



Polímeros: Ciéncia e Tecnologia

ISSN: 0104-1428

abpol@abpol.org.br

Associação Brasileira de Polímeros

Brasil

Bittencourt, Bernadete A.; Ellwanger, Manoela V.; Nascimento, Walber A. do; Belchior, Luiz F.; Araújo, Edcleide M.; Melo, Tomás J. A.

Moldagem por Compressão a Frio do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular. Parte 1: Influênciia do Tamanho, Distribuição e Morfologia da Partícula na Densidade a Verde

Polímeros: Ciéncia e Tecnologia, vol. 19, núm. 3, 2009, pp. 1-7

Associação Brasileira de Polímeros

São Paulo, Brasil

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=47012037009>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal  
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

# Moldagem por Compressão a Frio do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular. Parte 1: Influência do Tamanho, Distribuição e Morfologia da Partícula na Densidade a Verde

Bernadete A. Bittencourt, Manoela V. Ellwanger  
Braskem S/A, Salvador/BA

Walber A. do Nascimento  
Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG

Luiz F. Belchior  
Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar

Edcleide M. Araújo, Tomás J. A. Melo  
Departamento de Engenharia de Materiais, UFCG

**Resumo:** Neste trabalho foram investigadas as características de amostras de pó de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), tais como porosidade, morfologia, tamanho médio e distribuição de partícula, que são importantes na moldagem por compressão a frio. Também foi avaliada a influência dessas características na densidade a verde de pré-formas. As amostras dos pós foram caracterizadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise granulométrica, absorção de óleo, área superficial, porosimetria de mercúrio, fluides do pó, densidade de compactação, densidade aparente e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através das técnicas de caracterização estudadas ficou evidenciado que as características da partícula citadas anteriormente, assim como o parâmetro de densificação (DP), que é função direta da porosidade interparticular, favorecem a densidade a verde relativa (DVR) e consequentemente a tensão de resistência à flexão (TRF).

**Palavras-chave:** PEUAPM, caracterização, compressão a frio, densidade a verde.

## Cold Compression Molding of Ultra High Molecular Weight Polyethylene. Part 1: Influence of the Size, Distribution and Morphology of Particles on the Green Density

**Abstract:** In this paper an investigation was made of the characteristics of Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) powder samples, including porosity, particles average size, size distribution and morphology, which are important in cold compression molding. The influence of these characteristics on the green density of molded pre-shapes was also investigated. The UHMWPE powder samples were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC), granulometric analysis, oil absorption, surface area, mercury porosity, density compaction, apparent density and Scanning Electron Microscopy (SEM). The characterization techniques used demonstrate that the UHMWPE particles characteristics cited above as well as the densification parameter (DP), which is a direct function of the interparticles porosity, affect the relative green density (RGD) and hence, the flexural tensile strength (FTS).

**Keywords:** UHMWPE, characterization, cold compression, green density.

## Introdução

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero sintético composto de cadeias parafínicas, lineares ou ramificadas, cuja massa molar média é igual ou superior a  $2,5 \times 10^6$  g.mol<sup>-1</sup><sup>[1]</sup>. Devido às suas longas cadeias, até 10 vezes maiores do que o polietileno de alta densidade (PEAD), e por conseguinte, sua elevada massa molar, apresenta propriedades únicas, como altíssima resistência à

abrasão e ao impacto, e baixo coeficiente de fricção, podendo ser considerado um plástico de engenharia. Os métodos de processamento por fusão, tais como a moldagem por injeção ou extrusão convencional não podem ser usados para este polímero devido à sua alta viscosidade no estado fundido nas temperaturas de processamento<sup>[2]</sup>. Como resultado, o PEUAPM só pode ser processado por técnicas de processamento de pó, que geralmente envolvem a compactação a frio dos pós poliméricos seguidos por sinterização das pré-

**Autor para correspondência:** Tomás J. A. de Melo, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande - UFCG, R. Aprigio Veloso 882, Caixa Postal 10034, CEP: 58109-970, Campina Grande, PB, Brasil. E-mail: tomas@dema.ufcg.edu.br

formas em temperaturas elevadas<sup>[2-4]</sup>. O interesse no processo de compressão a frio do PEUAPM se deve principalmente à possibilidade de obtenção de peças com geometria complexa. Segundo Halldin & Kamel<sup>[3]</sup>, a etapa de compactação a frio do polímero é de extrema importância. O material moldado deve possuir uma boa resistência da pré-forma e estabilidade dimensional, pois durante o seu transporte para a prensa de aquecimento, a peça não deve perder a forma original, por ruptura ou desmanche. Assim, o entendimento dessa etapa de prensagem e do processo de compactação do pó é de fundamental importância para se obter pré-formas que satisfaçam adequadamente as características desejadas de desempenho. Dessa forma, faz-se necessário o conhecimento detalhado sobre o efeito dos parâmetros de prensagem (pressão, tempo e temperatura) e características do pó polimérico (morfologia, tamanho e distribuição de partícula). Halldin & Kamel<sup>[3]</sup> verificaram que a densificação máxima dos corpos de prova de PEUAPM moldados por compressão a frio ocorre em pressões próximas a 100 MPa. A resistência do material aumenta significativamente com o aumento da densificação, atingindo um valor constante no platô de compactação. A compressibilidade observada no platô de compactação, ou seja, quando a DVR não varia com a pressão de compactação, também pode ser definida em função da densidade à verde relativa e o parâmetro de densificação. A densidade a verde relativa é definida como sendo:

$$DVR = \frac{DV}{Dt} \quad (1)$$

onde: DVR - densidade a verde relativa; Dt - densidade teórica.

