

MORFOLOGIA E PROPRIEDADES DE BLENAS DE POLIETILENO RETICULADO (LLDPE) COM POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (UHMWPE)

Pollyana S. Melo Cardoso pollyanna_ms@hotmail.com^{1,3}

Marcelo Ueki mm_ueki@yahoo.com.br²

Zora Ionara da Gama zora.ufs@gmail.com²

Marcela Menezes marcela.santos@fieb.org.br³

Marcos Alexandre Cardoso Carvalho cardosopol@gmail.com³

¹ Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P²CEM) - UFS

² Universidade Federal de Sergipe (Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe - UFS)

³ Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec (Laboratório de Caracterização, Área de Materiais, Centro Universitário SENAI CIMATEC)

Resumo: Blendas poliméricas como a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, podendo essa mistura ser miscível ou imiscível. As blendas podem ser formadas por uma fase contínua, denominada de matriz e outra fase dispersa ou apresentar co-continuidade de fases. O presente trabalho tem como objetivo avaliação da morfologia e propriedades térmicas de blendas de LLDPE-UHMWPE. As amostras foram caracterizadas por DSC e MEV. Foi identificado com os resultados que ocorre a formação das blendas com miscibilidade parcial, demonstrando a presença de duas fases.

Palavras-chave: blenda, LLDPE e UHMWPE.

1. INTRODUÇÃO

O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) apresenta uma arquitetura molecular intermediária à do polietileno de alta densidade (HDPE) e a do polietileno de baixa densidade (LDPE). O LLDPE é um polímero linear com teores variados de ramificações de comprimento constante (Ram 1997).

Modificações de forma química na estrutura do polietileno linear de baixa densidade é uma alternativa para suprir deficiências do tipo baixa rigidez e alto percentual de desgaste. A reticulação é um tipo de exemplo de modificação das características, por meio da adição de aditivos que pode suprir tais deficiências (Dion et al. 2015).

A reticulação do LLDPE é um tipo de modificação química, que proporciona a formação de ligações cruzadas, possibilitando a utilização desse polímero em aplicações que demandem elevadas temperatura e rigidez. O polietileno reticulado apresenta maior resistência ao impacto, maior resistência química, melhor estabilidade dimensional, boa resistência a abrasão, propriedades elétricas superiores e maior resistência a propagação de trinca e a deformação (Mo et al. 2013)(Netter et al. 2015).

O polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) é um polietileno linear que possui longas cadeias poliméricas, resultante em uma massa molar média muito elevada, equivalente cerca de 10 vezes mais que os polietilenos convencionais. Esse polímero possui elevada resistência à abrasão e ao impacto, baixo coeficiente de atrito, alta resistência química e possui compatibilidade biológica, sendo muito usado no ramo da medicina como próteses (Chakrabarty, Vashishtha, and Leeder 2015)(Mohammadian, Rezaei, and Azdast 2016).

O UHMWPE tem sido amplamente utilizado para otimizar as propriedades de polímeros tais como PE, PP, elastômero de monômero de etileno-propileno-dieno, polianilina e poliamida. Por causa do peso extremamente elevado de UHMWPE, a viscosidade do ponto de fusão é extremamente alta. Este fator impõe um obstáculo considerável ao processamento de polímeros, portanto, a aplicação é limitada (Mohammadian, Rezaei, and Azdast 2016). Uma solução para essa dificuldade da utilização do UHMWPE é formação de blendas com poliolefinas comuns tais como HDPE e LDPE. Segundo Huang et al., 2017 as poliolefinas comuns auxiliam na diminuição da viscosidade facilitando o seu processamento.

Gai & Zuo, 2012 estudaram blendas de UHMWPE com PP e LDPE e verificaram que com teores baixos das poliolefinas comuns ocorre uma miscibilidade e é visualizado apenas uma fase, porém com o aumento desses teores

ocorre o surgimento de duas fases distintas, sendo uma na forma de partícula duras dispersas na fase maleável. Esse fenômeno pode danificar consideravelmente as propriedades mecânicas da blenda.

