como no estudo de Liu ⁹, observaram que o tamanho médio dos domínios de PEUAMM na matriz de PA6 foi reduzido drasticamente, passando de 35 µm para menos de 4 µm na blenda compatibilizada. Ainda realizaram testes de resistência ao impacto e de resistência à tração e verificaram que a blenda com PEAD-g-AM teve aumentos de, respectivamente, 1,6 e 1,5 vezes ⁴².

Zhou e colaboradores estudaram a influência da adição de PE-g-AM como compatibilizante em um compósito com matriz de PEUAMM com cobre processado via moldagem por compressão. Obtiveram como resultado que a adição de PE-g-AM como agente compatibilizante aumentou significativamente a resistência mecânica e a resistência à abrasão do compósito, e esta está diretamente ligada ao aumento da adesão interfacial do cobre com a matriz polimérica ¹⁵.

3.4.2 Metodologia para a caracterização da funcionalização em polímeros

a) Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

Um processo utilizado para caracterizar se houve ou não a funcionalização de polímeros é a espectroscopia de infravermelho, ou FT-IR ^{27, 28, 40, 41, 43,44}. Os átomos, quando ligados uns aos outros nos materiais, estão em constante movimento. Estes movimentos obedecem a padrões que estão relacionados à energia de ligação entre os respectivos átomos, e conseqüentemente à frequência de vibração. Logo, cada tipo de átomo possui um tipo de vibração característica relacionada à ligação química com o seu átomo vizinho. Através do fenômeno de ressonância de uma fonte externa de energia com as ligações internas dos átomos no material é possível determinar que tipos de ligações e conseqüentemente o tipo de átomo ou molécula pertencente ao material ⁴⁵.

Conforme Qiu e colaboradores, os picos obtidos no FT-IR para o estiramento assimétrico e simétrico dos grupos carbonila do AM são em 1863 cm^{-1} e 1786 cm^{-1} , respectivamente. A identificação destes picos é a evidência da presença de AM na massa polimérica. Na figura 3.17 são apresentados vários espectros de FT-IR analisados por Qiu. O Pico em aproximadamente 1800 cm^{-1} no espectro f é a evidência da funcionalização do AM nas cadeias do PP. Nessa amostra, foi utilizado o peróxido de benzoíla como iniciador de reação. As condições de processamento podem ser vistas com mais detalhes na referência ⁴⁰.

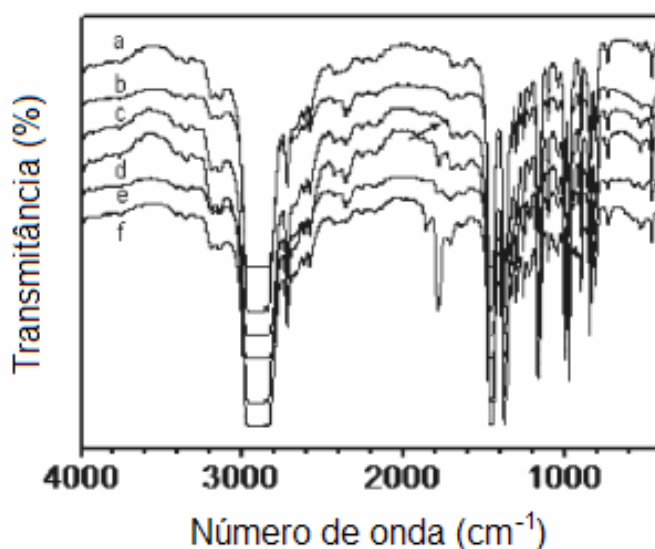


Figura 3.17: Espectros de FT-IR de PP-g-AM com várias condições de processamentos utilizadas por Qiu ⁴⁰.

De acordo com Wang e colaboradores, a funcionalização do PP com AM através do processo “Pan milling” foi identificado via FT-IR pela presença do pico em 1775 cm^{-1} , como é mostrado na figura 3.18, no espectro b. Os espectros a e b são do PP e PP-g-AM, respectivamente ⁴¹. Comparando com o trabalho de Qiu, esse pico está muito próximo ao pico do estiramento simétrico do grupo carbonila do AM, que seria em 1786 cm^{-1} .

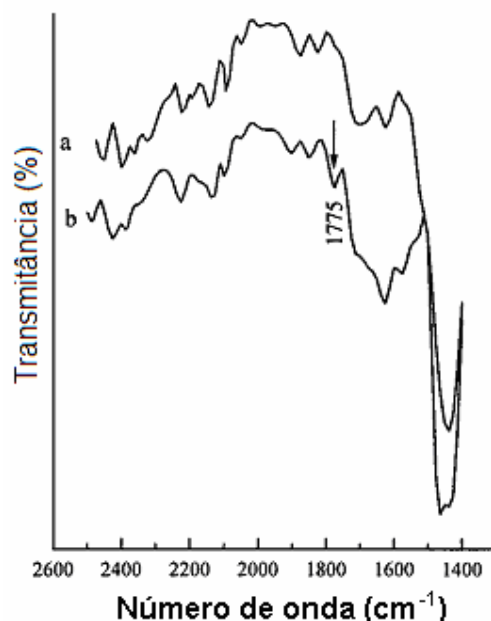


Figura 3.18: Espectros de FT-IR do (a) PP e (b) PP-g-AM ⁴¹.

Ainda temos relacionado à funcionalização de AM na cadeia polimérica o pico identificado em aproximadamente 1712 cm^{-1} que é devido ao AM na forma ácida. Um pico em 2017 cm^{-1} é comumente utilizado para a normalização do espectro em polietilenos, pois este é um pico característico dos polietilenos ^{36, 46, 47}.

3.5 Planejamento e Análise de Experimentos

A utilização de um planejamento experimental provém da necessidade de explicar o máximo de características de um material sem a necessidade de um número muito grande de experimentos, além de evitar a realização de um número excessivo de experimentos que levem à resultados irrelevantes e sem vínculo a um objetivo inicial ^{36, 50}.

Ao iniciar um experimento, o pesquisador deve ter em mente quais as variáveis que irá estudar, quais os efeitos serão medidos e quantos níveis terão as variáveis. No início do experimento, geralmente há pouca informação sobre o material, logo, é necessário uma caracterização prévia para verificar quais as variáveis que realmente têm influência em determinada resposta que se deseja observar. Para isso é utilizado um planejamento de dois níveis ^{36, 50}.

Como o nome já diz, um planejamento experimental de dois níveis é o planejamento em que cada variável tem dois valores a serem utilizados, por exemplo, no presente trabalho, as variáveis observadas serão o tempo de moagem, a concentração de peróxido e a rotação do moinho (no caso do Attritor). Essas variáveis possuem dois valores distintos, e o número de experimentos gerados com elas será de $2^3 = 8$. Com esse número de experimentos é possível observar a influência de cada variável isolada em determinada resposta bem como a influência da interação entre elas nesta mesma resposta. Com esse tipo de planejamento é possível verificar quais variáveis são definitivamente significativas e quais não têm nenhuma significância. Posteriormente, as variáveis insignificantes podem ser descartadas e um planejamento completo pode ser estudado^{36,48, 50}.

Como resultados de um planejamento experimental, obtêm-se alguns parâmetros, os quais indicam a relação das variáveis inicialmente estudadas com a resposta em questão, sejam as influências isoladas de cada variável como a interação entre elas. Como exemplo, no presente trabalho, para a condição imposta no parágrafo acima, o planejamento gera os parâmetros T, P e R, que são as influências do tempo, concentração de peróxido e rotação do moinho, respectivamente. Além disso, são gerados os parâmetros T*P, T*R e P*R que são as respectivas influências das variáveis combinadas em determinada resposta^{36,48,49}.

Uma vez construída uma matriz com as variáveis e as interações a serem colocados no modelo, utiliza-se a equação abaixo para calcular como cada um dos parâmetros influenciará o modelo.

$$y = X b \quad (1)$$

Onde y é a matriz formada com as respostas obtidas experimentalmente, X é a matriz das variáveis e b é a matriz com as respostas de cada parâmetro.

Para fins de cálculo, a equação de matrizes acima pode ser escrita da forma:

$$b = (X^t X)^{-1} (X^t y) \quad (2)$$

Onde X^t é a matriz transposta de X e $(X^t X)^{-1}$ é a matriz inversa do produto das matrizes que estão entre parênteses.

Outro dado importante gerado pelo planejamento experimental é a construção de uma superfície de resposta, que é gerada através de uma equação que relaciona os parâmetros determinados pelo modelo com uma superfície, onde pontos intermediários aos níveis utilizados no modelo podem ser determinados. A superfície é gerada através de uma equação, como a equação abaixo:

$$\hat{y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (3)$$

Onde $\hat{y}$ é o vetor resposta, $b_0, b_1, \dots$ são os parâmetros determinados pelo modelo (T, P, R... para o presente trabalho) e $x_1, x_2, \dots$ são os valores das variáveis utilizadas no experimento⁵⁰.

Quando se faz uma superfície de resposta e se ajusta os dados experimentais a ela, há uma distância entre os resultados e a superfície, a esta distância dá-se o nome de resíduo e ele pode ser determinado pela equação:

$$\mathbf{e} = y_i - \hat{y}_i \quad (4)$$

Onde $\mathbf{e}$ é o resíduo, y_i é a medida experimental e $\hat{y}_i$ é o valor estimado da resposta.

Como os valores de y_i são conhecidos, o ajuste do modelo vai depender apenas dos parâmetros determinados pelo modelo. No ajuste por mínimos quadrados esses valores devem ser tais que $\sum \mathbf{e}^2$ sejam os menores possíveis^{36,50}.

Definidos os parâmetros do modelo, deve-se verificar se eles são ou não adequados ao sistema. Isso pode ser realizado pela análise dos desvios das observações em relação à média global, que pode ser decomposto em duas parcelas:

$$(y_i - y_m) = (\hat{y}_i - y_m) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (5)$$

Onde y_m é a média global.

O primeiro termo do lado direito da igualdade representa o distanciamento da previsão do modelo de um determinado ponto, em relação à média global, enquanto a segunda parcela é o distanciamento de um determinado ponto experimental do seu correspondente calculado^{36,50}.

Elevando a equação anterior ao quadrado e realizando a somatória dos termos temos:

$$\sum (y_i - y_m)^2 = \sum (\hat{y}_i - y_m)^2 + \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (6)$$

A soma dos quadrados dos desvios pode ser chamada de Soma Quadrática e a equação anterior pode ser reescrita da forma:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (7)$$

Onde SQ_T é a soma dos quadrados em torno da média, SQ_R é a soma dos quadrados devido à regressão e SQ_r é a soma dos quadrados residual ^{36,50}.

A equação acima nos diz que parte da variação total das observações é descrita pela regressão e a outra parte pelos resíduos. Logo, quanto maior a parte descrita pela regressão, maior será a acurácia do modelo. Pode-se quantificar isto pelo que conhecemos por R^2 :

$$R^2 = SQ_R / SQ_T \quad (8)$$

Quando o valor de R^2 é igual a 1, significa que todo o desvio é explicado pela regressão e o resíduo será zero. Logo, quanto próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor os dados se ajustarão ao modelo ^{36,50}.

Cada uma das somas quadráticas tem um grau de liberdade associado, que define quantos valores independentes envolvendo as n observações são necessários para observá-la. Por exemplo, para SQ_R , o número de graus de liberdade será $(p-1)$, que é o número de parâmetros do modelo menos um. As operações para encontrar os graus de liberdade de cada soma podem ser encontradas na referência ⁵⁰. Tendo posse das somas quadráticas e seus respectivos graus de liberdade, pode-se calcular as médias quadráticas, pela divisão das somas quadráticas pelos seus graus de liberdade ⁵⁰.

Admitindo-se que os erros seguem uma distribuição normal, pode-se utilizar as médias quadráticas para verificar se a regressão é estatisticamente significativa, pela equação:

$$MQ_R / MQ_r \approx F_{p-1, n-p} \quad (9)$$

Onde MQ_R e MQ_r são a média quadrática devida à regressão e ao resíduo, respectivamente.

Se o valor de F calculado pela equação acima foi maior que o valor de F tabelado, a regressão é estatisticamente significativa. Entretanto, pode acontecer dos dados, embora significativos do ponto de vista estatístico, não serem úteis para previsões. Isso ocorre pois os dados podem estar em uma faixa de variação muito pequena dos valores estudados. Para evitar esse problema, é recomendado que o valor de F calculado seja além de maior do que o tabelado, pelo menos cinco vezes maior do que este ^{36, 50}.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

a) PEUAMM

Utilizou-se neste trabalho um PEUAMM (nome comercial UTEC) gentilmente fornecido pela empresa Braskem, apresentando-se este na forma de pó. Algumas propriedades específicas deste tipo de PEUAMM podem ser observadas na tabela abaixo:

Tabela 4.1: Algumas propriedades do PEUAMM ⁵¹.

Propriedade	Valor
Massa molar média	$8,0 \times 10^6$ g/mol
Densidade	0,925 g/cm ³
Densidade aparente	0,45 g/cm ³
Tamanho médio de partícula	130 µm
Índice de abrasão (Referência ISO 15527 = 100)	76
Coeficiente de atrito estático	0,10
Coeficiente de atrito dinâmico	0,09
Temperatura de fusão	133 °C
Calor específico	2,01 J/g °C
Entalpia específica de fusão	142, J/g

O índice de abrasão do PEUAMM é muito baixo, razão pela qual ele é utilizado em aplicações onde o desgaste de material deve ser o menor possível. Como comparação, a Figura 4.1 apresenta alguns materiais que foram submetidos a um teste de desgaste realizado pela empresa Braskem. Os resultados mostram que dos materiais analisados, o PEUAMM foi o que sofreu menor desgaste, um ótimo resultado para um material utilizado em aplicações onde o desgaste por atrito normalmente é intenso.

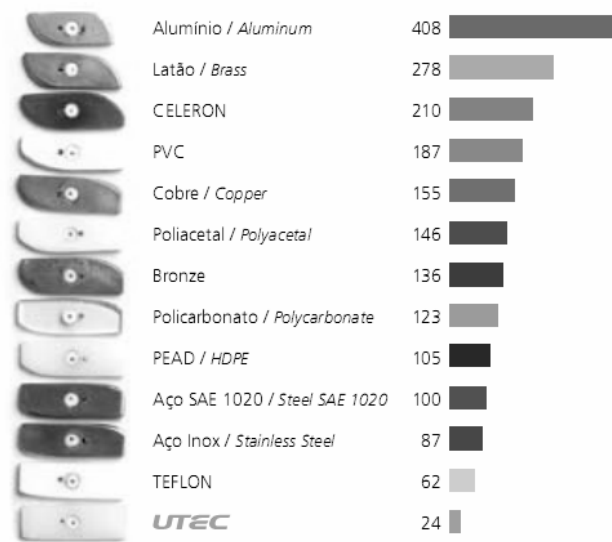


Figura 4.1: Desgaste relativo entre vários materiais analisados pela Braskem.⁵¹

O coeficiente de atrito estático e dinâmico do PEUAMM, 0,10 e 0,09 respectivamente, é muito baixo, o que torna o PEUAMM um material excelente para aplicações onde o deslizamento é uma característica importante. O seu valor é comparável ao do TEFLON, que gira em torno de 0,04. Valores de coeficientes de atrito podem ser observados na Figura 4.2.^{51, 52}

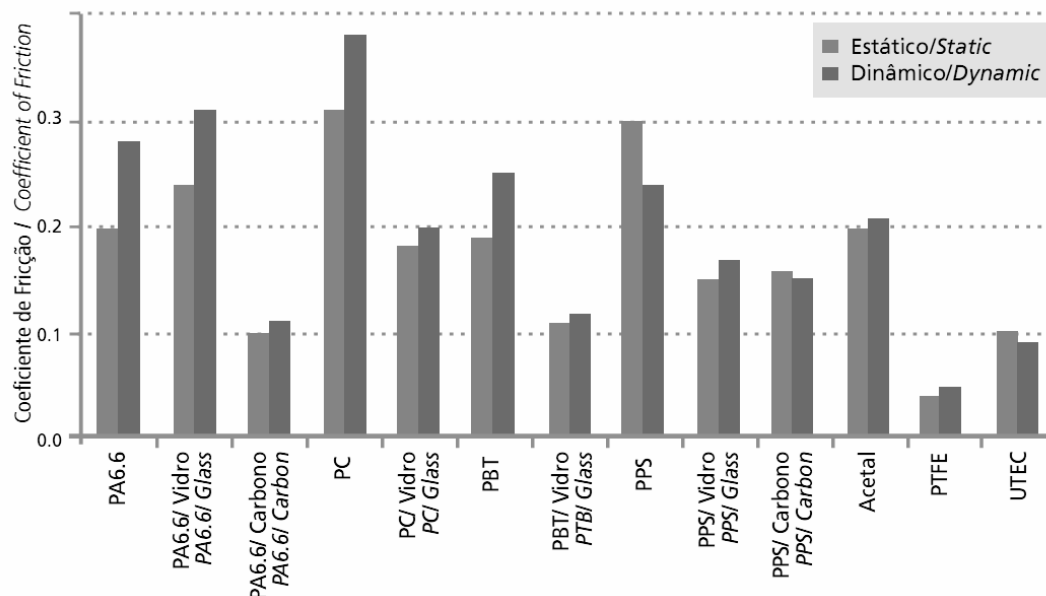


Figura 4.2: Coeficiente de atrito estático e dinâmico de alguns materiais⁵¹.