DV - densidade a verde. A densidade a verde é a razão entre a massa e o volume da pré-forma após o processo de compactação do pó. Ela dá uma idéia do grau de compactação que um determinado tipo de pó, em condições pré-estabelecidas, pode apresentar.

A compressibilidade também pode ser representada como a eficiência da compactação em função da pressão, denominado de parâmetro de densificação. O parâmetro de densificação (DP) é definido como:

$$DP = \frac{DV - Dap}{Dt - Dap} \quad (2)$$

onde: PD - parâmetro de densificação; Dap - densidade aparente; Dt - densidade teórica.

O uso do DP elimina as diferenças da densidade aparente, que é função das características do pó (tamanho médio, distribuição de tamanho de partícula e aspectos morfológicos). Krishnamurthy & Kamel<sup>[5]</sup> deduziram a Equação (3) que relaciona o parâmetro de densificação à tensão de resistência à flexão.

$$TRF = c \cdot e^{(K \cdot DP)} \quad (3)$$

onde: TRF - tensão de resistência a flexão; c e K são constantes.

Para as constantes "c" e "K" os valores encontrados para o PEUAPM foram de: 0,0115 e 7,05 respectivamente<sup>[5]</sup>. Krishnamurthy & Kamel<sup>[5]</sup> deduziram ainda que quando os resultados de TRF são representados como uma função do DP, a TRF é determinada unicamente pela densificação fracional, ou seja, pela fração compactada do pó. Halldin & Kamel<sup>[3]</sup> ainda citam que a Equação (3) é utilizada, pelo menos, para pós com partículas irregulares. Outra maneira para se promover a densificação do pó é através do aumento da temperatura durante a compactação. Essa técnica foi estudada por Thomas et al.<sup>[6]</sup> para o PEUAPM usando temperaturas de 65 a 125 °C. Seus estudos envolveram a variação de pressão e da taxa de aplicação de pressão. Os resultados mostraram que a temperatura foi o parâmetro que mais influenciou na DV e TRF da pré-forma, o que é justificado pelo aumento significativo na deformação da partícula no estado sólido, conduzindo a uma melhor densificação e consequentemente maior valor de resistência a verde. Estudos encontrados a respeito da compactação a frio do PEUAPM datam da década de 1980. Como nos últimos tempos foram sintetizados polímeros com maior massa molar, não se dispõe de informações sobre o quanto isso afetou a morfologia da partícula e, consequentemente, na densidade a verde de peças obtidas com pós de PEUAPM. A principal motivação para o presente trabalho foi avaliar e definir as características das partículas de PEUAPM que influenciam na densidade a verde de pré-formas de PEUAPM.

## Experimental

### Materiais

Foram utilizadas quatro amostras de PEUAPM de dois fornecedores. As amostras A, A1 e B, foram fabricadas pela *Braskem S/A* e a amostra C fabricada pela *Basell Polyolefins*.

### Métodos

#### Determinação da massa molar viscosimétrica – ASTM D 4020

O teste consistiu em dissolver o pó de PEUAPM em decahidro-naftaleno (0,01 g/50 mL) a 150 °C por uma hora, sob agitação. A solução obtida foi analisada em um viscosímetro Ubbelohde de capacidade de 15 a 20 mL e diâmetro interno 0,63 mm, mantido em um banho de silicone da marca Schoot, modelo AVS-361 a 135,0 ± 0,1°C. A viscosidade intrínseca ( $\eta$ ) foi medida usando software *Winvisco*, da Schoot. A massa molar viscosimétrica média foi então calculada a partir da equação de Mark-Houwink, mostrada a seguir:

$$[\eta] = K \times M^{\bar{v}} \quad (4)$$

onde:  $[\eta]$  - viscosidade intrínseca; K e  $a$  - são constantes que dependem da temperatura, do tipo de polímero o do solvente utilizado. O valor de "K" e "a" usado no cálculo foi  $6,77 \times 10^{-4}$  e  $0,67^{[7]}$ , respectivamente.  $\overline{M_v}$  - massa molar viscosimétrica média.