Mohammadian et al., 2016 estudaram a utilização do UHMWPE como um agente para auxiliar na redução da reticulação química e consequentemente aumento a possibilidade de reciclagem desse material. Alguns estudos relatam a utilização de um terceiro componente para auxiliar na miscibilidade de blendas de UHMWPE e poliolefinas comuns. Wang et al., 1995 utilizou EPDM como o terceiro componente e verificou que o mesmo aumenta a miscibilidade da blenda. Diante do exposto o objetivo desse artigo é obter uma blenda entre o X-LLDPE e o UHMWPE, e avaliar a miscibilidade dessa blenda.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O LLDPE utilizado nesse estudo é um polímero comercial de grade ML 3602 - U densidade de 0,937 g/cm³ e índice de Fluidez 5,0 g/10min a 190°C e carga de 2,16 kg, adquirido da Braskem. O UHMWPE utilizado na blenda é um polímero comercial de grade UTEC 6540 com viscosidade de 28 dL/g e densidade 0,925 g/cm³.

A metodologia adotada utiliza na produção da blenda foi de forma manual e em seguida realizada a confecção de corpos de prova pelo método de processamento por prensagem convencional. O processo de prensagem foi realizado em prensa marca Advance, com platô aquecido por resistências elétricas, utilizando-se nos platôs uma pressão de 60 kgf/cm² e uma velocidade de abertura de 200 mm/segundo. Foi usado um molde quadrado com 195 x 195 x 4 mm.

A prensa utilizada no processo de reticulação apresenta diferença na distribuição de temperatura entre os seus platôs, onde o seu aquecimento ocorre por meio de resistências elétricas, que proporciona uma variação na distribuição das temperaturas ao longo dos platôs (Alpire-chavez et al. 2014). Em função disto foi realizado um mapeamento das temperaturas dos platôs da prensa, visando identificar as áreas com maior variação de temperatura, e em seguida foi realizada uma correção da temperatura real utilizada no processo de prensagem. Para a formação da blenda foram utilizados as proporções de 0%, 15%, 30% e 45% de UHMWPE na matriz de X-LLDPE, designadas respectivamente LLDPE, 15UHMWPE, 30UHMWPE e 45UHMWPE.

A caracterização térmica foi realizada com um sistema de DSC do tipo Netzsch Maia F3 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura de 23 a 200°C, com duas corridas de aquecimento e uma de resfriamento.

A morfologia da superfície de fratura das amostras reticuladas foi investigada usando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (modelo Carry Scopy JSM-6510LV da JEOL). Para a análise da morfologia da blenda foi realizada a quebra por criofratura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 demonstra a morfologia de blendas de LLDPE-UHMWPE nas proporções de 85/15, 70/30 e 55/45 respectivamente. Observa-se a presença de duas fases para todas as blendas analisadas, o que pode caracterizar imiscibilidade do sistema. Chen, Zou, Liang, & Liu, 2013 mostraram que o sistema (LLDPE-UHMWPE) possui separação parcial de microfases e que a separação de fases dependia diretamente do conteúdo de LLDPE.

Para as proporções de 70/30 e 55/45 é identificada uma estrutura de rede densa, com limites de grãos que poderia estar relacionado a partículas não fundidas de UHMWPE. Outra característica observada é a forma irregular e a diferentes tamanhos de partículas da fase dispersa (Rosales et al. 2017). Já para a proporção 85/15 é identificado a fibrilação, característica do UHMWPE (Heng et al. 2015). As partículas de UHMWPE aparecem mais escuras do que a matriz de HDPE porque eles dispersam menos elétrons incidentes por virtude de ter uma menor cristalinidade (Yan-ling Huang and Brown 1992) (Yan-fei Huang et al. 2017). Para esse sistema (LLDPE-UHMWPE) a imiscibilidade é provável de ocorrer também porque na forma de produção dessas blendas não é realizada mistura mecânica no estado fundido, apenas uma prensagem de pós desta forma não há mistura íntima dos dois componentes de fato.