b) Anidrido Maleico (AM)

O material utilizado para introduzir polaridade à cadeia do PEUAMM foi o anidrido maleico, da marca Merck. Apresentando-se na forma de partículas com aproximadamente 1cm de diâmetro, foi necessário realizar a redução do tamanho das mesmas. Foi utilizado um almofariz de cerâmica e o produto final obtido tinha aspecto de pó com granulometria menor do que a do PEUAMM utilizado neste trabalho (avaliação qualitativa realizada visualmente). A escolha deste material como agente polar foi resultado do grande número de trabalhos encontrados na literatura que utilizam o anidrido maleico para a funcionalização de polímeros^{15, 17, 22, 27, 36, 40, 41}. Essa grande utilização do AM como agente polar em funcionalização se deve ao fato de sua estabilidade. Isso implica em um processo de funcionalização mais lento, quando comparado com outros monômeros menos estáveis. A vantagem em sua utilização está na baixa probabilidade de homopolimerização, evitando a formação de ramos longos de AM. Portanto, exceto pela inserção da polaridade, há pouca alteração nas características da cadeia da poliolefina a ser funcionalizada. Algumas características deste material são a sua temperatura de fusão, que está entre 51 e 53 °C, temperatura de ebulição em 202 °C e sua massa molar, 98 g/mol⁵³.

c) Peróxido de Benzoíla (BPO)

Com a finalidade de aumentar o rendimento das reações de funcionalização, foi introduzido na moagem de alta energia o peróxido de benzoíla com a função de servir como iniciador do processo de funcionalização. O peróxido utilizado foi o da marca Vetec, com $t_{1/2}$ de 2,4 h (85 °C), 4,3 h (80 °C) e 8,4 h (75 °C)⁵⁴, que é solúvel em éter, acetona, clorofórmio e benzeno. É muito utilizado na indústria como iniciador na polimerização via solução do acrílico e do acetato de vinila e em outras polimerizações⁵⁴.

Embora seja possível obter a funcionalização de polímeros sem a adição de iniciadores durante a moagem, conforme demonstram Wang e colaboradores em seu trabalho⁴¹, optou-se pela adição do peróxido devido ao fato de que foi muito maior o número de referências encontradas que utilizam tal procedimento. O peróxido de benzoíla utilizado possuía granulometria aproximada de 1 mm (avaliação quantitativa realizada visualmente).

4.2 Métodos

4.1.1 Moagem de alta energia

Realizou-se a moagem de alta energia nos moinhos do tipo Attritor, da marca Union Process e do tipo Spex, da marca SamplePrep e modelo 8000M, do grupo de moagem de alta energia do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, DEMA-UEPG.

As moagens do PEUAMM nos moinhos Attritor e Spex foram realizadas em diferentes condições definidas mediante planejamento estatístico de experimentos, conforme mostradas na tabela 4.2:

Tabela 4.2: Condições utilizadas durante as moagens.

	Tipo de moinho												
	Attritor									SPEX			
Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9*	10	11	12	13
Tempo de moagem (h)	2	2	2	2	8	8	8	8	8	2	2	8	8
Concentração de BPO (%)	1	1	3	3	1	1	3	3	3	1	3	1	3
Rotação do moinho (RPM)	250	500	250	500	250	500	250	500	500	--	--	--	--

Todas as condições citadas na tabela acima utilizaram a concentração de anidrido maleico fixa em 3%, pois de acordo com os estudos de Qiu e colaboradores²⁷, nesta concentração foi obtido o maior índice de funcionalização. Também baseado em seu trabalho, foram escolhidas as quantidades de peróxido a serem utilizadas nas moagens, que foram de 1 e 3%.

As moagens foram realizadas em atmosfera de argônio, com exceção da amostra 9*, na qual foi repetida a condição utilizada na amostra 8 com a ausência da atmosfera controlada, a fim de observar se a atmosfera inerte tem influência no grau de funcionalização do polímero.

O poder de moagem, ou seja, a razão entre a massa de bolas utilizadas e a massa de material a ser moído foi de 40:1 para o moinho Attritor, totalizando 2 Kg de bolas de aço para 50 g de material e de 3:1 para o moinho Spex, sendo utilizadas 21 g de bolas de aço para 7 g de material.

4.1.2 Procedimento de extração do anidrido maleico não incorporado ao polímero.

Depois de executado o processo de moagem de alta energia, o produto resultante contém uma parcela de anidrido maleico que não foi incorporado ao polímero e que deve ser eliminado. Caso não seja retirado este anidrido maleico não reagido das amostras, os resultados de funcionalização do PEUAMM determinados via FT-IR seriam maiores do que realmente são. Para evitar este tipo de erro, a extração do AM foi realizada.

As extrações das amostras foram realizadas com o aparato Soxhlet gentilmente cedido pelo Departamento de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Ponta Grossa, o qual dispunha de 6 extratores em paralelo, diminuindo assim o tempo necessário para a extração. O procedimento de extração do anidrido maleico consistiu em várias imersões das amostras em acetona, com refluxo em um processo intermitente. Estas extrações foram realizadas com a utilização de um equipamento chamado Soxhlet, o qual é mostrado de forma esquemática na figura 4.3:

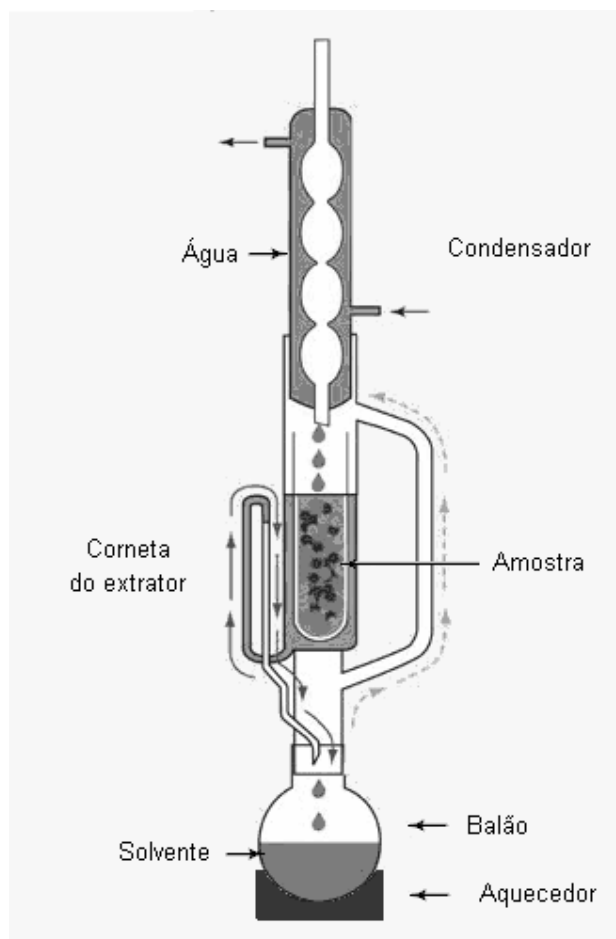


Figura 4.3: Esquema de um extrator soxhlet ⁵⁵.

A Acetona é colocada no balão e o aquecedor é ligado. Quando entra em ebulição, o vapor de acetona segue o caminho indicado pelas setas laranja até entrar no condensador. Uma vez no condensador, o vapor é resfriado e torna-se líquido novamente, gotejando na corneta do extrator, local onde a amostra é colocada. A acetona preenche a corneta até alcançar o nível determinado pelo pequeno tubo do lado esquerdo da corneta. Quando alcançado o nível máximo, a acetona sai da corneta do extrator, seguindo o caminho mostrado pelas setas verdes até cair no balão. A acetona que sai da corneta leva consigo monômeros do anidrido maleico não reagido que estavam dispersos na amostra, uma vez que a acetona é solvente do anidrido maleico. Os ciclos se repetem e o anidrido maleico extraído se acumula no balão, uma vez que a temperatura de ebulição da acetona é muito inferior a do anidrido maleico. O tempo de extração utilizado neste trabalho foi de 10 horas.

Após o processo de extração, as amostras de PEUAMM foram colocadas em estufa a 50 °C durante algumas horas para a eliminação da acetona remanescente das amostras.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras de PEUAMM puro e as amostras obtidas após a moagem tiveram sua morfologia observada através de microscopia eletrônica de varredura, em um equipamento da marca Shimadzu, modelo SS 550, do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG. As amostras foram depositadas em porta amostra com fita de carbono, sendo posteriormente realizado recobrimento das amostras com uma fina camada de ouro para possibilitar o aterramento das amostras e assim diminuir o fenômeno de carregamento que dificulta a visualização da superfície em questão.

4.1.4 Calorimetria exploratória diferencial

As amostras foram analisadas via calorimetria exploratória diferencial em um equipamento DSC-60, da marca Shimadzu, do DEMA-UEPG. Foi pesada uma quantidade de amostra em torno de 5 mg para cada análise. O teste consistiu em dois ciclos de aquecimento e resfriamento, onde cada ciclo iniciava em temperatura ambiente, era aquecido a uma taxa de 10 °C/min até 180 °C, permanecia cinco minutos na temperatura máxima e era resfriado a uma taxa de 5 °C/min até a temperatura de 35 °C. Todo o processo foi realizado em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 ml/min.

Após coletados os termogramas das amostras, deu-se início à análise dos mesmos. Basicamente, foram analisadas as temperaturas de fusão e cristalização das amostras e as respectivas entalpias.

4.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Na preparação dos filmes para a espectroscopia, as amostras foram inseridas numa prensa a temperatura de 200 °C por dois minutos, seguida de prensagem em 2 toneladas por mais dois minutos.

As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas em um equipamento Nicolet 4700 FT-IR, do DEMA-UEPG. Foram realizadas, para cada amostra, 32 varreduras durante o ensaio de espectroscopia, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Os ensaios foram realizados em triplicata para cada amostra para obtenção de resultados de maior confiabilidade. Antes da obtenção dos espectros de FT-IR, os filmes foram submetidos à secagem em estufa à 105 °C por 21 horas.

A análise do processo de funcionalização foi realizada pela obtenção da altura dos picos relativos ao anidrido maleico, que fica em torno de 1790 cm^{-1} . Após esta etapa, para eliminar o efeito da espessura dos filmes, as medidas obtidas foram normalizadas em função do pico 2017 cm^{-1} , que é um pico característico dos polietilenos. Outro pico também é muito usado para realizar esta normalização, que fica situado entre 730 a 700 cm^{-1} ⁵⁶. Neste trabalho, este pico não foi escolhido, pois a confecção dos filmes de PEUAMM requer altas temperaturas, devido a sua elevada viscosidade, sendo mais difícil a preparação de filmes pouco espessos. A espessura do filme fazia com que estes picos entre 730 a 700 cm^{-1} “estourassem” com muita facilidade. Portanto, o pico em 2017 foi escolhido por sempre se apresentar em menores intensidades, evitando tal problema.

4.1.6 Difração de raios-x

Realizou-se a difração de raios-x nas amostras processadas em moinho de alta energia em um difratômetro da *Shimadzu*, modelo *XRD 6000*. O ângulo de varredura das amostras foi de 10 a 30° com passo de 1° por minuto. Também foi realizada a difração em uma amostra sem moagem para comparações. Para análise dos dados e determinação do teor de fase monoclinica, foi utilizada a deconvolução dos picos obtidos pela difração de raios-x, com a finalidade de separar os picos que a princípio estão superpostos, obtendo assim uma visualização mais eficaz dos resultados.

4.1.6 Densidade aparente

Realizou-se a medida de densidade aparente das amostras para avaliar a influência de cada condição utilizada no processo de moagem de alta energia na densidade. Utilizou-se uma proveta de 10 ml e uma balança digital com carga máxima de 200 g para realizar as medidas de volume e massa, respectivamente. Depois de retirados os dados de massa e o respectivo volume ocupado pela massa polimérica analisada na proveta foi calculada a densidade aparente das amostras, com a simples equação que relaciona a densidade, volume e massa:

$$\rho = m/v \quad (10)$$

Onde, ρ é a densidade, m é a massa das amostras e v o respectivo volume. As análises foram realizadas em duplicata, sendo tomados dois valores distintos de volume e, respectivamente, de massa.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Funcionalização do PEUAMM

5.1.1 Avaliação da extração do anidrido maleico não reagido

Após a realização das moagens, as amostras foram submetidas à análise por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier para verificar se realmente houve a funcionalização do PEUAMM. Na Figura 5.1 são exibidas as intensidades relativas do pico identificado pelo FT-IR do estiramento simétrico dos grupos carbonila do anidrido maleico, situados em aproximadamente 1790 cm^{-1} . Para avaliar o processo de extração, foram escolhidas duas amostras, referentes às condições mais energéticas de moagem nos dois moinhos. Nesta figura são exibidas duas curvas distintas. A primeira, em preto, pertence às amostras que não passaram pelo processo de extração do anidrido maleico. Já a segunda, em vermelho, pertence às amostras que foram submetidas ao processo de extração do anidrido maleico.

Observando-se a Figura 5.1, pode-se notar que as intensidades dos picos antes da extração do anidrido maleico não reagido são superiores às intensidades dos picos das mesmas amostras depois que passaram pelo processo de extração, evidenciando que após a moagem ainda há anidrido maleico que não reagiu com o PEUAMM. Por outro lado, ficou evidente que o processo de extração do anidrido maleico não reagido se deu de forma eficiente.

Pode-se notar ainda que a diferença entre a quantidade de anidrido antes e após a extração é muito maior para o moinho Spex que no attritor, mesmo tendo utilizado as mesmas quantidades iniciais de anidrido maleico em todas as amostras, que foi de 3%. Uma possível explicação para esta diferença entre as intensidades pode estar nas características de cada moinho.

No caso do moinho Attritor, foi observado que na parte lateral do jarro houve um acúmulo seletivo de anidrido na forma de um filme que não podia ser retirado junto com as amostras de PEUAMM, pois se encontrava grudado no jarro, conforme Figura 5.2. Acredita-se que durante a moagem o anidrido maleico tenha se fundido e se acumulado nesta parte do jarro. No caso do moinho Spex, não foi observado

acúmulo de material nas paredes internas do jarro. Logo, a concentração de anidrido maleico total observado nas amostras de PEUAMM processadas no Spex foi maior que no Atritor.

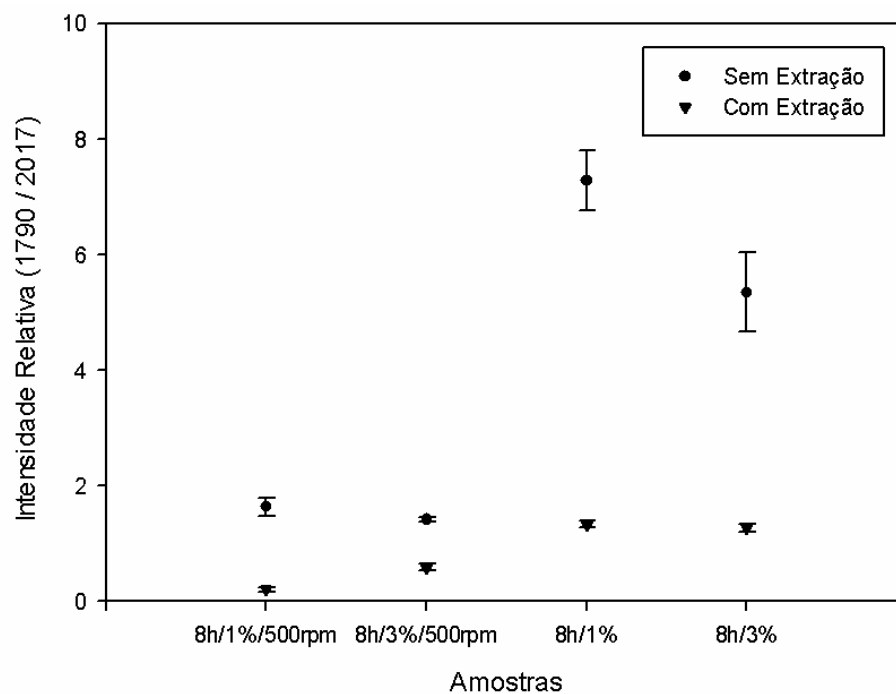


Figura 5.1: Intensidade relativa dos picos de estiramento simétrico dos grupos carbonila dos anidridos das amostras de PEUAMM-g-AM



Figura 5.2: Imagem do jarro de moagem do moinho Attritor. Filme de anidrido maleico depositado nas suas laterais.