#### **Analise térmica por calorimetria diferencial de varredura (DSC) – ASTM D 3418-03**

As amostras em pó, contendo cada uma de  $(5,00 \pm 0,01)$  mg, foram pesadas em panela de alumínio que foi hermeticamente fechada e colocada no compartimento do equipamento de DSC, modelo 2910, TA Instruments, com um acessório de refrigeração (RCS) acoplado. Os ensaios foram conduzidos em atmosfera de nitrogênio, em uma vazão de  $80 \text{ mL/min}$ . Na primeira corrida, com intuito de eliminar a história térmica dos materiais, as amostras foram aquecidas de  $30$  à  $180^\circ\text{C}$  em uma taxa de  $10^\circ\text{C/min}$ , e mantidas em uma isotermia por 5 minutos para garantir a completa fusão do material. Determinou-se a temperatura de fusão ( $T_m_1$ ) e o grau de cristalinidade ( $X_{C_1}$ ) de cada amostra. As amostras foram então resfriadas até  $30^\circ\text{C}$ , a uma taxa de  $10^\circ\text{C/min}$ , determinando-se assim a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e submetidas a uma segunda corrida de aquecimento a uma taxa de  $10^\circ\text{C/min}$  obtendo-se a temperatura de fusão ( $T_m_2$ ). O valor de  $\Delta H$  (entalpia de fusão) foi obtido através das áreas dos picos de fusão em cada corrida. O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi calculado pela razão entre o valor de  $\Delta H$  de cada amostra e a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, sendo adotado o valor de  $286,18 \text{ J.g}^{-1}$ , normalmente utilizado para polietileno<sup>[8]</sup>.

#### **Densidade teórica**

A densidade teórica foi calculada utilizando-se os valores de densidade estimadas para um polietileno completamente amorf (0,881 g/cm<sup>3</sup>) e completamente cristalino (0,996 g/cm<sup>3</sup>) à  $35^\circ\text{C}$  segundo a Equação (5) a seguir<sup>[9]</sup>.

$$X_c = \frac{\rho_c}{Dt} \times \left( \frac{Dt - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (5)$$

onde:  $X_c$  - grau de cristalinidade do material; Dt - densidade teórica;  $\rho_c$  - densidade para um polietileno completamente cristalino;  $\rho_a$  - densidade para um polietileno completamente amorf.

#### **Densidade aparente (Dap) - ASTM D 1895 - Método A**

Este método foi utilizado para medir a densidade aparente de PEUAPM na forma particulada (pó). Pode ser definida como sendo uma medida de massa por unidade de volume do material (considera o volume inter e intraparticular). Para determinação da Dap foi utilizado um *Kit* de densidade aparente composto de um cilindro de aço inox de  $(100,0 \pm 0,5 \text{ cm}^3)$  e um funil com capacidade de  $150 \text{ cm}^3$  e diâmetro inferior de  $(0,95 \pm 0,08)$  cm, sendo a distância entre o funil e o cilindro de 3,8 cm. O resultado obtido é determinado pela relação en-

tre a massa de material que preenche o cilindro e o volume deste (sem aplicação de pressão e/ou vibração).

#### **Densidade de empacotamento (DE) – ASTM B 527**

A DE é uma medida do empacotamento máximo que um conjunto de partículas pode atingir apenas pelo seu rearranjo, sem aplicação de pressão. O princípio da técnica é compactar uma massa fixa do material em uma proveta, por meio de vibração e/ou batimentos, e medir seu volume final. Nesse estudo foi usada uma proveta com capacidade de  $25 \text{ mL}$  com subdivisão de  $0,2 \text{ mL}$ . A agitação do pó foi realizada durante 20 minutos com 150 ciclos/min *Fluidez do pó* – *ASTM D1895-03 (A)*

Para a determinação da fluidez do pó foi utilizado o mesmo *Kit* de ensaio para a densidade aparente. O resultado obtido foi determinado pelo tempo (cronômetro digital com precisão de 0,01 segundos) em que 50 g do material fluíram do funil para o cilindro.

#### **Análise granulométrica – ASTM D1921**

Para determinação do tamanho das partículas das amostras foi utilizado um equipamento para análise granulométrica denominado ROT-TAP, modelo Coarse, composto de 7 peneiras, tampa e fundo. Para o ensaio foi utilizada amostra de massa de  $(50,0 \pm 0,1)$  g e peneiras de malhas 32, 42, 60, 80, 100, 150 e 200 mesh, que correspondem a aproximadamente 500, 355, 250, 180, 150, 106 e 75  $\mu\text{m}$ , respectivamente. A amostra foi submetida à agitação no equipamento por 10 minutos, sendo ao final cada peneira com resíduo do pó pesada, obtendo-se, então, o peso do pó retido por peneira. Com os dados obtidos foi possível determinar a curva acumulativa e tamanho médio de partícula em (D<sub>p50</sub>).