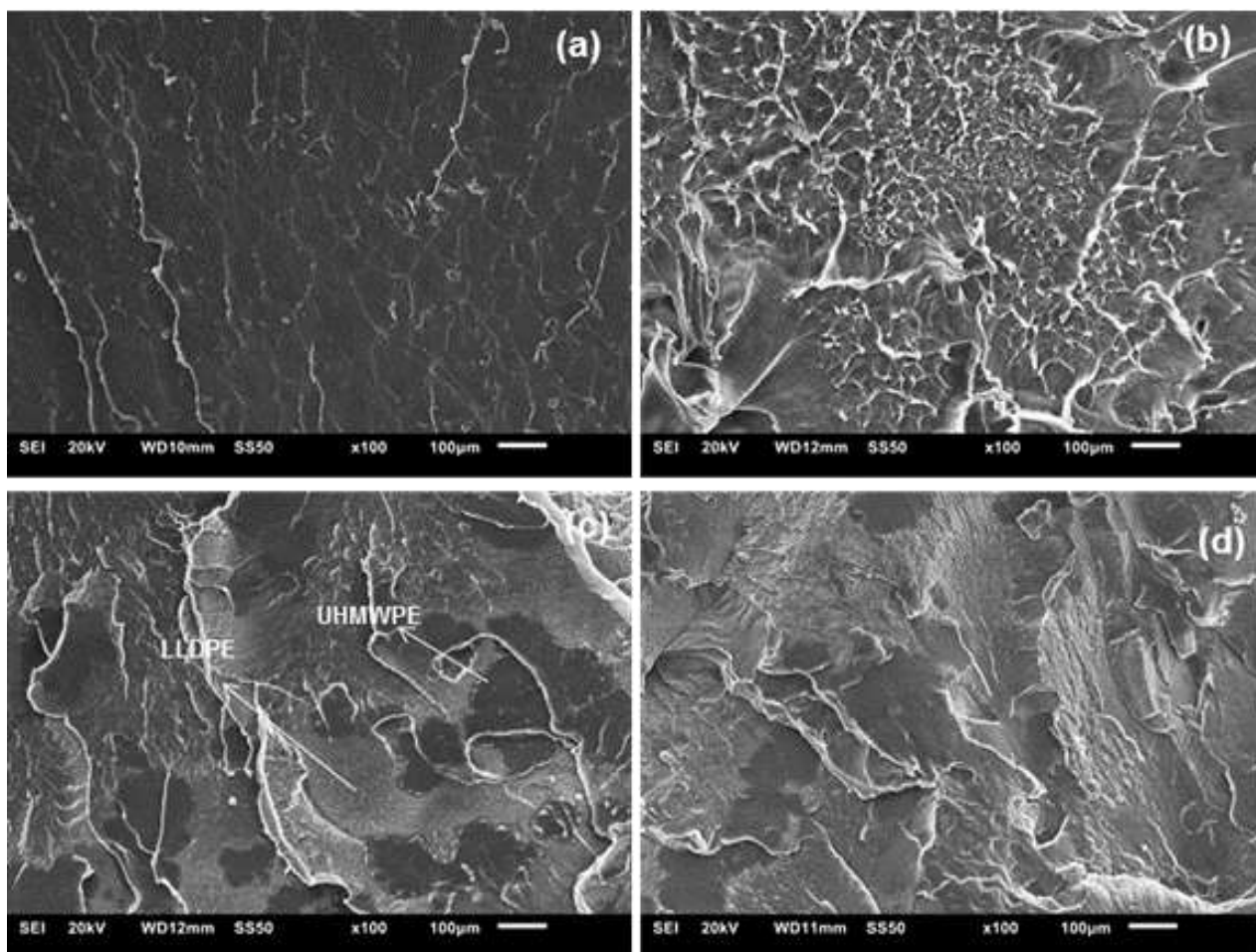


Figura 1 - Micrografia para blenda LLDPE + UHMWPE com os percentuais (a) 0%, (b) 15%, (c) 30% e (d) 45%.

A Figura 2 (a e b) mostra os termogramas das blends LLDPE-UHMWPE para o segundo aquecimento e resfriamento respectivamente e a Tabela 1 as características térmicas para os polímeros em análise e as blends obtidas. Para os termogramas dos polímeros puros LLDPE e UHMWPE, observa-se a fusão acontecendo em aproximadamente 127°C e 132°C respectivamente. Nas blends em análise verifica-se o aparecimento de um segundo pico de fusão em torno de 132°C relativo a fusão da fase cristalina do UHMWPE. Os picos em lados de baixa e alta temperatura estão associados aos pontos de fusão das fases cristalinas do LLDPE (127°C) e do UHMWPE (132°C), respectivamente. A posição do pico de LLDPE se desloca ligeiramente para direita com o aumento da fração de UHMWPE. A blenda 55/45 demonstra a formação do pico correspondente a UHMWPE com maior intensidade, mostrando que com o aumento do conteúdo desse polímero ocorre a formação de uma blenda com a presença de duas fases, fato que foi confirmado pelas microscopias demonstradas na Figura 1. Gai & Zuo, 2012 estudaram blends de UHMWPE e demonstraram que com o aumento dos teores desse polímero ocorre o surgimento de duas fases distintas, sendo uma na forma de partícula duras dispersas na fase maleável.

Tabela 1 - Comportamento térmico do LLDPE, UHMWPE e da blenda 15%, 30% e 45%.