5.1.2 Influência da atmosfera na funcionalização.

As amostras foram processadas em todas as condições em atmosfera inerte, mais especificamente, em atmosfera de argônio, para evitar que os radicais formados durante o processo pudessem reagir com espécies reativas contidas na atmosfera normal, como oxigênio, por exemplo.

Foi realizada uma moagem com as mesmas condições da amostra 8, com a exceção da atmosfera inerte, que neste caso foi deixada de lado propositalmente. Os resultados são mostrados na Figura 5.3 Estes resultados sugerem que a atmosfera inerte dificulta a reação dos radicais com outras substâncias presentes em uma atmosfera ambiente, fato este também encontrado em literatura ²². Assim, possivelmente a reatividade de algum elemento presente na atmosfera ambiente prejudicou a funcionalização da amostra de PEUAMM, fazendo com que seu índice de funcionalização chegasse muito próximo do zero. Logo, é justificável a utilização de atmosfera inerte na funcionalização de polímeros.

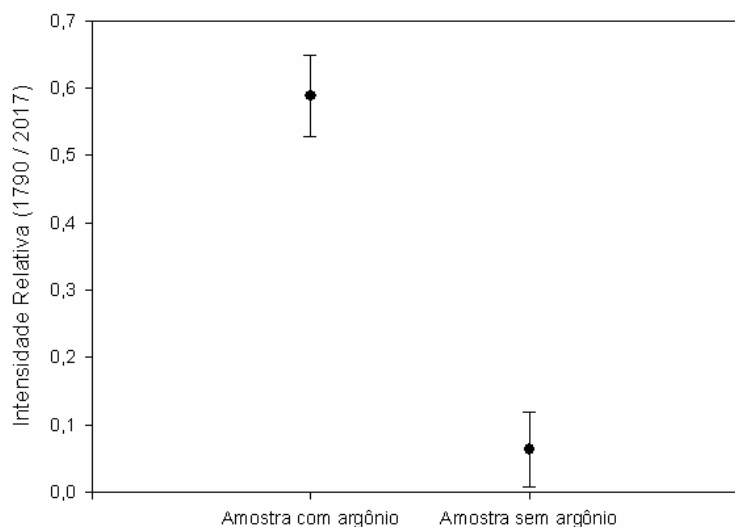


Figura 5.3: Intensidades relativas dos picos de estiramento simétrico do anidrido maleico para amostras processadas com e sem atmosfera de argônio.

5.1.3 Influência das Condições de Moagem na Funcionalização do PEUAMM

Após realizadas as extrações do anidrido maleico não incorporado ao polímero, foi dado início à análise da influência das condições de moagem na funcionalização do PEUAMM. Na figura abaixo pode-se observar os espectros referentes às amostras sem moagem e a amostra 13 (8h/3%/SPEX). Nela é possível verificar que a intensidade do pico em aproximadamente 1790 cm^{-1} é mais elevada para a amostra funcionalizada com AM do que para a amostra sem processamento (PEUAMM puro). Outra observação possível de ser realizada é quanto ao pico utilizado para a normalização dos espectros em aproximadamente 2000 cm^{-1} , que na amostra de PEUAMM puro é muito mais intenso, que pode ser atribuído à espessura do filme.

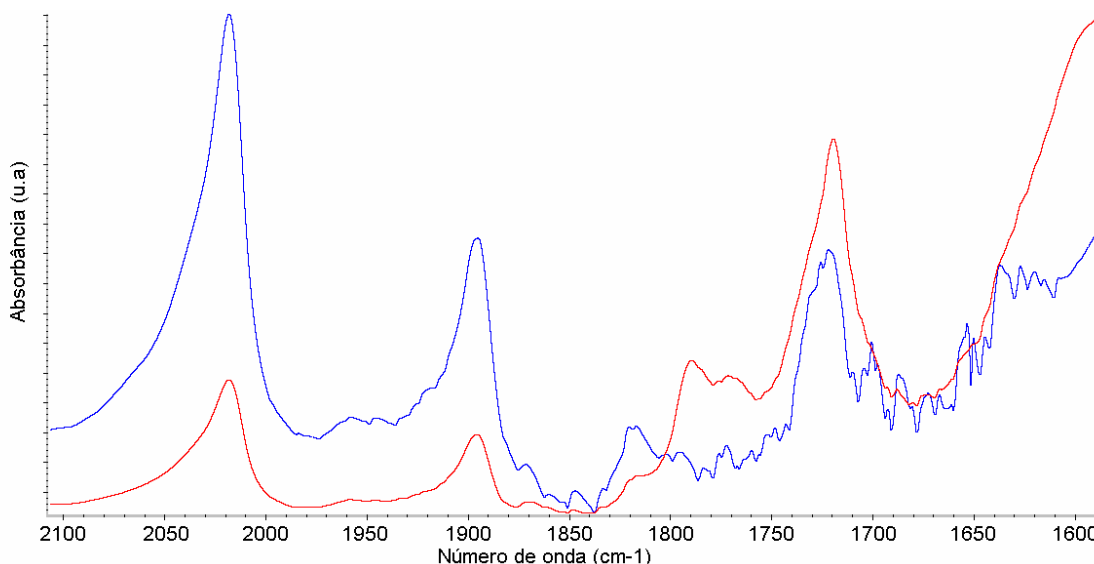


Figura 5.4: Espectros de FT-IR da amostra não processada em azul e da amostra 13 (8h/3%) em vermelho.

Utilizando o planejamento fatorial, as amostras foram separadas em dois grupos, relativos ao tipo de moinho utilizado na moagem. Na Tabela 5.1 são apresentadas as variáveis utilizadas nas moagens com o moinho Attritor e a respectiva matriz de planejamento. A primeira coluna foi inserida para adicionar a influência de uma constante no modelo, neste caso, constante K. Na última coluna denominada Y são apresentadas as respostas obtidas experimentalmente. Na Tabela são mostradas as variáveis utilizadas para o moinho Spex. No caso dos coeficientes gerados para o moinho Spex, não foi possível incluir um coeficiente de

interação devido a restrições impostas pelos graus de liberdade das somas quadráticas.

Tabela 5.1: Matriz das variáveis e suas interações, utilizadas no planejamento fatorial para as moagens realizadas no moinho Attritor.

K	T	P	R	T*P	T*R	P*R			Y
1	2	1	250	2	500	250			0,193798
1	2	1	250	2	500	250			0,184211
1	2	1	250	2	500	250			0,202532
1	2	1	500	2	1000	500			0,240385
1	2	1	500	2	1000	500			0,21875
1	2	1	500	2	1000	500			0,172185
1	2	3	250	6	500	750			0,192
1	2	3	250	6	500	750			0,129032
1	2	3	250	6	500	750			0,175439
1	2	3	500	6	1000	1500			0,223214
1	2	3	500	6	1000	1500			0,235294
1	2	3	500	6	1000	1500			0,210811
1	8	1	250	8	2000	250			0,166667
1	8	1	250	8	2000	250			0,136364
1	8	1	250	8	2000	250			0,149425
1	8	1	500	8	4000	500			0,439469
1	8	1	500	8	4000	500			0,452381
1	8	1	500	8	4000	500			0,465116
1	8	3	250	24	2000	750			0,148325
1	8	3	250	24	2000	750			0,218487
1	8	3	250	24	2000	750			0,203947
1	8	3	500	24	4000	1500			0,606061
1	8	3	500	24	4000	1500			0,538462
1	8	3	500	24	4000	1500			0,543307

Tabela 5.2: Matriz das variáveis utilizadas no planejamento fatorial para as moagens realizadas no moinho Spex.

K	T	P		Y
1	2	1		0,471698
1	2	1		0,4
1	2	1		0,32381
1	2	3		0,384615
1	2	3		0,438596
1	2	3		0,325
1	8	1		1,373626
1	8	1		1,348837
1	8	1		1,364341
1	8	3		1,341317
1	8	3		1,30303
1	8	3		1,255319

Os cálculos foram realizados conforme a equação 2 do capítulo 3 e os coeficientes foram obtidos conforme Figura 5.5 para os dados do moinho Attritor e Figura 5.6 para os dados do moinho Spex.

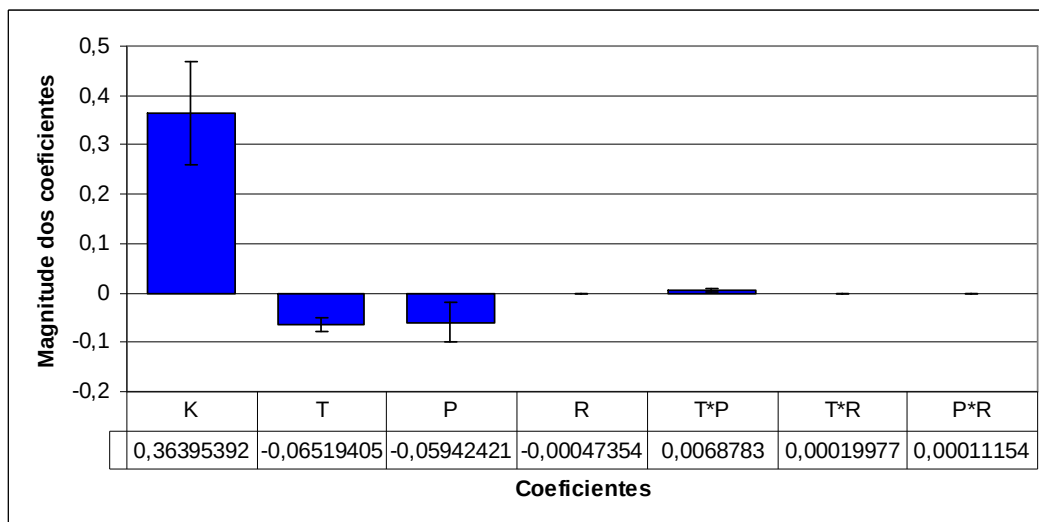


Figura 5.5: Coeficientes obtidos para o planejamento fatorial dos dados de FT-IR das amostras processadas no moinho Attritor.

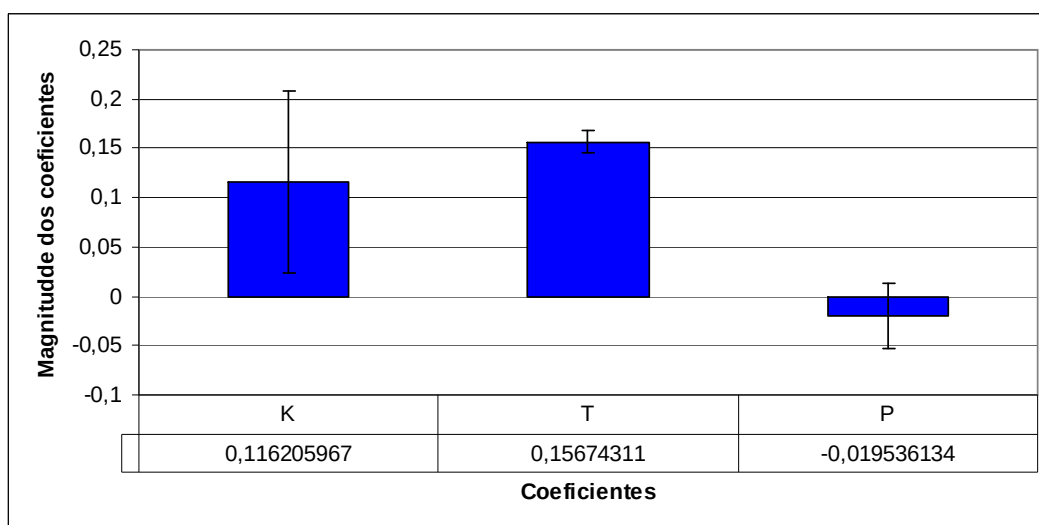


Figura 5.6: Coeficientes obtidos para o planejamento fatorial dos dados de FT-IR das amostras processadas no moinho Spex.

Para o moinho Attritor, o tempo de moagem e a concentração de peróxido foram as variáveis com maior magnitude. A rotação do moinho não apresentou grande magnitude. No caso das interações entre os coeficientes, a interação entre o tempo de moagem e a concentração de peróxido foi mais intensa do que as outras duas. Para o moinho Spex, a influência do tempo de moagem foi a mais pronunciada. No entanto, para este moinho, a quantidade de peróxido não apresentou tanta influência.

É necessário verificar se os coeficientes gerados pelo planejamento realmente são estatisticamente significativos. O teste para verificar isto está relacionado com a barra de erros contida nas figuras 5.5 e 5.6. Ela provém do teste t realizado nas amostras. Este teste consiste em calcular o Erro puro associado a cada coeficiente (maiores detalhes podem ser encontrados na referência ⁵⁰). Se o erro ultrapassar a marca do zero, isto é, fizer com que o coeficiente possa assumir valores positivos e negativos quando levado em consideração o erro em toda a sua extensão, o coeficiente torna-se estatisticamente insignificante.

Nos coeficientes gerados para os dados de FT-IR do moinho Attritor nenhum dos coeficientes foi considerado estatisticamente insignificante pelo teste t. Por outro lado, para os dados do moinho Spex a concentração de peróxido foi considerada estatisticamente insignificante, logo, pode ser descartada.

Sabendo quais os coeficientes gerados pelo planejamento fatorial são estatisticamente significativos, puderam ser montadas as equações com os coeficientes significativos e as superfícies de respostas, as quais permitem visualizar as influências de cada coeficiente na intensidade relativa do pico do anidrido maleico no espectro de FT-IR. Na confecção das superfícies para o moinho Attritor foi necessário fixar uma das variáveis e observar a influência das outras duas na intensidade relativa. Optou-se por fixar o tempo em 8 horas, a concentração de peróxido em 3% e a rotação do moinho em 500 RPM, lembrando que apenas uma das variáveis foi fixada em cada superfície.

a) Superfície de resposta para as amostras do moinho Attritor.

Antes de fazer a superfície de resposta, é necessário verificar se esta é estatisticamente significativa. Isto pode ser feito através do teste F, descrito no capítulo 3. O resultado obtido para o F calculado foi 100,367, um número aproximadamente 38 vezes superior ao F tabelado. Portanto, a superfície de resposta é estatisticamente significativa. Além disso, o ajuste de R^2 da superfície foi de 0,976, o que significa que a superfície de resposta é capaz de explicar quase 98% do comportamento observado.

A Figura 5.7 apresenta a superfície de resposta com a concentração de peróxido fixa de 3%. Nela é possível observar que para o tempo de moagem de 2 horas e a rotação de 250 RPM a resposta é a mínima dentre as expostas na figura.

Quando aumentada de forma isolada uma das duas variáveis para o nível superior, seja a rotação para 500 RPM ou o tempo para 8 horas, há um pequeno acréscimo na resposta. Entretanto, a combinação das duas variáveis em seus valores superiores eleva muito a resposta observada, ou seja, a funcionalização é mais intensa para a condição de moagem de 8 horas e 500 RPM. A explicação da influência da rotação e do tempo na intensidade relativa dos picos referentes ao anidrido maleico incorporado na cadeia do PEUAMM pode ser associada a: a) Em maiores rotações, mais energia é transferida ao polímero, propiciando maior criação de radicais devido à quebra de cadeias e/ou uma maior dissociação de peróxido, formando assim mais radicais livres, promovendo maior funcionalização; b) Maiores rotações podem promover um maior aquecimento, acelerando o processo de dissociação do peróxido; c) Maiores tempos de moagem ajudariam no processo de funcionalização pois, neste caso, o peróxido teria maior tempo para se dissociar, gerando assim maior quantidade de radicais livres.