#### **Determinação da porosidade por absorção de óleo – ISO 4608 (adaptado pela Braskem)**

Esse método consiste em correlacionar a absorção de óleo com o volume de poros da resina após centrifugação fornecendo informações da estrutura porosa dos materiais. O princípio do método é colocar uma quantidade específica de óleo naftênico sobre a amostra de PEUAPM, onde a mistura é centrifugada sob condições padronizadas, sendo então determinada à quantidade de óleo absorvida pela mesma. O tempo de centrifugação foi de 60 minutos a 3000 rpm.

#### **Determinação da porosidade por intrusão de Mercúrio – ASTM D 2873**

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio fornece também informações sobre a estrutura porosa dos materiais. Para a maioria dos materiais o ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido é maior que  $90^\circ$  e por isso é necessário aplicar uma pressão para forçar o mercúrio a entrar nos poros. Em condições de equilíbrio, a força aplicada é igual à força devida à tensão superficial (que tende a manter o mercúrio fora do poro). Com o aumento da pressão, o mercúrio é intrudido em poros sucessivamente menores. Na prática, para cada valor de pressão, é registrado o volume de mercú-

rio intrudido. Obtém-se então a curva resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão (curva de intrusão). Neste trabalho foi determinado a variação do volume de mercúrio intrudido entre uma pressão de baixa de 386,1 kPa e uma pressão de alta de 34,5 MPa em uma amostra de pó do material. As pressões utilizadas foram estipuladas baseadas no método ASTM D 2873. O equipamento utilizado para a análise foi o AutoPore IV 9500 da Micrometrics.

#### **Medida de área superficial específica por adsorção gasosa – Método de B.E.T.**

O método de adsorção gasosa mede a quantidade de gás que é adsorvido pela superfície limpa do pó, quando se varia a pressão parcial de gás inerte sob amostra, mantida a temperatura de condensação do gás. Através desses dados, calcula-se a área superficial pela equação de Brunauer – Emmet –Teller (B.E.T.). As medidas foram realizadas em um aparelho ASAP Micrometrics 2020. A massa de amostra utilizada foi de aproximadamente 0,3 g, que foi colocada em um tubo porta-amostra e submetida à etapa de pré-tratamento para limpeza da superfície, através da aplicação de um vácuo de 10 µmHg durante 30 minutos. Em seguida, foi feito um tratamento térmico a 80 °C por 60 minutos sob fluxo de nitrogênio, para remoção de umidade e compostos voláteis do sólido. A amostra foi novamente pesada e submetida a uma segunda etapa de limpeza sob vácuo de 1 µmHg.

#### **Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As amostras dos pós e das pré-formas de PEUAPM metralizadas com platina foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30, usando uma diferença de potencial de 20 kV. As amostras na forma de pó (que foram espalhadas) e as na forma de barra (pré-formas) foram ambas “coladas” no porta amostra (*stub*) em um suporte de alumínio com superfície plana circular de 1,2 cm de diâmetro. Entre as amostras e o suporte, colocou-se um adesivo condutor de carbono para fixar a amostra.

#### **Moldagem das pré-formas**

A metodologia para gerar as pré-formas, parâmetros de moldagem (30 MPa, 25 °C e 30 segundos), bem como a geometria dos corpos de prova foi desenvolvida pela Braskem<sup>[10]</sup> e validada junto ao cliente que utiliza um tipo de PEUAPM específico.

#### **Ensaios de flexão**

Para a determinação da tensão de resistência à flexão (TRF) na barra obtida pelo método de compressão a frio, utilizou-se a máquina universal de ensaios mecânicos Instron modelo 5565, com célula de carga de 100 N. O método usado foi o de flexão com apoio em três pontos, sendo a distância entre os apoios de 102 mm e velocidade de deslocamento da travessa (0,5 mm/min) e a força máxima registrada no início da fratura. Foi utilizada uma média de cinco (5) corpos de prova. O procedimento “A” destina-se aos materiais que que-

bram com deformação relativamente pequena. A Equação (6) foi empregada pelo software para o cálculo da TRF.

$$\text{TRF} = \frac{3.F.L}{2.b.h^2} \quad (6)$$

onde: TRF- tensão de resistência à flexão; F - força aplicada; L - distância entre os apoios; b - largura; h - espessura.

#### **Densidade a verde das pré-formas**

O cálculo da densidade a verde foi determinado pela relação entre medida da massa e das dimensões dos corpos de prova, após 24 horas de obtenção das pré-formas. Para a medida das dimensões dos corpos de prova, foi usado um micrômetro digital, Quimex, modelo Triatlon, com precisão de 0,01 mm.