Formulação	Pico de Fusão (°C)		Entalpia de Fusão (J/g)		Pico de Cristalização (°C)		Entalpia de Cristalização (J/g)		Cristalinidade (%)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
LLDPE	127,25	0,05	154,40	0,23	114,12	0,13	131,20	0,11	52,74	0,11
15UHWPE	126,93	0,08	156,30	0,11	113,91	0,14	128,50	0,11	46,13	0,16
30UHWPE	127,12	0,04	157,50	0,13	113,69	0,09	128,80	0,14	51,64	0,07
45UHWPE	126,88	0,07	172,20	0,14	113,47	0,27	130,70	0,29	53,49	0,19
UHWPE	132,78	0,51	133,70	0,87	128,28	0,08	123,10	0,12	46,37	0,10

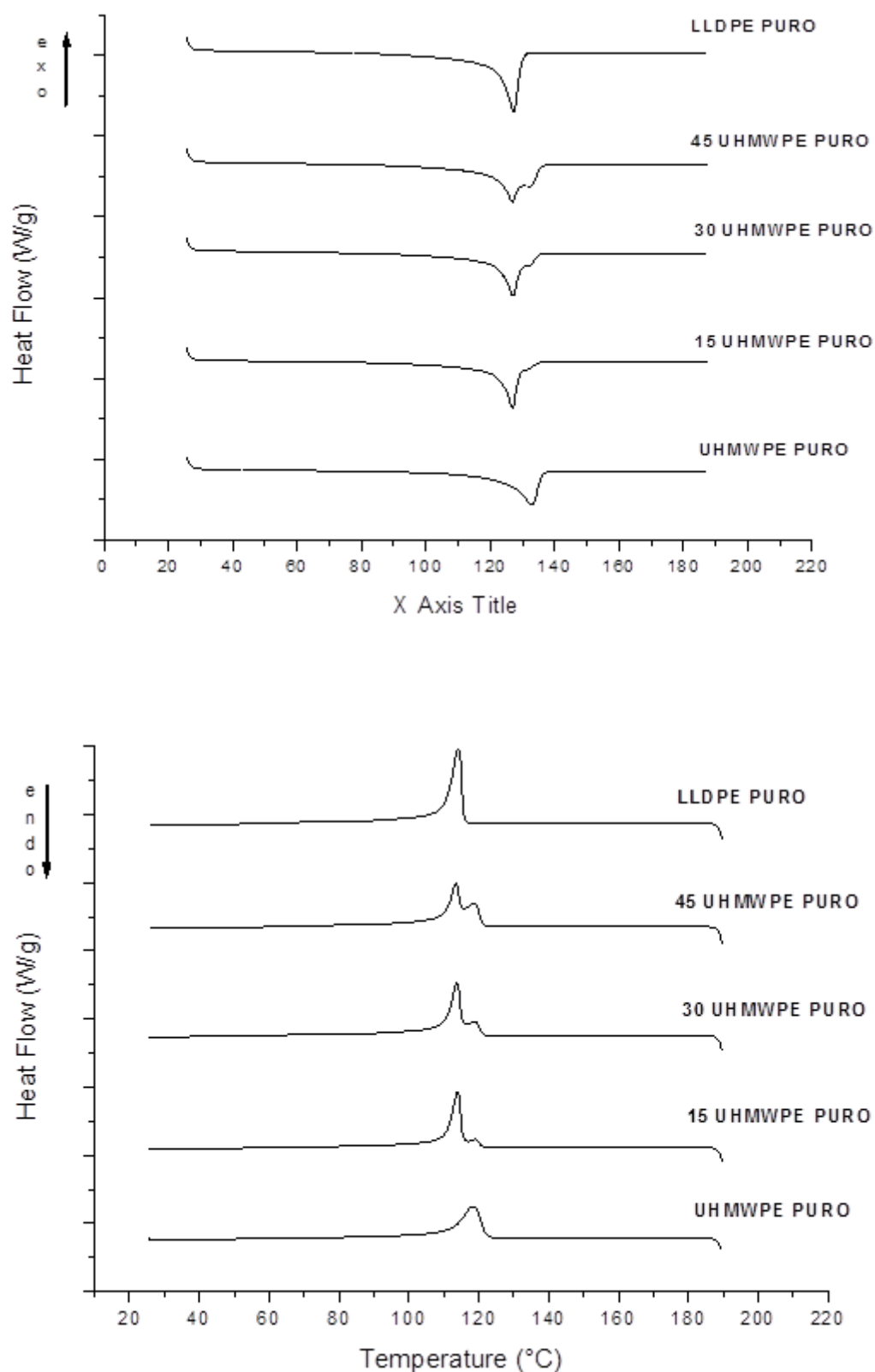


Figura 2 – Termograma de aquecimento e resfriamento para a blenda LLDPE – UHMWPE.