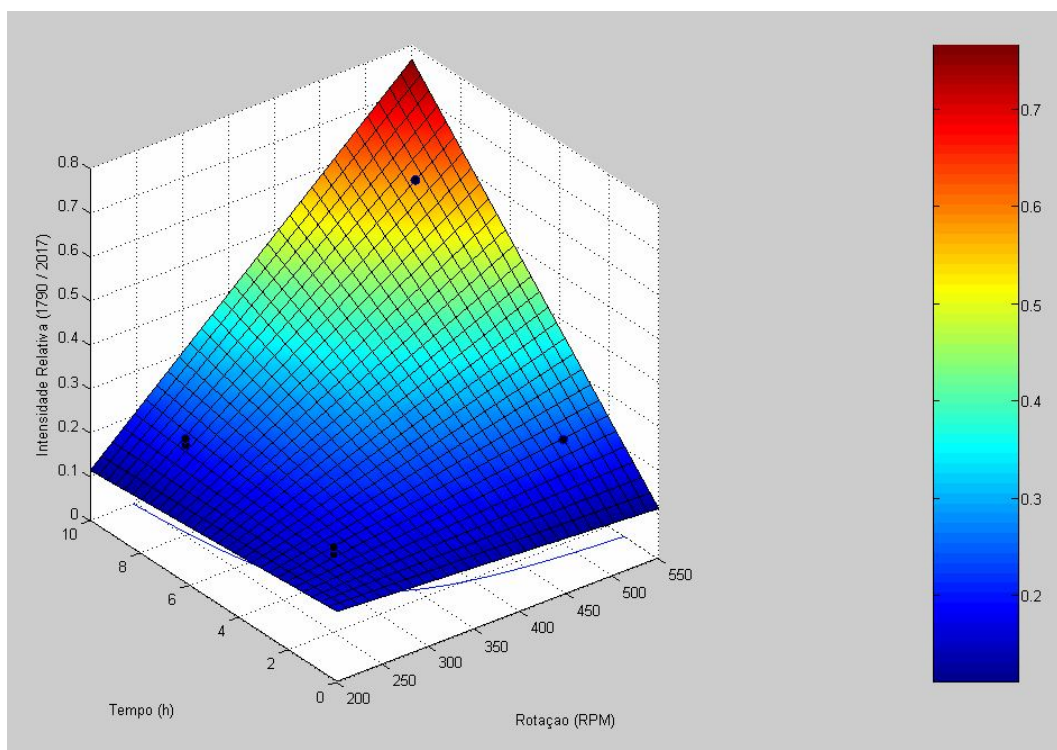


Figura 5.7: Superfície de resposta gerada para os dados do moinho Attritor. Influência do tempo de moagem e da rotação do moinho na intensidade relativa do pico de anidrido maleico no espectro de FT-IR para a concentração de peróxido de 3%.

Na Figura 5.8 foi fixada a rotação do moinho para verificar a influência das outras duas variáveis na intensidade relativa do pico 1790 cm^{-1} . A influência do peróxido na condição de 2 horas de moagem é muito pequena, quase não promovendo aumento na intensidade relativa. Quando o tempo de moagem é aumentado para 8 horas, há um grande aumento na intensidade relativa, mostrando que o tempo tem uma influência muito grande no processo de funcionalização do PEUAMM com anidrido maleico. Na condição de 8 horas, o efeito da concentração de peróxido torna-se bem mais pronunciado do que no tempo de 2 horas, passando a influenciar de forma mais significativa o processo de funcionalização.

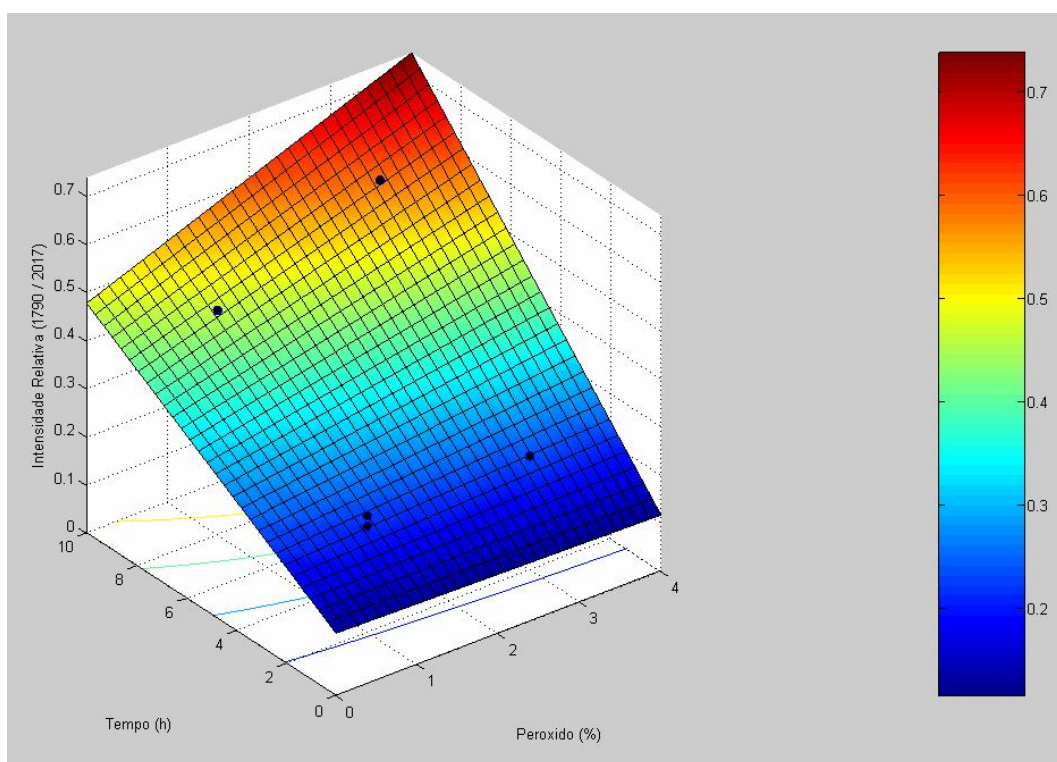


Figura 5.8: Superfície de resposta gerada para os dados do moinho Attritor. Influência do tempo de moagem e da concentração de peróxido na intensidade relativa do pico de anidrido maleico no espectro de FT-IR, para a rotação fixa de 500 rpm.

A última variável a ser fixada é o tempo, sendo a correspondente superfície de resposta mostrada na Figura 5.9. Para as condições de 250 RPM e 1% de peróxido, tem-se a menor intensidade relativa observada. Por outro lado, a maior intensidade relativa é observada para a rotação de 500 RPM e concentração de peróxido de 3%. A superfície mostra que a influência da rotação do moinho é mais pronunciada do que a influência da concentração de peróxido.

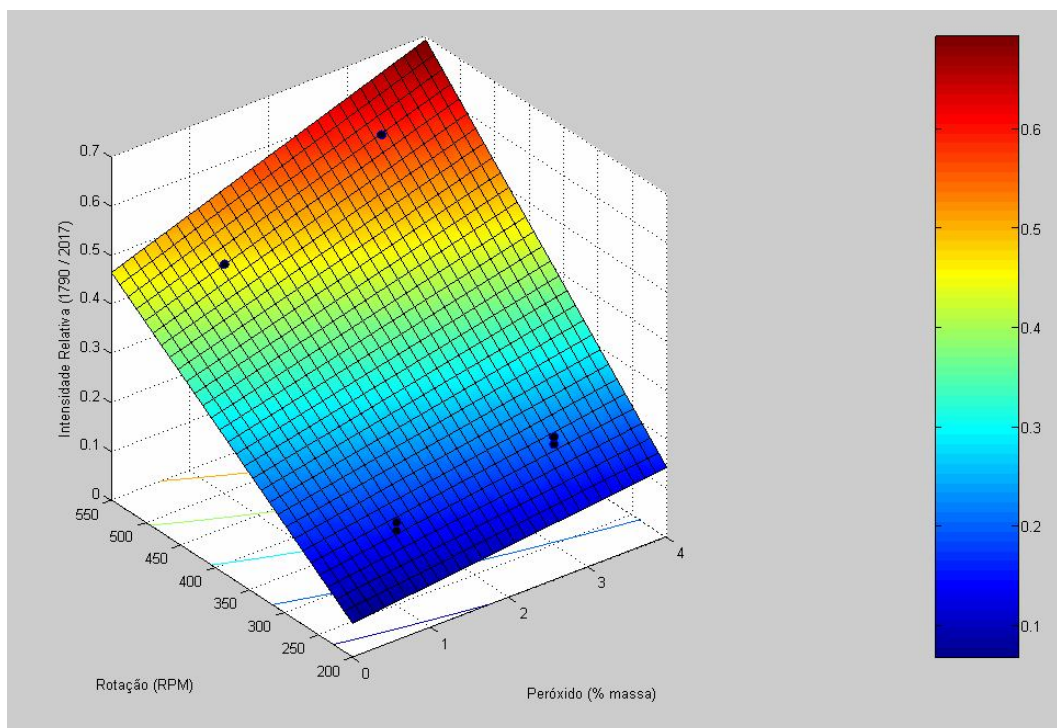


Figura 5.9: Superfície de resposta gerada para os dados do moinho Attritor. Influência da concentração de peróxido e da rotação do moinho na intensidade relativa do pico de FT-IR.

De maneira geral, a rotação do moinho e o tempo de moagem foram as variáveis que mais influenciaram na intensidade relativa do pico de 1790 cm^{-1} . A concentração de peróxido teve uma influência menor, embora seu coeficiente de regressão tenha dado um valor maior do que o coeficiente da rotação. Provavelmente esse comportamento é fruto da interação entre os coeficientes e a magnitude das variáveis.

Dentre os parâmetros avaliados, pode ser dito que realmente houve a funcionalização do PEUAMM com o anidrido maleico. Independente das condições de moagem utilizadas, o anidrido maleico foi identificado em todas as amostras processadas no moinho Attritor, mesmo após o processo de extração do residual não reagido. O maior índice de funcionalização é observado na amostra processada pelo tempo de 8 horas, rotação de 500 RPM e concentração de peróxido de 3%.

b) Superfície de resposta para as amostras do moinho Spex.

De maneira semelhante, é necessário verificar se a superfície de resposta gerada pelos coeficientes do moinho Spex são estatisticamente significativos. O

teste F foi realizado e o valor de F calculado foi de 518,85, um valor quase 122 vezes maior que o valor de F tabelado, o que dá a garantia que a superfície gerada é significativa. Além disso, o ajuste de R^2 para a linha foi de 0,991, o que significa que o modelo explica 99% do comportamento das amostras.

Na Figura 5.10 é apresentada a superfície de resposta para o moinho Spex. Não houve a necessidade de fixar variáveis neste caso, pois este modelo de moinho não tem a opção de mudar a rotação, logo, apenas duas variáveis puderam ser utilizadas. O teste t executado para verificar se os parâmetros do modelo eram significativos eliminou a concentração de peróxido, restando apenas o tempo como variável significativa no modelo. Logo a superfície de resposta acabou se tornando uma linha de resposta, como mostra a figura 5.10. Está evidente que o tempo influencia a intensidade relativa do pico 1790 cm^{-1} . Para o tempo de 2 horas, a intensidade relativa teve seu valor em aproximadamente 0,4. Com o tempo de moagem de 8 horas, a intensidade relativa teve um aumento significativo, passando para quase 1,4.

Portanto, a funcionalização do PEUAMM também ocorreu nas moagens no moinho Spex, e de forma ainda mais pronunciada do que no moinho Attritor. No Spex a menor intensidade relativa obtida tem valor próximo à maior intensidade relativa obtida com a moagem no moinho Attritor. Esse comportamento pode ser atribuído à energia do moinho. Sendo mais energético, a geração de radicais pode ser mais intensa, o que privilegiaria o processo de funcionalização. Ainda existe a possibilidade da funcionalização do PEUAMM ter se dado de forma mais intensa no moinho Spex devido a não ter ocorrido acúmulo de anidrido maleico nas paredes do jarro. No caso do moinho Attritor, parte do anidrido não se misturou efetivamente à massa do PEUAMM, pois acumulou nas paredes do jarro, podendo ter feito falta durante o processo de funcionalização.

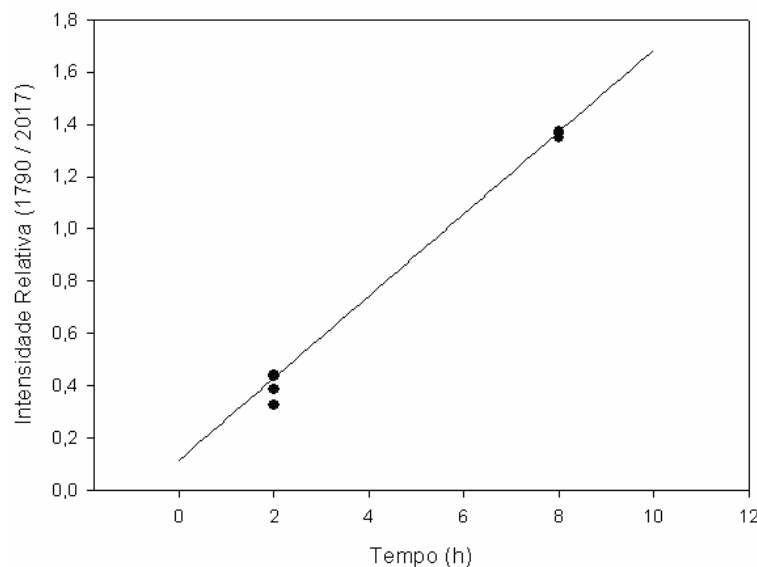


Figura 5.10: Superfície de resposta gerada com os coeficientes do moinho Spex.

5.2 Transformação estrutural do PEUAMM no processo de moagem

Além do processo de funcionalização foi estudada a modificação estrutural causada pela moagem de alta energia e pela funcionalização do PEUAMM com o anidrido maleico.

5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 5.11 apresenta uma visão geral qualitativa de como as partículas de PEUAMM não moídas estão distribuídas em relação ao seu tamanho. Pode-se observar que há várias partículas menores do que 100 μm e outras maiores, mas o tamanho médio gira em torno dos 100 μm , conforme especificado na Tabela 4.1. A Figura 5.12 apresenta em maior detalhe uma partícula, que aparenta ser formada por várias outras partículas menores unidas.

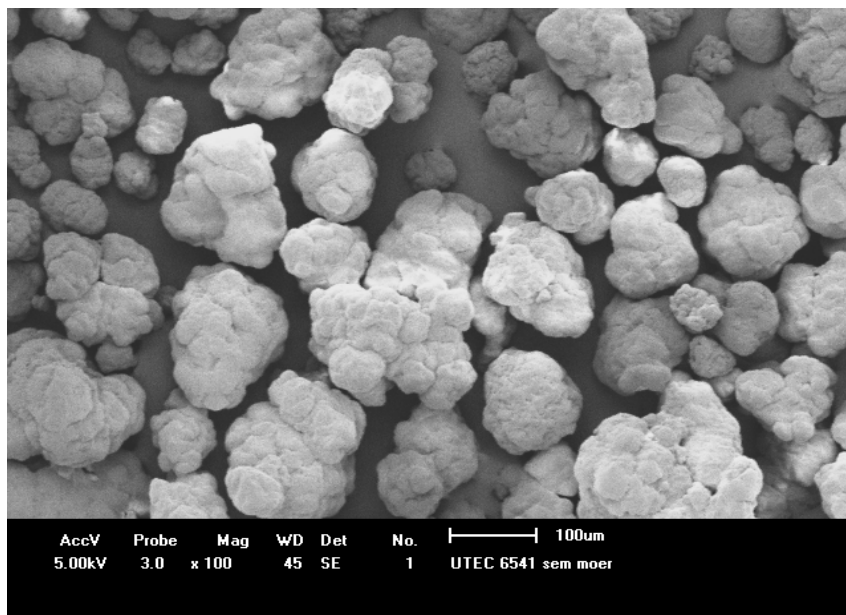


Figura 5.11: Pó de reator de PEUAMM como recebido: visão geral da distribuição de tamanhos das partículas.