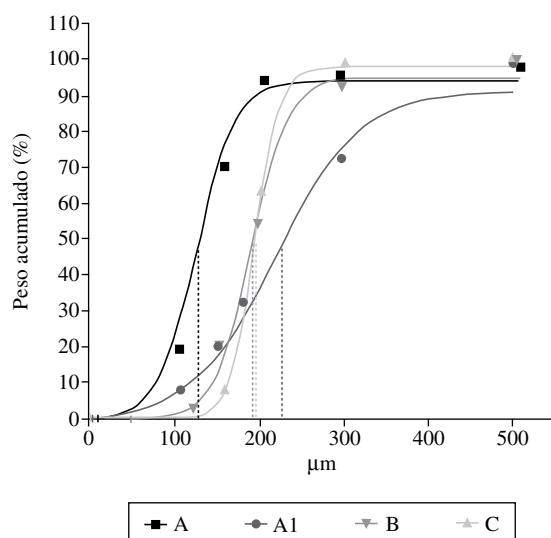
### **Resultados e Discussão**

A Tabela 1 apresenta os valores das propriedades físicas e térmicas dos materiais estudados. Os resultados da análise térmica mostram uma redução entre a primeira e a segunda fusão na curva de DSC, além de uma diminuição significativa na cristalinidade, de 20 a 30%. Segundo Joo et al.<sup>[11]</sup> e Xu et al.<sup>[12]</sup>, a diferença nas temperaturas de fusão destes polímeros pode ser atribuída à formação de cristais de cadeia estendida durante a polimerização. Como a cristalização ocorre dentro do reator, em uma solução muito diluída, o grau de entrelaçamento das cadeias é pequeno, não interferindo significativamente na cristalização. Quando a amostra sólida é fundida e posteriormente cristalizada, o grau de entrelaçamento das cadeias pode aumentar, diminuindo a mobilidade das cadeias e, consequentemente, dificultando a cristalização e o espessamento da lamela, dando origem a cristais menos perfeitos, o que resulta em temperaturas de fusão e cristalinidade menores.

Como as amostras analisadas apresentaram massa molar viscosimétrica média muito próxima, ficou prejudicada a análise de uma possível correlação com a cristalinidade e, consequentemente, com a densidade do material, como mostram os dados da segunda fusão. Observa-se que as amostras A1 e B possuem distribuição granulométrica mais larga, conforme mostra a Figura 1. Considerando as duas amostras (A1 e B), observa-se que a amostra A1 apresentou tamanho médio ( $DP_{50}$ ) de partícula maior do que a de B, portanto era de se esperar que a amostra B possuísse maior densidade aparente e, consequentemente, maior densidade de empacotamento, fato evidenciado pelos resultados da Tabela 1. Em virtude da amostra A possuir menor tamanho de partícula, era de se esperar a maior densidade aparente dentre as quatro amostras, porém partículas muito reduzidas podem aumentar o tempo para livre fluidez do pó. Quando se aumenta a área superficial, pela redução do tamanho de partícula, aumenta-se a área de contato entre elas acarretando numa redução do fluxo do pó, o que é evidenciado na Tabela 1. Segundo Halldin & Kamell<sup>[3]</sup>, a densidade aparente está associada ao

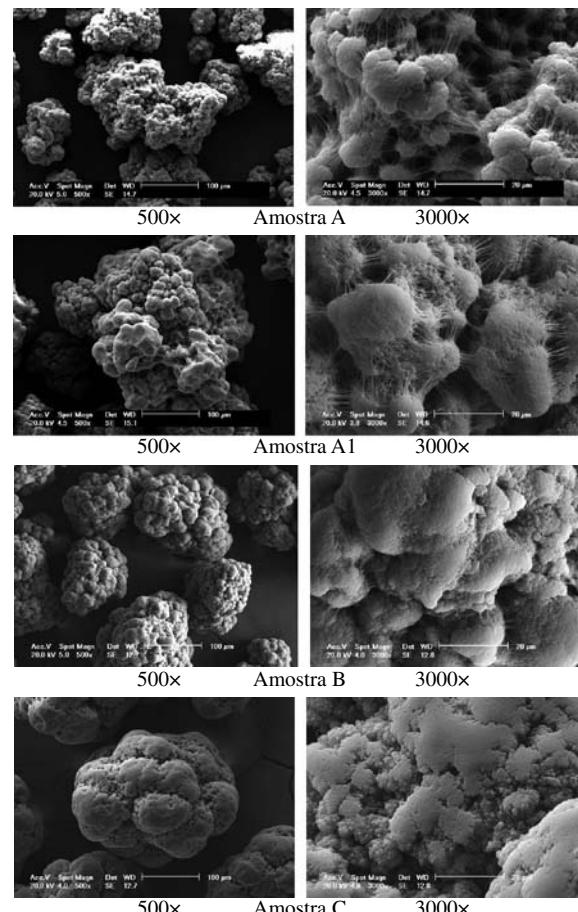
**Tabela 1.** Características das amostras em pó.