4. CONCLUSÃO

Para as blendas LLDPE-UHMWPE identificou a presença de duas fases mostrando que o sistema possui separação parcial de microfases. O comportamento das blendas na cristalização demonstra a presença de dois picos, podendo indicar uma mistura fraca ou formação de um cristal separado.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Senai Cimatec pela disponibilidade para utilização dos laboratórios de caracterização de materiais, a Brasken pelo fornecimento do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

6. REFERÊNCIAS

- Alpire-chavez, Manoel, Joyce B Azevedo, Romulo F Freitas, and Marcelo S Rabello. 2014. "Of Cellular Plastics Containing Calcium Carbonates."
- Chakrabarty, Gautam, Mayank Vashishtha, and Daniel Leeder. 2015. "Polyethylene in Knee Arthroplasty: A Review." *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma* 6(2): 108–12.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0976566215000983>.
- Chen, Yang, Huawei Zou, Mei Liang, and Pengbo Liu. 2013. "Rheological, Thermal, and Morphological Properties of Low-Density Polyethylene / Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene and Linear Low-Density Polyethylene / Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Blends." : 945–53.
- Dion, Neil T., Charles Bragdon, Orhun Muratoglu, and Andrew a. Freiberg. 2015. "Durability of Highly Cross-Linked Polyethylene in Total Hip and Total Knee Arthroplasty." *Orthopedic Clinics of North America* 46(3): 321–27.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030589815000280>.
- Gai, Jing-gang, and Yuan Zuo. 2012. "Metastable Region of Phase Diagram : Optimum Parameter Range for Processing Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Blends." : 2501–12.
- Heng, Z, Y Chen, H Zou, and M Liang. 2015. "Investigations of Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE / UHMWPE and LDPE / EVA Blends." 44(6).
- Huang, Yan-fei et al. 2017. "Melt Processing and Structural Manipulation of Highly Linear Disentangled Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene." *Chemical Engineering Journal* 315: 132–41.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.133>.
- Huang, Yan-ling, and Norman Brown. 1992. "S L O W Crack G R O W T H in Blends of HDPE and UHMWPE." 33(14): 2989–97.
- Mo, Shan-jun, Jun Zhang, Dong Liang, and Hong-yin Chen. 2013. "Study on Pyrolysis Characteristics of Cross-Linked Polyethylene Material Cable." *Procedia Engineering* 52: 588–92.
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705813003093>.
- Mohammadian, Zahra, Mostafa Rezaei, and Taher Azdast. 2016. "And Mechanical Properties of LDPE / UHMWPE Blend Foams : An Experimental Design Methodology."
- Netter, Jonathan et al. 2015. "Effect of Polyethylene Crosslinking and Bearing Design on Wear of Unicompartmental Arthroplasty." *The Journal of Arthroplasty*.
- Ram, Arie. 1997. *POLYMER ENGINEERING*.
- Rosales, Carmen, Marco Gonz, Roberto Escalona, and Jeanette Gonz. 2017. "Rheological and Mechanical Properties of Blends of LDPE with High Contents of UHMWPE Wastes." 44996: 1–13.

7. RESPONSABILIDADE AUTURAL

"O(s) autor(es) é(são) o(s) único(s) responsável(is) pelo conteúdo deste trabalho".

MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF POLYETHYLENE BLENDS (LLDPE) WITH ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE (UHMWPE)

Pollyana S. Melo Cardoso^{1,3}

Marcelo Ueki¹

Zora Ionara da Gama²

Marcela Menezes³

Marcos Alexandre Cardoso Carvalho³

¹ Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering (P²CEM) - UFS

² Federal University of Sergipe (Department of Materials Engineering, Federal University of Sergipe - UFS)

³ Senai Cimatec Technology College (Characterization Laboratory, Materials Area, SENAI CIMATEC University Center)

Abstract. *Polymer blends as the physical blend of two or more polymers and / or copolymers, which may be miscible or immiscible. The blends can be formed by a continuous phase, called matrix and another dispersed phase or co-continuity of phases. The present work aims to evaluate the morphology and thermal properties of LLDPE-UHMWPE blends. The samples were characterized by DSC and MEV. It was identified with the results that the formation of blends with partial miscibility occurs, demonstrating the presence of two phases.*

Keywords: *blend, LLDPE e UHMWPE.*