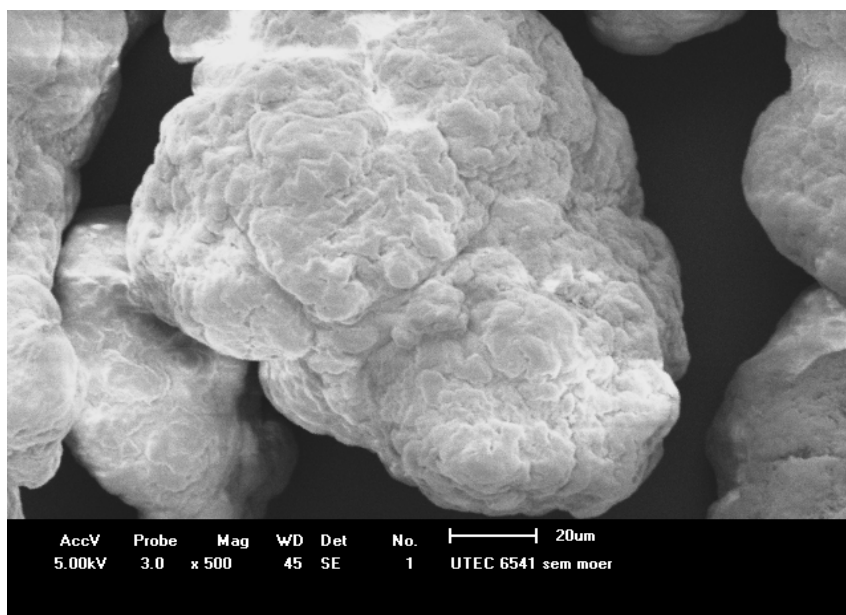


Figura 5.12: Micrografia em maior detalhe de uma partícula de PEUAMM não moído.

Após passar pelo processo de moagem de alta energia, as partículas do PEUAMM foram esmagadas devido às grandes forças de cisalhamento e compressão existentes durante o processo. A Figura 5.13 até a Figura 5.16 mostram as micrografias das amostras de PEUAMM processadas no moinho Attritor, em diferentes tempos e rotações. Com uma rápida avaliação é possível observar que a

transformação das partículas está relacionada com os parâmetros utilizados nas moagens. Na condição de 2 horas de moagem e 250 RPM foi onde houve a menor mudança na geometria das partículas, sendo observado apenas um leve “achatamento” quando comparadas com as do polímero sem moagem.

Nas figuras seguintes, ou seja, para a condição de 2 horas e 500 RPM e 8 horas e 250 RPM, a transformação nas partículas é mais aparente. Algumas partículas estão na forma de “flakes”, com espessura menor do que a processada na condição anterior. Entretanto, ainda existem algumas partículas com o aspecto inicial. Finalmente, na condição mais severa de moagem utilizada no moinho Attritor, 8 horas e 500 RPM, as partículas estão completamente transformadas, assumindo o formato de “flakes”.

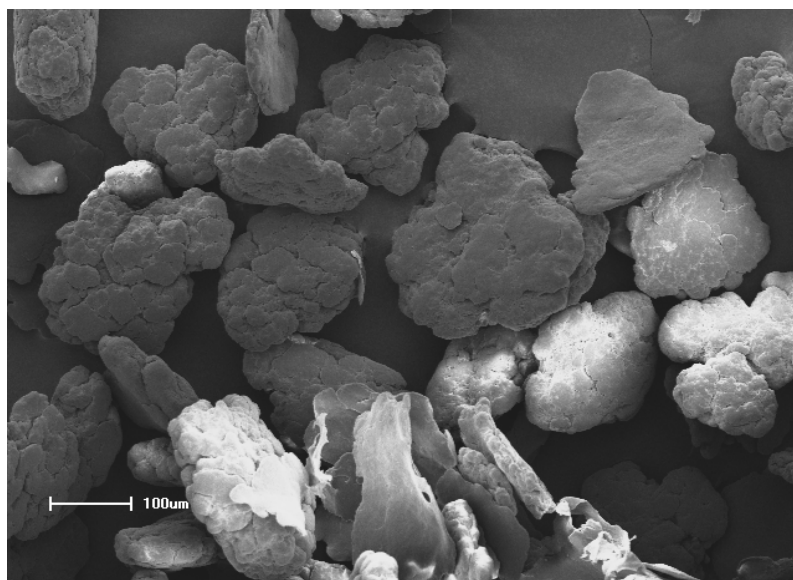


Figura 5.13: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Attritor pelo tempo de 2 horas em 250 RPM.

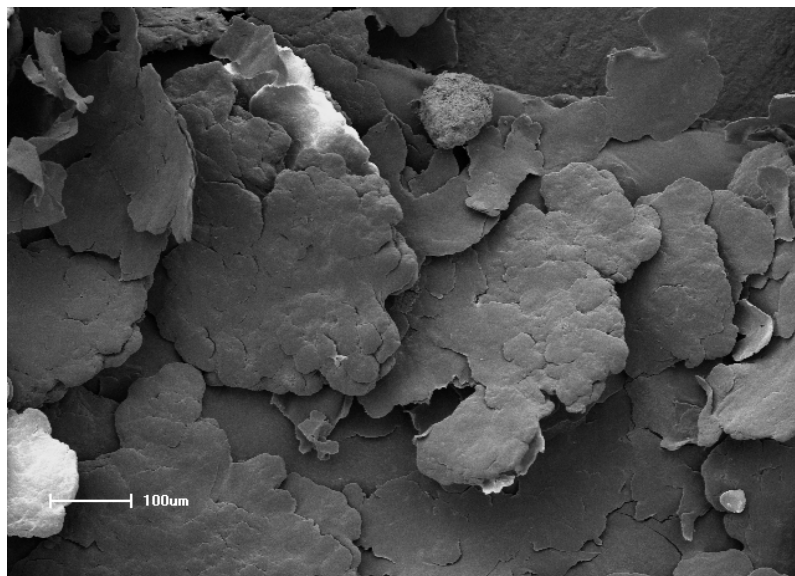


Figura 5.14: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Attritor pelo tempo de 2 horas em 500 RPM.

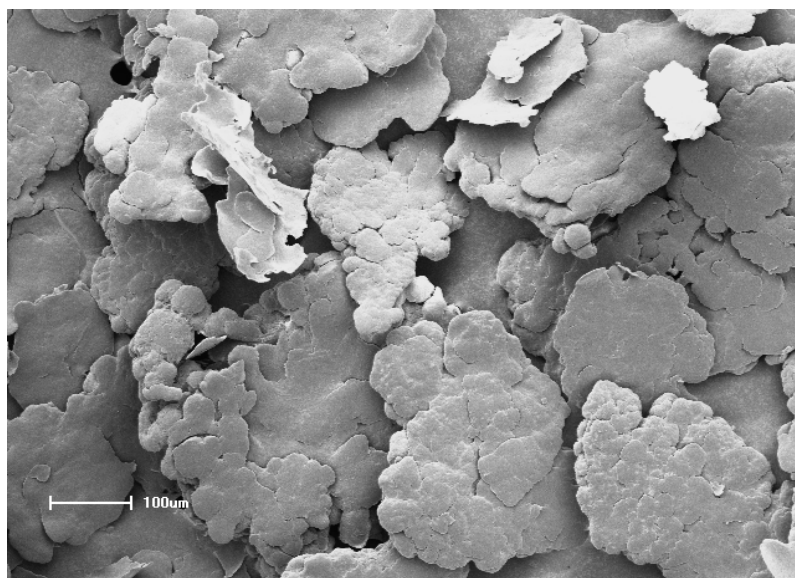


Figura 5.15: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Attritor pelo tempo de 8 horas em 250 RPM.

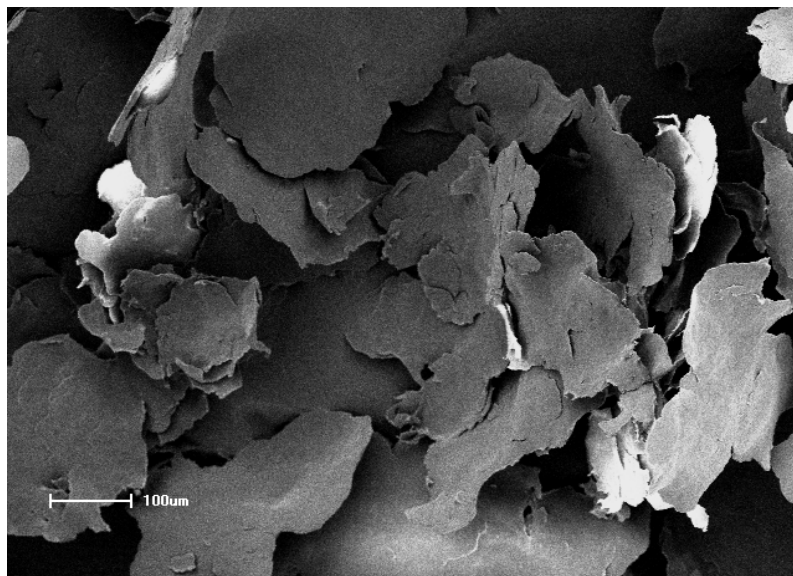


Figura 5.16: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Attritor pelo tempo de 8 horas em 500 RPM.

Na Figura 5.17 e na Figura 5.18 estão as micrografias do PEUAMM processado no moinho Spex. Os tempos de moagem foram os mesmos que para o moinho Attritor, 2 e 8 horas, com a exceção da rotação, que neste moinho não há opção para o seu controle. Mesmo na moagem de menor tempo é possível observar que a transformação proporcionada pelo processamento no Spex é maior que no Attritor. Observa-se que a moagem de 2 horas no Spex altera a característica das partículas com muito mais intensidade do que a moagem na condição mais energética realizada no Attritor. As partículas processadas nesta condição têm uma espessura muito menor do que as partículas processadas no Attritor, chegando a apresentar alguns sinais de fragmentação devido à alta energia do processo. Para o tempo de 8 horas de moagem, a transformação foi mais intensa ainda. As partículas apresentam-se unidas e muito mais retalhadas que na condição anterior.

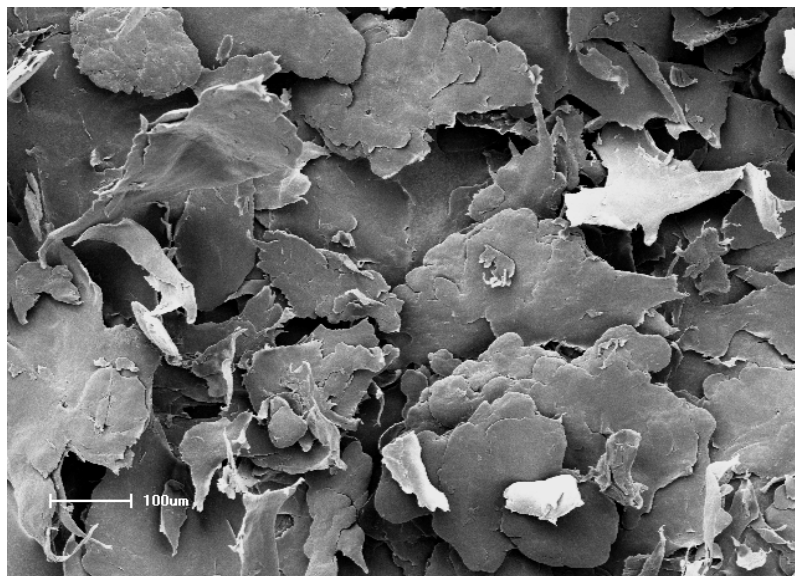


Figura 5.17: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Spex pelo tempo de 2 horas.

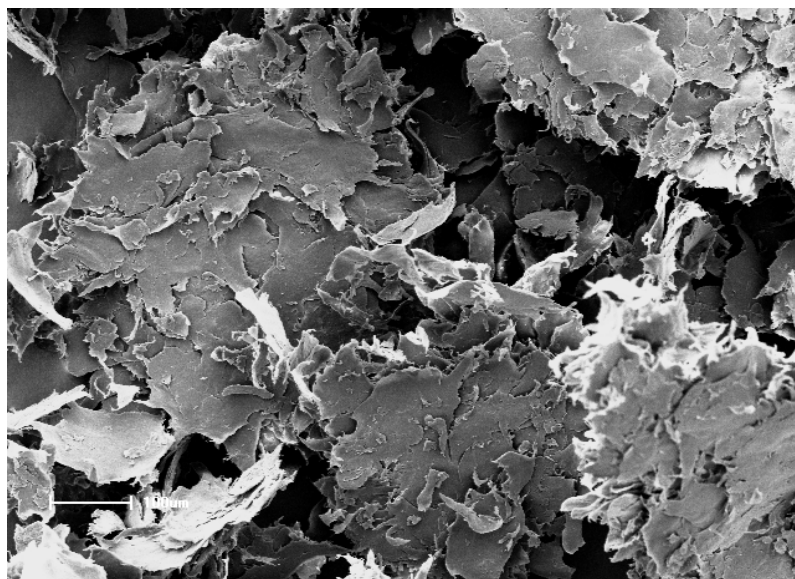


Figura 5.18: Micrografia da amostra de PEUAMM moída no moinho Spex pelo tempo de 8 horas.

5.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial

Na figura abaixo, o termograma da amostra 1 (2h/1%/250rpm) é mostrado. Nele pode-se observar os picos referentes às entalpias de fusão e cristalização dos primeiro e segundo ciclos bem como as respectivas temperaturas destes eventos. Também é possível observar o deslocamento na temperatura de fusão entre o primeiro e segundo ciclo, fato este associado à fusão dos cristais nascentes de reator.

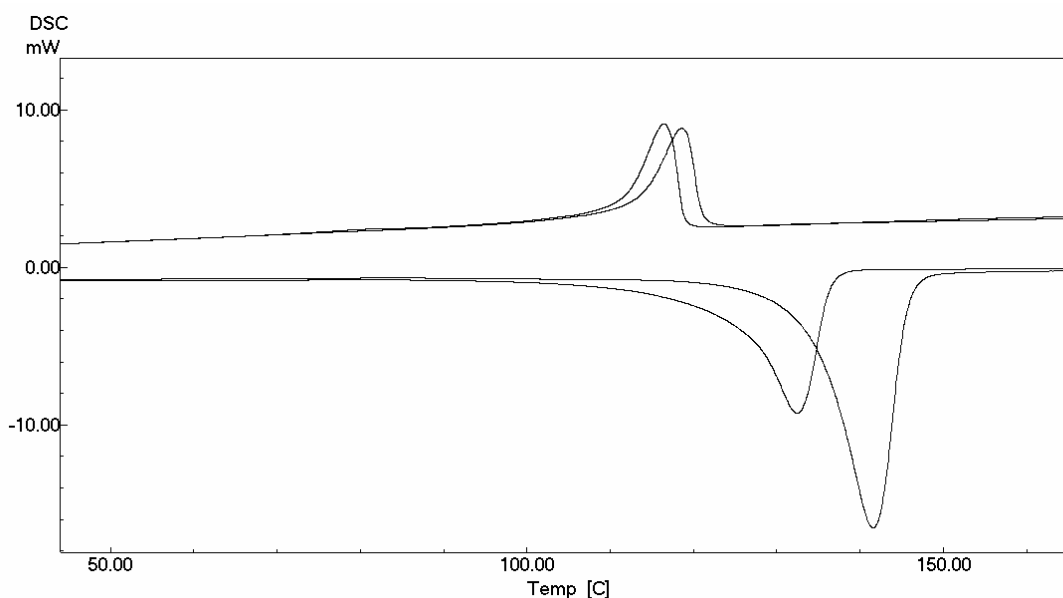


Figura 5.19: Termograma de DSC da amostra processada em moinho Attritor, nas condições de 2 horas, 1% de peróxido e 250 rpm.

Primeiramente, as respostas obtidas pelo DSC foram separadas para serem estudadas. A separação foi a seguinte:

- a) Entalpias de fusão do primeiro e segundo ciclos;
- b) Entalpias de cristalização do primeiro e segundo ciclos;
- c) Temperatura de fusão do primeiro e segundo ciclos;
- d) Temperatura de cristalização do primeiro e segundo ciclos.

A seguir, os gráficos mostram as respostas separadas conforme o critério descrito anteriormente.

a) Entalpias de Fusão

Na Figura 5.20 e na Figura 5.21 são mostradas as entalpias de fusão para as amostras processadas nos moinhos Attritor e Spex, respectivamente. Nelas é possível observar que o calor de fusão do primeiro aquecimento é sempre maior do que o calor do segundo ciclo. Este comportamento é explicado pelo fato do primeiro aquecimento corresponder à fusão dos cristais nascentes de reator do PEUAMM, enquanto no segundo ciclo ocorre a fusão de cristais formados a partir do fundido durante o resfriamento no próprio DSC. Mesmo após as moagens, permanece este padrão de fusão característico de cristais obtidos em reator durante a polimerização do PEUAMM.