Amostra	$\overline{M}_v \times 10^6$ (g.mol <sup>-1</sup> )	D <sub>t</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	X <sub>c<sub>1</sub></sub> /X <sub>c<sub>2</sub></sub> (±1%)	$\Delta H_1/\Delta H_2$ (±14 J.g <sup>-1</sup> )	T <sub>m<sub>1</sub></sub> /T <sub>m<sub>2</sub></sub> (±1°C)	D <sub>P<sub>50</sub></sub> (±1,2 μm)	D <sub>aP</sub> (±0,006 g/cm <sup>3</sup> )	DE (±0,04 g/cm <sup>3</sup> )	Fluidez do pó (±0,2 seg/50 g)
A	8,40 ± 0,06	0,954	66/44	190/125	143/134	120	0,360	0,494	35
A1	7,40 ± 0,10	0,956	67/46	193/132	144/135	240	0,340	0,440	19
B	7,90 ± 0,02	0,950	63/43	179/124	142/134	190	0,420	0,533	17
C	7,40 ± 0,15	0,968	78/44	222/126	144/135	190	0,360	0,471	15

**Figura 1.** Distribuição granulométrica das amostras.

tamanho e distribuição de partícula, morfologia e fluidez do pó, de modo geral, partículas irregulares com larga distribuição e menor tamanho médio, conferem uma maior densidade aparente. Entretanto, se o tamanho for muito reduzido pode haver diminuição do empacotamento pela dificuldade de fluxo do pó, devido à presença de cargas eletrostáticas. Como a densidade de empacotamento é governada pela distribuição e tamanho de partícula, o efeito de fluidez não interfere nos resultados obtidos, sendo portanto, a amostra A semelhante à amostra A1. Em relação às amostras B e C, a amostra B apresentou maior densidade aparente e de empacotamento em decorrência da distribuição de partícula mais larga. De todas as amostras, a que apresentou melhor fluidez do pó foi a amostra C, fato que pode estar associado à sua superfície lisa, conforme observado nas micrografias apresentadas na Figura 2. A superfície lisa contribui para a redução do atrito entre as partículas, conferindo a esta amostra uma densidade de empacotamento ideal, mesmo considerando que de todas as amostras analisadas, esta é a que tem a distribuição mais estreita (Figura 1).

As micrografias obtidas de MEV estão apresentadas na Figura 2. Avaliando as quatro amostras, pode-se observar que a amostra C apresenta forma e tamanho de partícula mais homogêneo do que as demais. Nas quatro amostras analisadas, é evidente a presença de aglomerados (agregados) de partículas menores as quais estão agrupadas em sub-partículas. Segundo Wu et al.<sup>[13]</sup>, as partículas primárias (nascentes) apresentam formatos irregulares e superfície topográfica complexa, com muitas reentrâncias. Ainda segundo

**Figura 2.** MEV das amostras: A, A1, B e C com ampliação de 500× e 3000×.

esses autores, estas partículas são agregados de partículas ainda menores, de dimensões típicas de aproximadamente 1 μm. Na amostra C, não é verificado claramente a interface entre as partículas, apresentando a amostra uma superfície mais lisa. Já para o caso das amostras A, A1 e B, as partículas possuem tamanhos mais variados e superfície mais rugosa. Com aumentos maiores, observa-se que nas amostras A, A1 e B os nódulos estão conectados por fibras, sendo que a amostra B possui menor quantidade de fibras. Essas fibras não ocorrem na amostra C, que apresenta morfologia mais homogênea. Essa diferença observada na morfologia, tamanho e distribuição de partícula entre amostras A, A1 e B comparado com a amostra C pode estar associada entre as distintas condições de polimerização empregadas para a obtenção destes polímeros.

Para melhor relacionar a morfologia com a densidade da partícula, buscou-se fazer uma correlação com a porosidade intraparticular. A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de porosimetria e área superficial dos pós.

Maiores valores de porosidade indicam densidades de partícula menores. Pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, a amostra C, teria a menor densidade seguida da A1, A e B, respectivamente. Já pela técnica de absorção de óleo, a amostra A1 teria menor densidade seguida da C, A e B. As diferenças entre as duas técnicas podem estar associadas com o tipo de substância usada para verificar o grau de porosidade da partícula. Na porosimetria por intrusão de mercúrio utilizam-se taxas de pressão crescente, enquanto na porosimetria por absorção de óleo utiliza-se a centrifugação. Segundo Truss et al.<sup>[14]</sup>, partículas que apresentam morfologia fibrilar são menos densas. As amostras A e A1 apresentam maior quantidade de fibrilas e maior porosidade que a amostra B, que apresentou valor baixo de porosidade, mostrando ser uma partícula mais densa. Essa discussão também se aplica para a área superficial (BET) e absorção de óleo. Entretanto, a amostra A1 não seguiu o mesmo comportamento das demais amostras.