Quando comparado com a entalpia de fusão do PEUAMM não moído, 146,2 J/g, houve um aumento da entalpia para todas as amostras funcionalizadas com anidrido maleico via moagem reativa, com exceção da amostra 8. Esse comportamento está de acordo com o observado por Bettini ³⁶, que relata em seu trabalho que a modificação de PP com AM por extrusão reativa aumenta a cristalinidade do mesmo. Embora o processo empregado para a funcionalização seja diferente, o resultado foi semelhante em termos do aumento de entalpia de fusão.

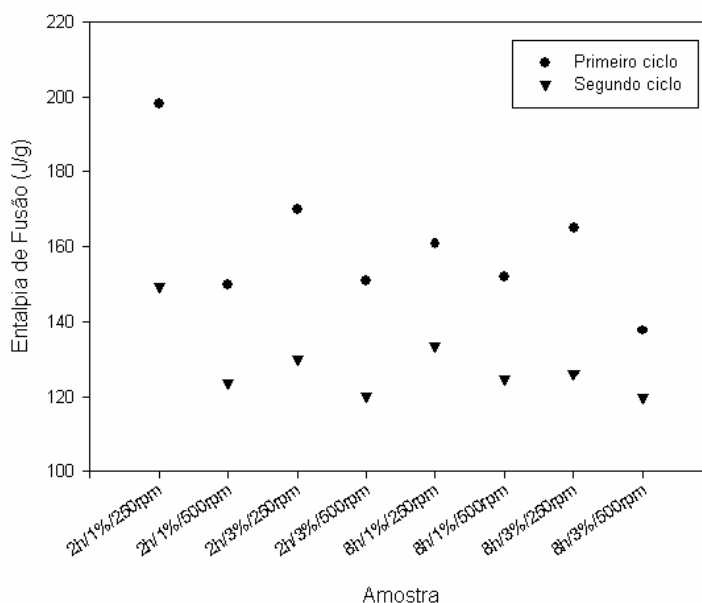


Figura 5.20: Entalpia de fusão do primeiro e segundo ciclos de DSC para as amostras processadas no Attritor.

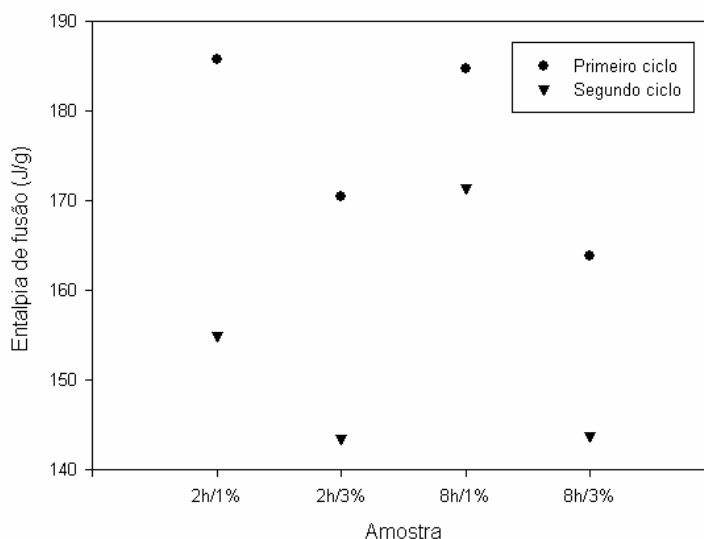


Figura 5.21: Entalpia de fusão do primeiro e segundo ciclos de DSC para as amostras processadas no Spex.

b) Entalpias de Cristalização

Na Figura 5.22 e na Figura 5.23 são mostradas, respectivamente, as entalpias de cristalização obtidas durante o resfriamento em DSC para as amostras processadas nos moinhos Attritor e Spex. Nelas é possível observar que nos dois ciclos as entalpias de cristalização permanecem as mesmas. Isso ocorre porque depois da primeira fusão, as tensões na porção cristalina geradas durante a moagem são eliminadas. Sendo a cinética de cristalização sensível a mudanças na estrutura da cadeia polimérica, a ótima reprodutibilidade no processo de cristalização sugere também uma certa estabilidade na estrutura do PEUAMM funcionalizado entre os dois ciclos térmicos. Como consequência, não há alteração na entalpia de cristalização de um ciclo para o outro.

Comparando as entalpias de cristalização obtidas para as amostras funcionalizadas com anidrido via moagem reativa com a entalpia de cristalização do PEUAMM puro não moído, que foi de 137 J/g, as amostras processadas no Attritor tiveram entalpias menores, com exceção da amostra 1. No entanto, as amostras de PEUAMM funcionalizadas com anidrido via moagem reativa no Spex tiveram entalpias maiores que o PEUAMM puro não moído. Comparando com os resultados obtidos por Bettini para o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico via

extrusão reativa, as amostras processadas no Attritor não seguem a mesma tendência, mas as processadas no Spex concordam com suas observações³⁶.

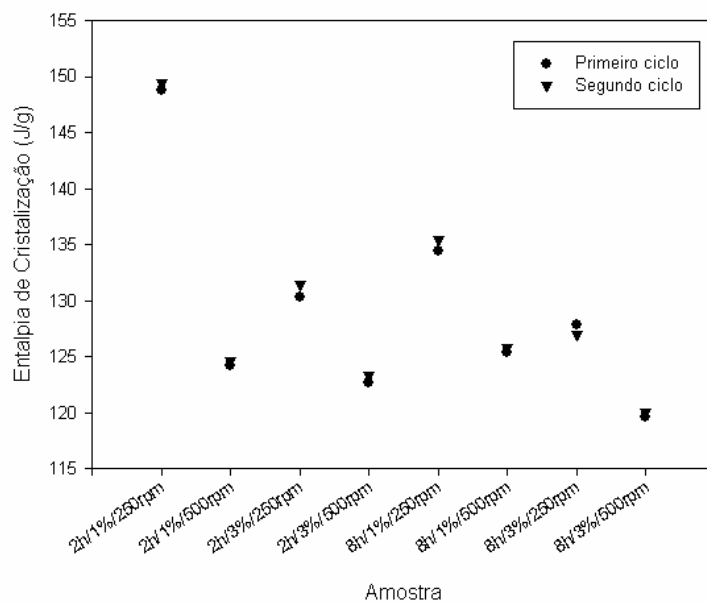


Figura 5.22: Entalpia de cristalização do primeiro e segundo ciclos de DSC para as amostras processadas no Attritor.

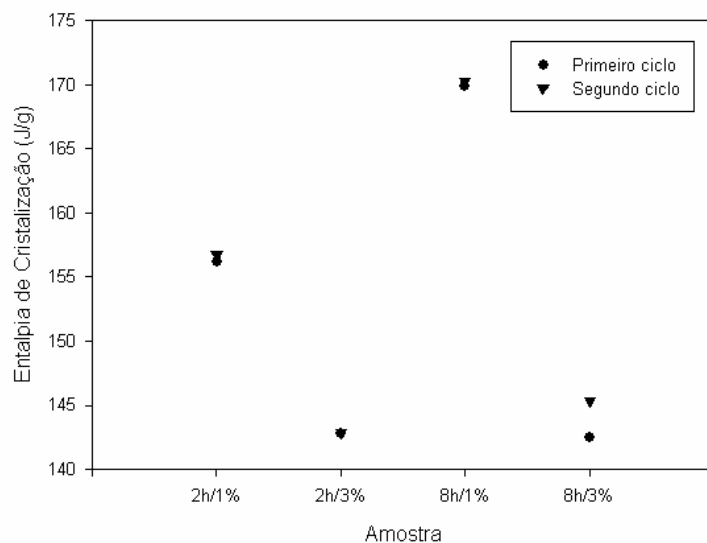


Figura 5.23: Entalpia de cristalização do primeiro e segundo ciclos de DSC para as amostras processadas no Spex.

c) Temperaturas de Fusão

Na Figura 5.24 e na Figura 5.25 são apresentadas as temperaturas de fusão do primeiro e segundo ciclos para os moinhos Attritor e Spex, respectivamente. É possível observar que do primeiro para o segundo ciclo, as temperaturas de fusão das amostras de PEUAMM apresentam uma queda, de 141 para 132 °C. Esse comportamento era de se esperar, uma vez que na primeira fusão as amostras ainda exibem as características de pó de reator do PEUAMM devido a presença de cristais nascentes formados durante a polimerização. Isto demonstra que, como esperado, as temperaturas geradas durante as moagens não são altas o suficiente para promover a fusão do PEUAMM, mesmo no caso do Spex que é o moinho mais energético. Também demonstra que os esforços mecânicos durante a moagem não destroem estes cristais nascentes.

Todas as amostras apresentaram uma pequena queda na temperatura de fusão do primeiro ciclo quando comparadas com o PEUAMM não moído, que foi de 142,25 °C (temperatura determinada em laboratório). A temperatura observada foi quase um grau menor do que a temperatura do PEUAMM puro não moído. Esse comportamento está de acordo com o descrito por Bettini, que relata uma queda na temperatura de fusão das amostras de PP funcionalizadas com anidrido maleico via extrusão reativa quando comparadas com a amostra de PP não funcionalizada ³⁶.

No segundo ciclo de fusão, as amostras apresentaram temperaturas de fusão em média de 132 °C, temperatura essa que é 3 °C abaixo da temperatura de fusão do segundo ciclo encontrada para o PEUAMM não moído, que foi de 135 °C (temperatura também determinada em laboratório). De acordo com Song ³⁸, quanto maior o índice de funcionalização do polietileno, menor será a sua temperatura de fusão. Comparando com a temperatura de fusão do segundo ciclo do PEUAMM sem processamento (135 °C), todas as amostras processadas, seja no moinho Attritor quanto no moinho Spex, apresentaram essa característica.

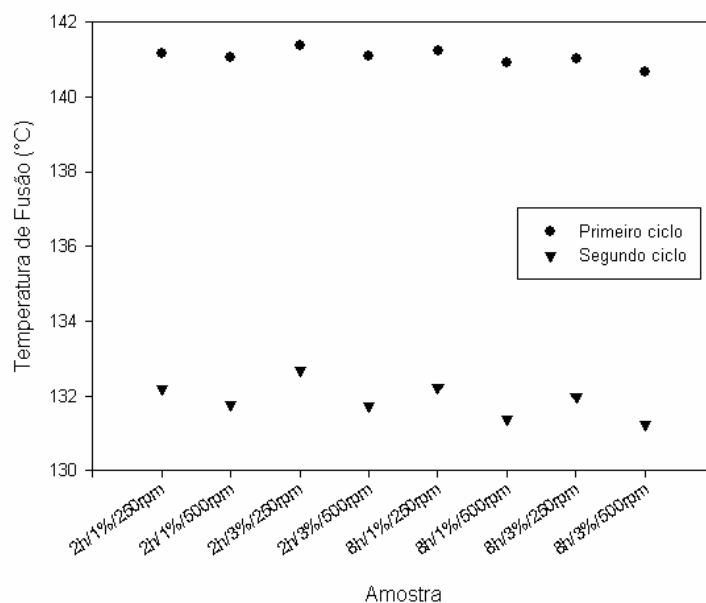


Figura 5.24: Temperatura de fusão do primeiro e segundo ciclos das amostras processadas no Attritor.

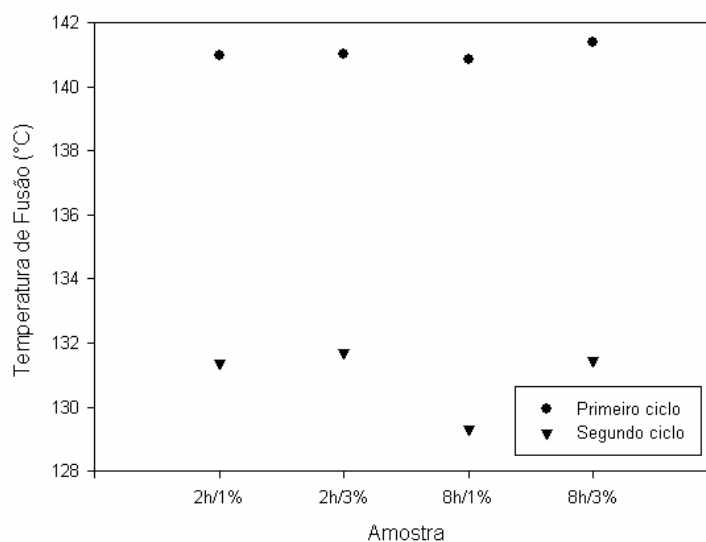


Figura 5.25: Temperatura de fusão do primeiro e segundo ciclos das amostras processadas no Spex.

d) Temperaturas de Cristalização

Na Figura 5. e na Figura 5.27 são apresentadas as temperaturas de cristalização do primeiro e segundo ciclos de DSC para os moinhos Attritor e Spex, respectivamente. As temperaturas de cristalização do primeiro ciclo para os dois

moinhos ficaram em média nos 119 °C. Para o segundo ciclo, as temperaturas do Attritor ficaram entre 116,5 e 117 °C enquanto que para o Spex as temperaturas de cristalização ficaram em torno de 116 °C. Em ambos os casos, a amostra 12 mostrou o desvio mais pronunciado, apresentando as temperaturas cerca de 3 °C abaixo das temperaturas das outras amostras.

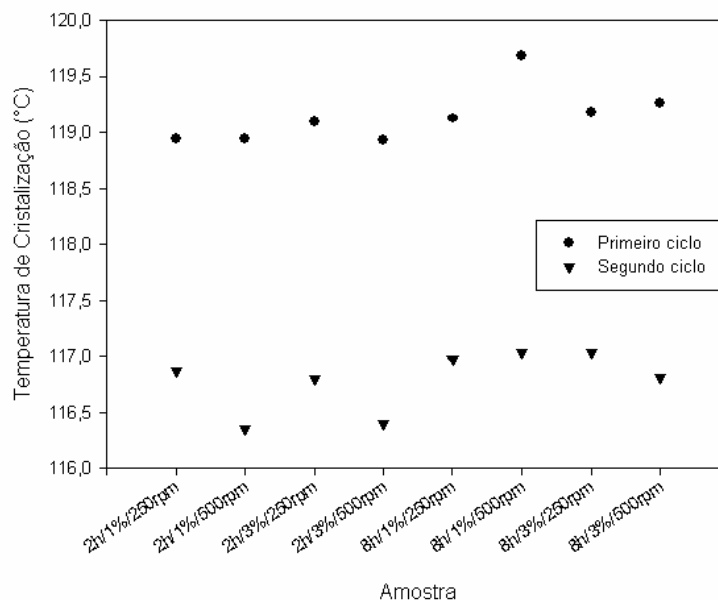


Figura 5.26: Temperatura de cristalização do primeiro e segundo ciclos das amostras processadas no Attritor.

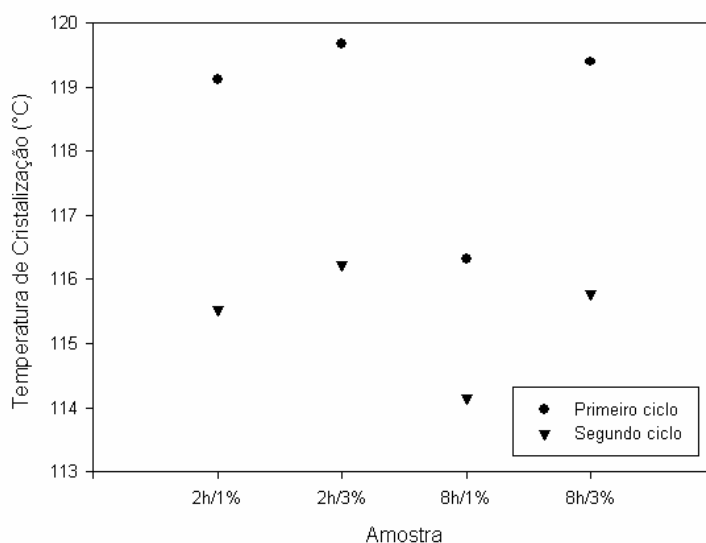


Figura 5.27: Temperatura de cristalização do primeiro e segundo ciclos das amostras processadas no Spex.

Analisando estatisticamente a influência das variáveis nas respostas de entalpia e temperatura de fusão e cristalização obtidos no DSC, foi observado que todos os coeficientes gerados pelo planejamento fatorial foram estatisticamente insignificantes. O teste t aplicado a eles fez com que os valores destes coeficientes assumissem valores positivos e negativos, quando levado em consideração toda a extensão do erro associado a eles. De forma semelhante, o teste F foi realizado para avaliar se a superfície de resposta era significativa estatisticamente e o resultado foi mais uma vez negativo, isto é, a superfície de resposta não foi significativa.

Não foi possível analisar a influência de cada variável nas respostas do DSC, mas foi possível observar que a funcionalização do PEUAMM gera alterações em sua estrutura, quando comparados o polímero não moído com qualquer uma das amostras funcionalizadas com anidrido maleico via moagem de alta energia.

5.2.4 Difração de raios-x

Com a finalidade de observar se houve alteração na cristalinidade e transformação de fases nos polímeros processados por moagem de alta energia foi executada a análise de DRX.

O PEUAMM exibe basicamente 3 picos, como pode ser observado na Figura 5.28. Em 19° está situado o pico referente à fase monoclinica, que para o PEUAMM não moído costuma variar entre 5 e 10%. Em 21° e 23° estão os picos referentes à fase ortorrômbica.

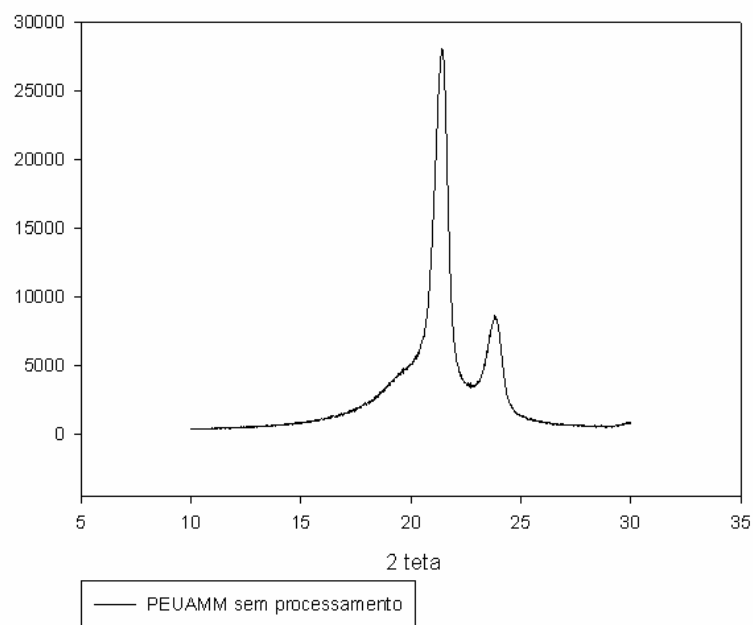


Figura 5.28: Difratoograma de raios-x para a amostra de PEUAMM sem processamento.

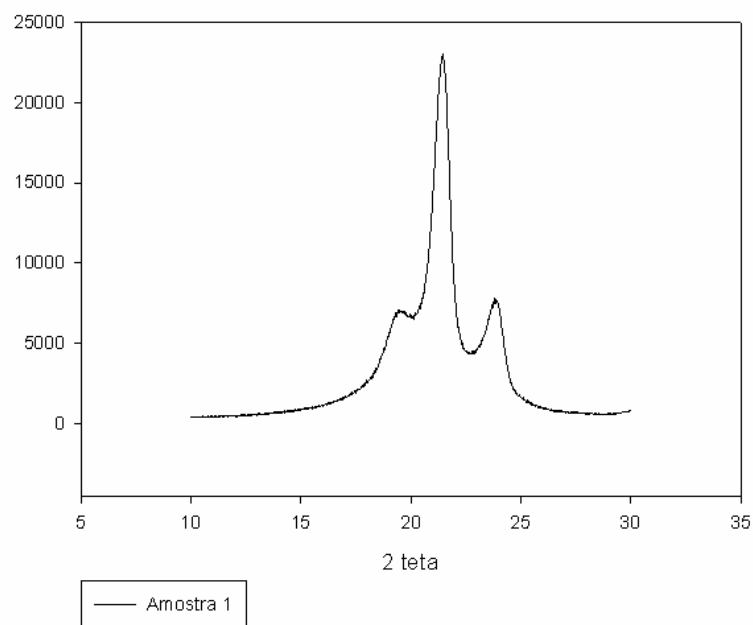


Figura 5.29: Difratoograma de raios-x para a amostra 1 (2h/1%/250rpm) processada no moinho Attritor.

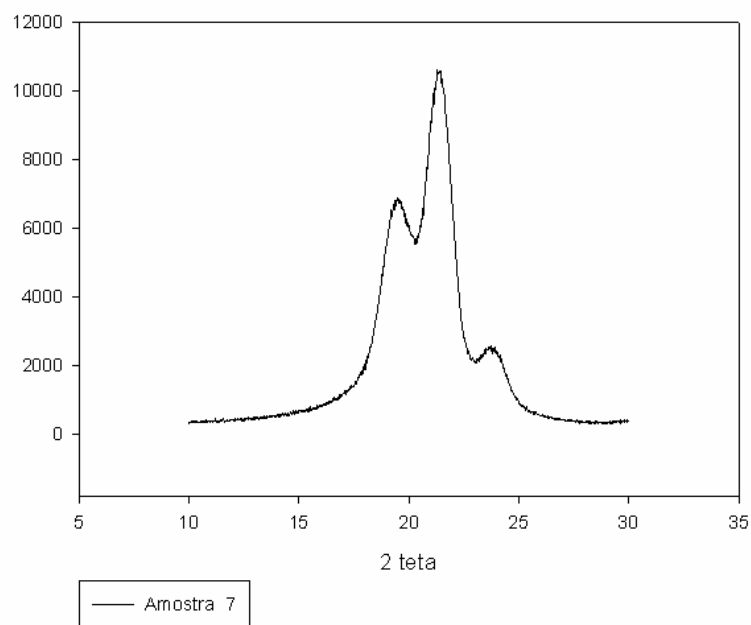


Figura 5.30: Difratoograma de raios-x para a amostra 7 (8h/3%/250rpm) processada no moinho Attritor.

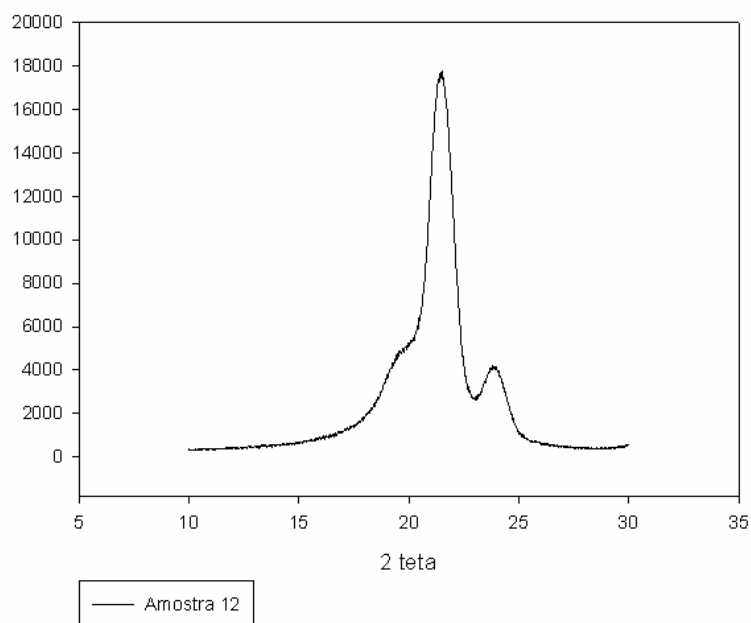


Figura 5.31: Difratoograma de raios-x para a amostra 12 (8h/1%) processada no moinho Spex.

Na Figura 5.29, Figura 5.30 e Figura 5.31 são apresentados os difratogramas das amostras 1, 7 e 12, respectivamente. É possível observar que para a amostra 1 a transformação de fase ortorrômbica para monoclinica começa a

ocorrer devido ao processo de moagem. Comparando as figuras 5.29 e 5.30, nota-se que o pico em 19° fica evidente após a moagem e a intensidade dos outros dois picos referentes à fase ortorrômbica sofrem uma redução. Para a amostra 7, a quantidade de fase monoclinica atinge o seu máximo, onde o pico em 19° é muito mais intenso às custas da redução da intensidade dos outros dois picos. Já para a amostra 12, que foi processada no moinho Spex (figura 5.31), a intensidade do pico referente à fase monoclinica é muito menos intensa do que nas outras duas amostras, as quais foram processadas no moinho Attritor. Isso está relacionado ao fato da fase monoclinica ser uma fase metaestável, e que a temperaturas acima de 70°C retorna para a fase ortorrômbica ¹. A explicação está relacionada à característica do moinho Spex de promover um maior aquecimento durante a moagem pelo fato de ser mais energético e também por não apresentar sistema de resfriamento como o Attritor. Assim, devido às mais temperaturas de moagem, no moinho Attritor não ocorre a reversão da fase monoclinica para a ortorrômbica.

Para o cálculo da quantidade de cada fase existente na porção cristalina do PEUAMM foi utilizada a deconvolução dos picos. Por meio da entalpia de fusão das amostras obtidas no primeiro ciclo de aquecimento no DSC, foi possível estimar a quantidade de polímero que estava na forma amorfa em cada amostra de PEUAMM moído. Assim, foi possível estimar o halo amorfo nos difratogramas de raios-x e a quantidade de cada fase cristalina presente. Na Figura 5.32 é mostrado como exemplo a deconvolução do difratograma da amostra 4. O pico mais largo observado na deconvolução é atribuído à fase amorfa do polímero, o qual teve sua área estimada através do DSC. Os outros 3 picos são ajustados de forma a explicar as respectivas contribuições das fases monoclinica e ortorrômbica para o difratograma final.

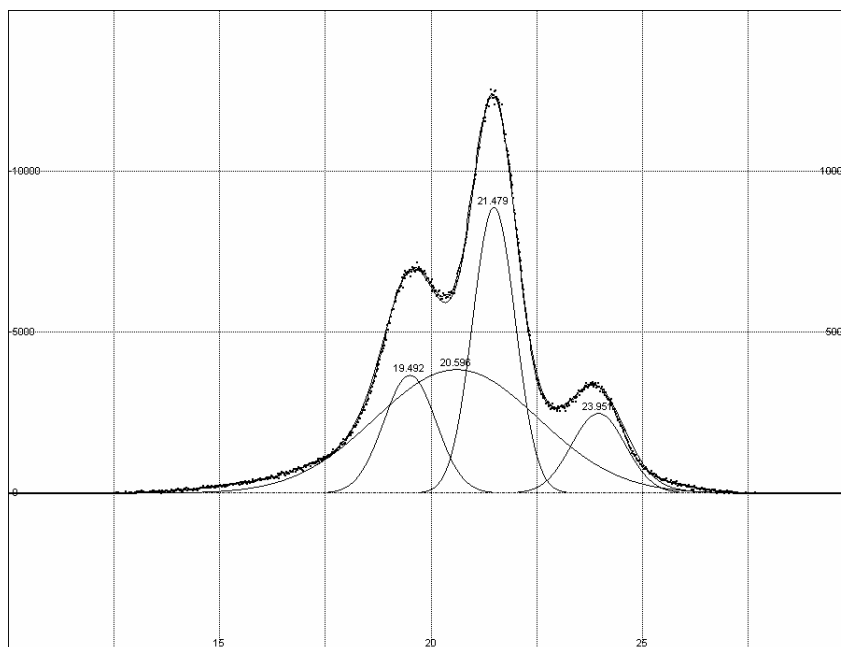


Figura 5.32: Exemplo de deconvolução dos picos obtidos pelo DRX.

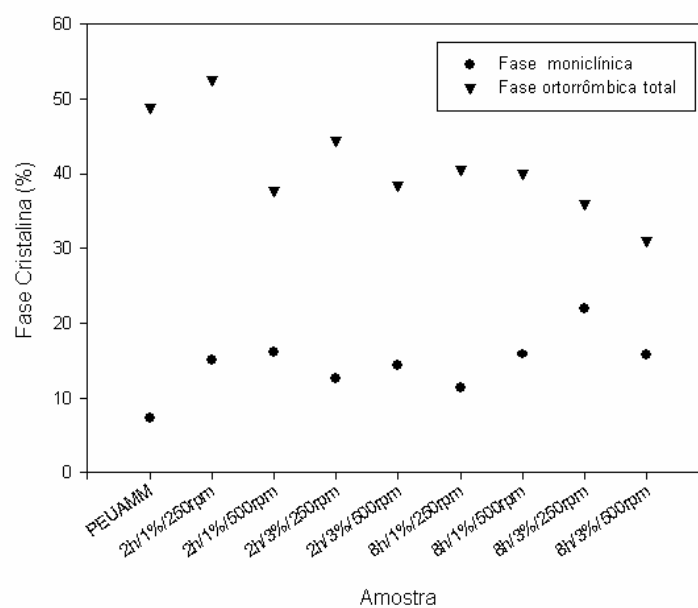


Figura 5.33: Intensidades das fases monoclínica e ortorrômbica total (soma dos dois picos), observadas nas amostras processadas no moinho Attritor.

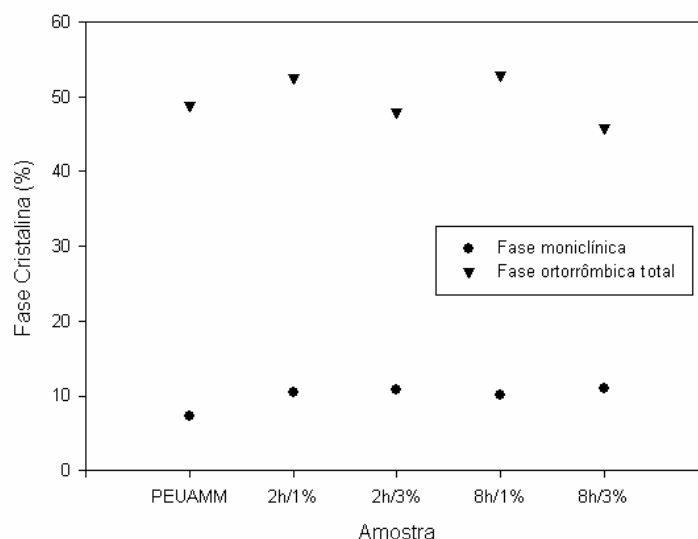


Figura 5.34: Intensidades das fases monoclinica e ortorrômbica total (soma dos dois picos), observadas nas amostras processadas no moinho Spex.

Na Figura 5.33 e na Figura 5.34 são mostradas as intensidades das fases monoclinica e ortorrômbica total identificadas nas amostras processadas nos moinhos Attritor e Spex, respectivamente. Para o moinho Attritor, em todas as condições de processamento foi obtido maiores concentrações da fase monoclinica, com destaque na amostra 7. Para as amostras processadas no moinho Spex, a intensidade da fase monoclinica observada não teve muita diferença do total de fase monoclinica observada para o PEUAMM sem processamento por moagem de alta energia. Conforme dito anteriormente, esse comportamento é devido à instabilidade da fase monoclinica com o aumento da temperatura. Pelo fato do moinho Spex ser mais energético e não contar com um sistema de resfriamento, acredita-se que as temperaturas alcançadas durante a moagem excedam a temperatura na qual a fase monoclinica é estável, fazendo com que ela retorne à fase ortorrômbica. A presença de quantidade significativa da fase monoclinica no pó moído no moinho Attritor é indicativo de que a temperatura da massa polimérica não excedeu a faixa de reversão monoclinica-ortorrômbica.

Nenhuma correlação de teor da fase monoclinica em função de alguma variável específica de processamento foi observada. Apenas a influência do tipo de moinho empregado no processamento das amostras se mostrou influente no teor da fase monoclinica.