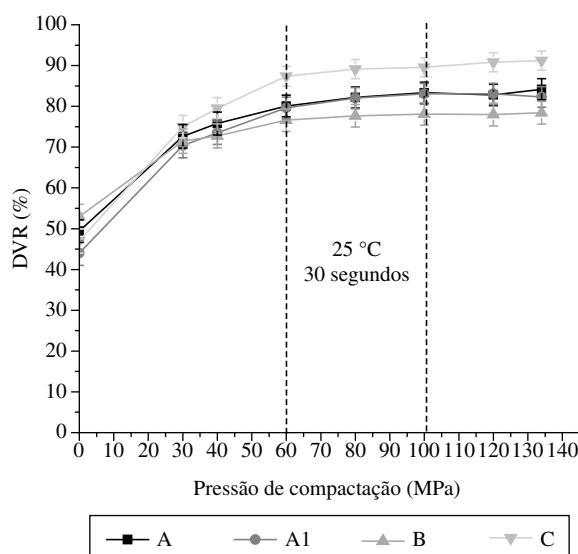
A variação da densidade a verde relativa (DVR) com a pressão de compactação é mostrada na Figura 3. A densidade a verde relativa é expressa como a razão da densidade a verde e a densidade teórica do material. Pode ser observado que a densidade a verde relativa inicialmente aumenta brus-

camente até pressões próximas a 60 MPa, seguida de um leve incremento até alcançar um platô, ou seja, uma constância nos valores de DVR a partir de 100 MPa. Valores semelhantes foram encontrados por Halldin & Kamel<sup>[3]</sup> para amostras de PEUAPM. Cada amostra apresentou níveis diferentes de compactação, estando significativamente abaixo das suas densidades teóricas. As amostras A e A1 apresentaram o mesmo comportamento de compactação chegando a 83% de sua densidade teórica. A amostra C foi a que apresentou maior valor chegando a 92% e a amostra B foi a que mostrou o valor de compactação menor, 78%. Segundo Halldin & Kamel<sup>[3]</sup>, a densidade do platô, que representa a DVR máxima obtida pelo processo de compactação, é determinada, entre outros fatores, pelas propriedades elásticas do material e da partícula, e, pela morfologia de partícula. A densidade do platô é visualizada quando a DVR apresenta um valor constante com o aumento da pressão de compactação. A capacidade de resistência à recuperação elástica ou expansão afetará o nível do platô. Truss et al.<sup>[14]</sup>, estudando materiais semelhantes, verificaram que essa capacidade está associada a densidade da partícula e que partículas com morfologia fibrilar compactam melhor por gerar partículas menos densas. A amostra B, por ter apresentado na micrografia um número reduzido de fibrilas, resulta em uma estrutura com maior densidade. Apesar da morfologia da amostra C não ter apresentado fibrilas, dentre as amostras estudadas, foi a que mostrou a melhor compactação, assim como maior intrusão de mercúrio (Tabela 2), indicando um maior número de vazios e, consequentemente, menor densidade.

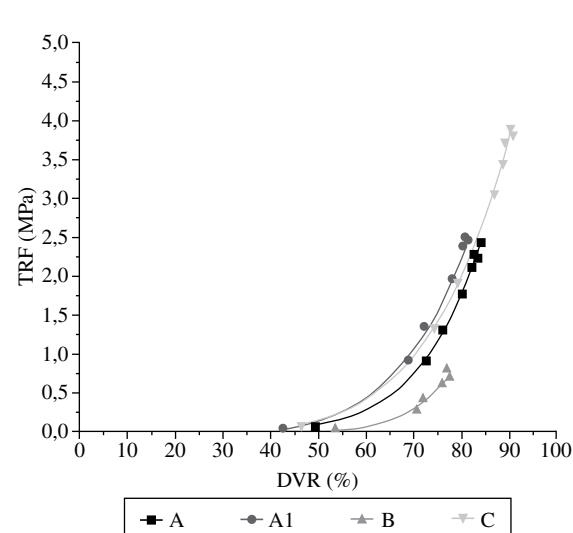
A Figura 4 mostra a relação entre densidade à verde relativa e tensão de resistência à flexão. Observa-se que os maiores valores de TRF foram da amostra C, onde as amostras A e A1 apresentaram valores bem próximos. A amostra B, por sua vez, tem os menores valores de TRF, principalmente devido ao seu menor grau de compactação (Figura 3). Quando se relaciona a DVR com o parâmetro de densificação (DP)

**Tabela 2.** Porosidade e área superficial dos pós.

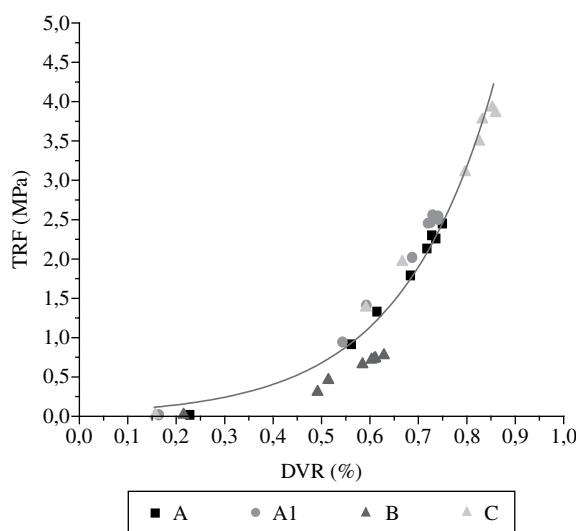
Amostras	Volume de Hg intrudido (mL.g <sup>-1</sup> )	Absorção de óleo (%)	BET (m <sup>2</sup> /g)
A	0,070 ± 0,005	14,8 ± 1,0	0,435 ± 0,029
A1	0,122 ± 0,008	21,1 ± 0,2	1,368 ± 0,041
B	0,016 ± 0,001	6,90 ± 0,6	0,260 ± 0,012
C	0,211 ± 0,014	16,3 ± 0,7	0,777 ± 0,024



**Figura 3.** Curva da densidade a verde relativa (DVR) em função da pressão de compactação.



**Figura 4.** Tensão de resistência à flexão (TRF) em função da densidade a verde relativa (DVR).



**Figura 5.** Curvas de compressibilidade baseadas no parâmetro de densificação. Dados experimentais ajustados à Equação (3) para as partículas de PEUAPM estudadas.

é gerada uma curva mestre (Figura 5). Além disso, para um mesmo valor de DVR, a amostra B apresenta comportamento inferior em relação às demais amostras.

A Figura 5 mostra uma boa correlação entre os dados experimentais e o modelo exponencial proposto por Krishnamurthy & Kamel<sup>[5]</sup>. Os valores encontrados das constantes “c” e “k” no presente estudo foram de 0,05191 e 5,14276, respectivamente, com  $R^2 = 0,96715$ . Estes valores apresentam a mesma ordem de grandeza dos encontrados por Krishnamurthy & Kamel<sup>[5]</sup>. Segundo Halldin & Kamel<sup>[3]</sup>, a relação entre o DP e TRF é válida para partículas de PEUAPM irregulares, entretanto, percebe-se no presente estudo que também é válido para partículas com geometria mais regulares, visto que a amostra C apresenta essa morfologia e atende à relação.

## Conclusões

Neste trabalho foram avaliadas as características das partículas de quatro amostras de PEUAPM. As amostras apresentaram massa molar viscosimétrica média muito próximas e não mostraram correlação com a cristalinidade e, consequentemente, com a densidade do material. As características do pó como morfologia, tamanho e distribuição de partícula e porosidade influenciam diretamente no grau de compactação do pó. As amostras A, A1 e B apresentaram fibrilas, enquanto que a amostra C apresentou morfologia mais homogênea e distribuição de tamanho de partícula mais estreita. A presença de fibrilas indica maior porosidade nos pós, o que indica menor densidade. A relação DP versus TRF, que é recomendada ser utilizada para partículas irregulares, também foi válida para partículas regulares no estudo realizado.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem pelo fornecimento dos materiais e pelo uso de seus laboratórios para a caracterização e ensaio dos mesmos. Ao PPG-CEMat/UFCG pelo apoio durante a realização do mestrado acadêmico.

## Referencias Bibliográficas

1. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. “NBR 14922”. ABNT, Rio de Janeiro (2003).
2. Sangeeta, H. & Jog, J. P. - Bull. Mater. Sci., **23**, p.221-226 (2000).
3. Halldin, G. W. & Kamel, I. L. - Polym. Eng. Sci., **17**, p.103 (1977).
4. Clark, K.; Ehlers, J. & Wang, L. - Method for Making Articles by cold compaction Molding and the Molded Articles Prepared Thereby. US n. 6.846.869 B2, 12 Aug. (2004), 25 Jan. (2005).
5. Krishnamurthy, V. & Kamel, I. L. - Cold Compaction – Polym. Eng. Sci., **29**, p.223 (1980).
6. Thomas, Y.; Pelletier, S. & Demers, C. - “Effect of Processing Parameters during Warm Compaction and Free Sintering of UHMWPE Powders”, in: Annual Technical Conference – Society of Plastics Engineers, 2, p. 1551-1555 (1997).
7. Kurtz, S. M. - “Ultra High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement”. Elsevier Academic Press, Philadelphia (2004).
8. Sperling, L. H. - “Introduction to Physical Polymer Science”. John-Wiley, New York (1986).
9. Tager, A. - “Physical Chemistry of Polymers”. Mir Publishers, Moscow (1978).
10. Bittencourt, B. - “Moldagem por Compressão a Frio do Polietileno de Ultra Peso Molecular”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil (2008).
11. Joo, Y. L.; Han, O. H.; Lee H. K. & Song, J. K. - polym. Eng. Sci., **40**, p.1335 (2000).
12. Xu, L.; Fan, Z. & Zhang, H. Bu. - Journal of Chemical Physics, **117**, p.331 (2002).
13. Wu, J. J.; Buckley, C. P. & O’Connor, J. J. J. - Mater. Sci., **20**, p.473-475 (2000).
14. Truss, R. W.; Han, K. S.; Wallace, J. F. & Geil, P. H. - Polym. Eng. Sci., **20**, p.332 (1980).

Enviado: 06/03/09

Reenviado: 20/05/09

Aceito: 15/06/09