5.2.5 Densidade Aparente

A caracterização da densidade aparente foi realizada nas amostras moídas para verificar como ficou a acomodação das partículas após a mudança morfológica provocada pela moagem de alta energia, conforme mostrada pela microscopia eletrônica. A Figura 5.35 apresenta os resultados das densidades aparentes determinadas:

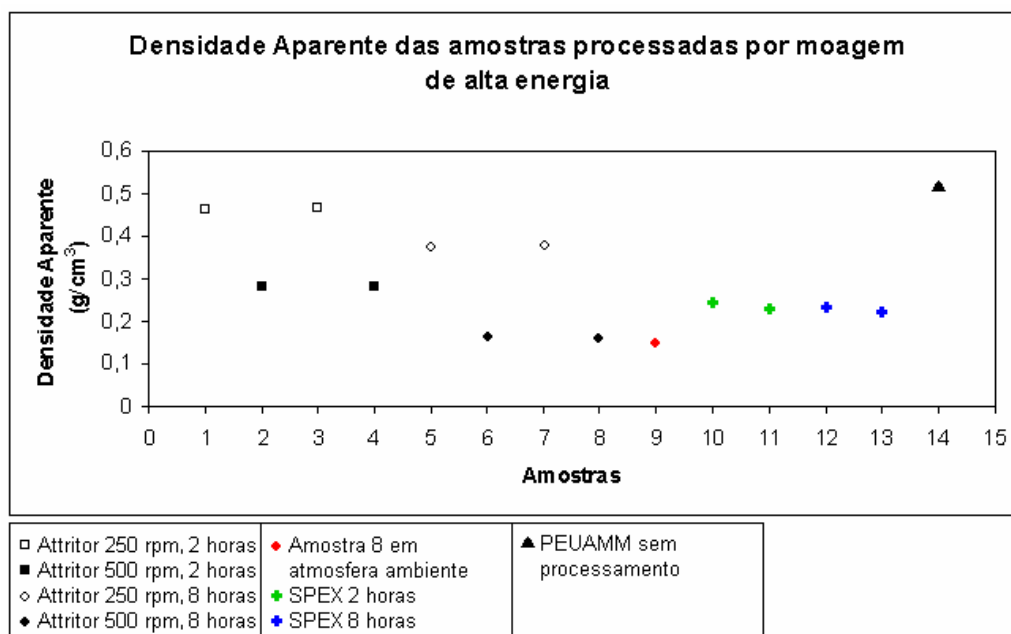


Figura 5.35: Dados de densidade aparente determinados para as amostras processadas nos moinhos Attritor e Spex (amostra 14 corresponde ao PEUAMM não moído).

O comportamento da densidade aparente apresenta padrão bem definido. Nas amostras 1 e 3, onde foram processadas à 2150 RPM por 2 horas, a densidade aparente não sofreu muita alteração comparada ao PEUAMM não moído. Quando o tempo de moagem é aumentado para 8 horas, que é o caso das amostras 5 e 7, a densidade aparente sofre uma redução significativa. Quando o tempo de moagem é mantido em 2 horas e a rotação é aumentada para 500 RPM, caso das amostras 2 e 4, a redução na densidade aparente é mais pronunciada. Finalmente, quando o tempo de moagem e a rotação são aumentados, para 8 horas e 500 RPM (amostras 6 e 8), tem-se a menor densidade aparente registrada. Para as amostras processadas no moinho Spex, houve alteração da densidade aparente mas ela não é influenciada pelo tempo de moagem. A concentração de peróxido não revelou influência na densidade aparente. Para a amostra 9, não houve alteração da

densidade aparente quando comparada com a mostra 8, evidenciando que a presença de uma atmosfera inerte não interferiu na densidade.

Relacionando os dados de densidade aparente com as morfologias observadas pela microscopia eletrônica, pode-se concluir que a transformação das partículas em “flakes” dificulta o empacotamento das partículas do pó, diminuindo assim a densidade aparente do material.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

- A moagem de alta energia tanto no moinho Attritor quanto no Spex pode ser considerada como moagem reativa, pois o PEUAMM foi funcionalizado com sucesso pelo anidrido maleico em ambos os moinhos.
- Portanto, sendo o PEUAMM um polímero inviável de ser funcionalizado via extrusão reativa, a moagem de alta energia apresenta grande potencial como rota comercial de funcionalização, tendo em vista que moinhos Attritor são fabricados em escala industrial.
- A funcionalização do PEUAMM foi obtida mesmo com a utilização do anidrido maleico, que se destaca por ser um composto de alta estabilidade.
- Para o moinho Attritor, as variáveis mais influentes no processo de funcionalização foram o tempo de moagem e a rotação do moinho, ocorrendo aumento de quantidade de anidrido maleico enxertado com o aumento em ambas as variáveis.
- Para o moinho Spex a variável mais importante foi o tempo de moagem. A funcionalização do PEUAMM foi obtida com maior intensidade nas amostras processadas no moinho Spex pelo tempo de 8 horas.
- Comparando os moinhos, o processo de funcionalização ocorreu em maior quantidade no Spex, provavelmente por ser mais energético que o Attritor.
- Quanto à morfologia do PEUAMM, a moagem de alta energia causou a transformação das partículas do pó, que eram aproximadamente esféricas, para formato de “flakes”. No Attritor, as variáveis que mais influenciaram tal transformação foram o tempo de moagem e a rotação do moinho.
- Para o moinho Spex, o tempo se mostrou influente na geometria das partículas. Comparando-se os dois moinhos, o Spex causou a maior transformação do formato das partículas, sendo coerente com o fato de ser mais energético que o Attritor.
- Através do DSC foi possível constatar que mesmo após as moagens as características de fusão do pó de reator do PEUAMM são mantidas, sendo a

temperatura e entalpia de fusão do primeiro aquecimento maiores que no segundo, fato este associado à presença de cristais nascentes de reator.

- A entalpia de cristalização permaneceu constante entre os dois ciclos térmicos no DSC. A temperatura de cristalização apresentou uma queda do primeiro para o segundo ciclo.
- A rotação, o tempo e a quantidade de peróxido no processo de moagem de alta energia não apresentaram influência estatisticamente significativa nas entalpias e nas temperaturas de fusão e cristalização do PEUAMM funcionalizado com anidrido maleico.
- Entretanto, diferenças significativas nestas propriedades foram observadas quando se compara amostras moídas em relação ao PEUAMM não moído.
- No Attritor observou-se que o processo de moagem induziu a transformação ortorrômbica-monoclínica, mas as condições de moagem não afetaram de forma significativa o teor de fase monoclínica.
- No moinho Spex o processo de moagem não levou a um aumento no teor de fase monoclínica, provavelmente pelo fato da temperatura no processo ter excedido a faixa onde ocorre reversão monoclínica-ortorrômbica, que é em torno de 70 C.
- Com exceção da condição menos agressiva de 2 horas e 250 rpm, a densidade aparente dos pós moídos no Attritor se mostrou significativamente inferior à do PEUAMM não moído.
- No Attritor, o tempo de moagem e a rotação do moinho influenciaram a densidade aparente. Para o moinho Spex, a densidade aparente também sofreu grande redução em relação ao PEUAMM não moído, mas se mostrou independente do tempo de moagem.

7 REFERÊNCIAS

- 1 Peacock, A. J. **Handbook of polyethylene: structure, properties and applications**. Marcel Dekker: New York, 2000. 534 p.
- 2 Billmeyer, F. W.; **Textbook of Polymer Science**. ed. 1, Wiley-interscience, New York, 1984. 357 p.
- 3 Tavares, A. C, **Estudo do Envelhecimento Acelerado nas propriedades Mecânicas Superficiais do Polietileno**. Curitiba, Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná, 2003.
- 4 Joo, Y.L. et al. Characterization of ultra high molecular weight polyethylenelene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR. **Polymer**, v. 41, p. 1355-1368, 2000.
- 5 Website Braskem, disponível em:
<<http://www.braskem.com.br/utec/pt/comparativo.asp>>. Acesso em: 16 fev. 2009.
- 6 Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Santa Maria, L. C. de. **Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v.13, n.1, p 1-13, jan./mar. 2003.
- 7 Dangsheng, X. Friction and wear properties of UHMWPE composites reinforced with carbon fiber. **Materials Letters**, v. 59, p. 175-179, 2005.
- 8 Pradhan, S. K.; Dwarakadasa, E.S.; Reucroft P. J. Processing and characterization of coconut shell powder filled UHMWPE. **Materials Science and Engineering**, v. 367, p. 57-62, 2004.
- 9 Liu, C.Z. et al. Statistical wear analysis of PA-6/UHMWPE alloy, UHMWPE and PA-6. **Wear**, v. 249, p. 31-36, 2001.
- 10 Rudnik, E.; Dobkowski, Z. Thermal degradation of UHMWPE. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 471-475, 1997.
- 11 Oral, E.; Malhi, A.S.; Muratoglu, O.K. Mechanisms of decrease in fatigue crack propagation resistance in irradiated and melted UHMWPE. **Biomaterials**, v. 27, p. 917-925, 2006.
- 12 Sobieraj, M.C.; Rimnac, C.M. Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics, morphology, and clinical behavior. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**. (article in press). Disponível em: www.elsevier.com/locate/jmbbm.
- 13 Hendra, P. J.; Taylor, M. A.; Willis, H. A. Plastic deformation in linear polyethylene. **Polymer**, v.26, p. 1501-1506, 1985.

-
- 14 Wittmann, J. C.; Lotz, B. Epitaxial crystallization of monoclinic and orthorhombic polyethylene phases. **Polymer**, v. 30, p. 27-34, 1989.
- 15 Zhou, J.; Yan, F. Effect of Polyethylene-*graft*-Maleic Anhydride as a Compatibilizer on the Mechanical and Tribological Behaviors of Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene/Cooper Composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v.93, p. 948-955, 2004.
- 16 Fang, L.; Leng, Y.; Gao, P. Processing of hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3471-3478, 2005.
- 17 Chen, Z. et al. Effect of the Graft Yield of Maleic Anhydride on the Rheological Behaviors, Mechanical Properties, Thermal Properties, and Free Volumes of Maleic Anhydride Grafted High-Density Polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, p. 985-992, 2007.
- 18 Boscoletto, A. B. et al. An investigation on rheological and impact behaviour of high density and ultra high molecular weight polyethylene mixtures. **European Polymer Journal**, v. 33, p. 97-105, 1997.
- 19 Kaloshkin, S.D. et al. Multi-scaled polymer-based composite materials synthesized by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 483, p. 195-199, 2009.
- 20 Turell, M. B.; Bellare, A. A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene. **Biomaterials**, v. 25, p. 3389-3398, 2004.
- 21 Zuo, J. -D. et al. Preparation of HDPE/UHMWPE/MMWPE blends by two-step processing way and properties of blown films. **Polymer Bulletin**, v. 58, p. 711-722, 2007.
- 22 Qiu, W.; Hirotsu, T. A New Method to Prepare Maleic Anhydride Grafted Poly(propylene). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.206, p. 2470-2482, 2005.
- 23 SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. **Progress in Materials Science**, v.46, p. 1-184, 2001.
- 24 Suryanarayana, C.; Russellb, K.; Li, C.-G. Synthesis of intermetallics by mechanical alloying. **Materials Science and Engineering**, v. 192/193 p. 612-623, 1995.
- 25 Weeber, A. W. Bakker, H. Amorphization by ball milling. A review. **Physica B**, v.153, p. 93-135, 1988.
- 26 Smith, A. P. et al. Anomalous Phase Inversion in Polymer Blends Prepared by Cryogenic Mechanical Alloying. **Macromolecules**, v. 34, p. 1536-1538, 2001.

27 Qiu, W.; Endo, T.; Hirotsu, T. A novel technique for preparing of maleic anhydride grafted polyolefins. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1979-1984, 2005.

28 Cavalieri, F.; Padella, F.; Bourbonneux, S. High-energy mechanical alloying of thermoplastics polymers in carbon dioxide. **Polymer**, v.43, p. 1155-1161, 2002.

29 Stranz, M.; Koster, U. Structural changes during cryogenic mechanical milling of iPP/SPS blends. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5275-5277, 2004.

30 Mendes, L. B. **Processamento do PEUAPM por moagem de alta energia**, 2008, 68 p. Qualificação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, Ponta Grossa.

31 Castricum, H. L. et al. A study of milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene. Materials Science Forum, v. 235-238, p. 211-216, 1997.

32 Gabriel, M. C. et al. Modificação estrutural do polietileno de ultra-alta massa molecular promovida por moagem de alta energia. **Anais do 18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, nº 411-12, p. 11, 2008.

33 Kalteh, H.G. et al. Radiation-induced graft copolymerization of MMA monomer onto UHMWPE: Adhesion improvement. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 108 n. 2 p. 1086-1092, 2008.

34 Oosteroma, R. et al. Adhesion performance of UHMWPE after different surface modification techniques. **Medical Engineering & Physics**, v. 28, p. 323-330, 2006.

35 Heinen, W. et al. ¹³C NMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene, Polypropene, and Ethene-Propene Copolymers. **Macromolecules**, v. 29, p. 1151-1157, 1996.

36 Bettini, S. H. P. **Funcionalização de polipropileno com anidrido maleico por processamento reativo**. 1997, 169p. Tese (Doutorado em engenharia e ciência dos materiais) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Paulo. 1997.

37 Gaylord, N. G.; Mehta, M.; Mehta, R. J. Degradation and Cross-linking of Ethylene-Propylene copolymer Rubber On Reaction With Maleic-Anhydride and or Peroxides. **Appl. Polym. Sci.** v. 33, p. 2549, 1987.

38 Song, Y.; Liu, C. Waste-Reducing Preparation of PE-g-MAH and PE-g-DBM via Solid Phase Grafting Reaction and Their Application as Compatibilizers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 101, p. 3781-3790, 2006.

39 Carvalho, B. M. **Estudo de cinética de cristalização aplicados à modelagem e simulação do processo de solidificação de PP**. 1998, 262 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Paulo. 1998.

40 Qiu, W.; Hirotsu, T. A New Method to Prepare Maleic Anhydride Grafted Poly(propylene). **Macromolecular Chemistry and Physics**, v.206, p. 2470-2482, 2005.

41 Wang, Q.; Liu, C.; Chen, Z. Pan-Milling Preparation of Polypropylene-graft-Maleic Anhydride and Its Compatibilizing Effect on Polyamide 6/Polypropylene Blend. **Polymer Journal**, v. 33, n. 7, p. 522-527, 2001.

42 Yao ZH. Et al. Morphology, thermal behavior, and mechanical properties of PA6/UHMWPE blends with HDPE-g-MAH as a compatibilizing agent. **Journal of Applied Polymer Science**, v.35, n. 2, p. 232-238, 2000.

43 Lin, S. P.; et al. Composites of UHMWPE fiber reinforced PU/epoxy grafted interpenetrating polymer networks. **European Polymer Journal**, v. 43, p. 996-1008, 2007.

44 Sclavons, M. Carlier, V. Igras. R. Anhydride Chain Ends Functionalization of Poly(Ethylene Terephthalate). **Polymer Engineering and Science**, v. 39, p. 789-803, 1999.

45 Silverstein, R. M. **identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. Quinta edição: Rio de Janeiro, RJ: Editora Guanabara Koogan S.A. 1994. 387 p.

46 Rideal GR, Padget JC. The Thermal-mechanical degradation of high density polyethylene. **J Polym Sci Symp**, v 57, p 1-15, 1976.

47 Buchaman, F. J. et al. The influence of gamma irradiation and aging on degradation mechanisms of ultra high molecular weight polyethylene. **Journal of Material Science**, v. 12, p. 29-37, 2001.

48 Orsioli, D. A. **Estudo da relação entre os parâmetros do processo de Injeção em alta pressão de espuma rígida de poliuretano na indústria de refrigeração**. 2005. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade do Estado de Santa Catarina, UDESC, Joinville.

49 Nachtigall, S. M. B. Baumhardt Neto, R. Mauler, R. S. A Factorial Design Applied to Polypropylene Functionalization With Maleic Anhydride. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, p. 630-637. 1999.

50 Barros Neto, B. de. **Como Fazer Experimento: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 2ª Edição. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2003. 401 p.

51 UTEC: Polietileno de ultra alto peso molecular. Braskem. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/pdf_catalogos/UTEC.pdf>. Acesso em 20 fev. 2010.

52 O atrito por deslizamento. Disponível em:
<<http://www.fisica.ufs.br/CorpoDocente/egsantana/dinamica/rozamiento/general/rozamiento.htm>>. Acesso em 20 fev. 2010.

53 Website Merck. Disponível em: <http://www.merck-chemicals.com.br/anidrido-maleico/MDA_CHEM-800408/p_uuid>. Acesso em 27 jan. 2010.

54 BPO; benzoyl peroxide. Disponível em :
<<http://www.chemyq.com/En/xz/xz1/1484couxr.htm>>. Acesso em 05 abr. 2010.

55 Classic Kit: Soxhlet extractor. Disponível em:
<<http://www.rsc.org/chemistryworld/Issues/2007/September/ClassicKitSoxhletExtractor.asp>>. Acesso em 21 fev. 2010.

56 Hirotsu, T. et al. Microstructure of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene by High-Resolution Solution-State NMR and FTIR Spectroscopy. **Macromolecule**, v. 36, p. 4709-4718, 2003.