

AVALIAÇÃO DA PROCESSABILIDADE E INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE BLENDA UHMW-PE/LLDPE

C. M. Santos, B. C. Silva, F. R. Passador

Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)

Departamento de Ciência e Tecnologia (DCT), Rua: Talim, 330 Vila Nair, 12231-280,
São José dos Campos / SP – fabio.passador@unifesp.br

RESUMO

O setor da proteção balística em veículos e aeronaves necessita do desenvolvimento de materiais com propriedades superiores aos já existentes. O polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PE) possui barreiras na sua processabilidade devido à elevada viscosidade do fundido, necessitando da adição de uma segunda fase com estrutura química semelhante e baixa viscosidade. Neste trabalho foram preparadas blendas de UHMW-PE/LLDPE com diferentes teores de LLDPE (10, 20 e 30%) e processadas em um homogeneizador com rotação de 3000rpm. Amostras foram caracterizadas por DSC, TGA e por ensaios de impacto Charpy de corpos de prova com e sem entalhe. A adição da segunda fase com menor viscosidade auxiliou na fusão/amolecimento do UHMW-PE. O aumento do teor de LLDPE na composição aumentou o grau de cristalinidade da blenda. As amostras submetidas a ensaios mecânicos não romperam mostrando que a adição da segunda fase ainda mantém as propriedades mecânicas.

Palavras-chave: blendas poliméricas, UHMW-PE, LLDPE, Impacto Charpy.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais de alto impacto é de extrema importância para diversos setores, dentre os quais se destaca o setor aeroespacial. A NASA (National Aerospace Agency) tem realizado testes exaustivos envolvendo a simulação de impactos de meteoroides e detritos espaciais (como naves, combustíveis, satélites desativados, pedaços de mantas térmicas e foguetes, objetos metálicos e até

ferramentas perdidas por astronautas durante exploração espacial). Pois, ambos representam uma ameaça para a sobrevivência da tripulação de naves espaciais e segurança, principalmente devido ao risco potencial de impacto alto, velocidade e energias envolvidas entre veículos espaciais e meteoroides ou detritos espaciais ⁽¹⁾. Os impactos de meteoroides e de detritos são eventos aleatórios e não são possíveis de se determinar com precisão, nem quando ou onde ocorrerá um impacto em uma nave espacial ou satélite.

Diferentes tipos de materiais são utilizados para aplicações que envolvem altos impactos, podendo ser concebidos por estrutura simples, como é o caso do aço, ou composta por vários outros materiais, como alguns materiais de natureza cerâmica, combinados ou não com fibras reforçadoras, mantas de aramida, tecidos especiais, fibras de vidro e de carbono e polímeros de alto desempenho ⁽²⁾. A eficiência da blindagem depende da melhor adequação desses materiais. Apesar das vantagens dos materiais cerâmicos, uma limitação de seu uso é a necessidade de trocas constantes das placas cerâmicas, as quais possuem capacidade limitada de resistência a múltiplos impactos.

Uma alternativa aos materiais cerâmicos é a utilização do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PE) como material de alto impacto, com a principal vantagem de possuir uma menor densidade quando comparado aos materiais convencionalmente utilizados. Esse material geralmente é processado na forma de tecidos e mantas, sendo aplicado na confecção de coletes à prova de bala e em alguns setores de blindagem automotiva e muito indicado para embarcações, pois não há grandes perdas de suas características e propriedades iniciais (físico-químicas), em consequência da ação de umidade e raios ultravioletas.

O UHMW-PE é um homopolímero linear e possui massa molar em torno de 10 vezes maior que polímeros de polietileno de alta densidade (HDPE) e representa um dos materiais com melhor desempenho, combinando elevada resistência mecânica, alta resistência ao desgaste por abrasão, alta resistência ao impacto, baixo coeficiente de atrito, baixa densidade, biocompatibilidade, hidrofobicidade, resistência química e isolamento elétrica ⁽³⁻⁴⁾. No entanto, devido ao comprimento de suas cadeias, o número de entrelaçamentos entre cadeias é muito mais elevado em comparação às demais poliolefinas, o que torna suas características reológicas e de processamento muito peculiares. O processamento em equipamentos convencionais (como extrusoras e injetoras) desse tipo de polímero ainda é um grande desafio,

uma vez que possui elevada viscosidade do fundido nas temperaturas de processamento, com índice de fluidez próximo a zero, sendo comumente obtidos produtos moldados por compressão ou mantas, extrusão por pistão hidráulico (sinterização com pressão cíclica ou extrusão RAM) e/ou filmes obtidos por “casting” em solução.

A fim de melhorar a processabilidade do UHMW-PE será utilizada uma segunda fase, no caso o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). O processamento do UHMW-PE com baixo índice de fluidez é dificultado, devido ao aumento da viscosidade do fundido. A adição de um material com estrutura química semelhante, com elevado índice de fluidez poderá auxiliar no processamento, reduzindo a viscosidade do fundido. Além disso, essa semelhança estrutural pode levar à formação de sistemas compatíveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PE): Resina de especificação UTEC 6540 produzida pela Braskem com densidade de $0,925 \text{ g/cm}^3$ e viscosidade intrínseca de 28 dL/g (ASTM D 4020).

- Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE): Resina de especificação IC 32, fornecida pela Braskem. Essa resina é um copolímero de buteno-1, produzida pelo processo de solução, com índice de fluidez de 29 g/10min (190°C/2,16Kg).

Obtenção das blendas poliméricas

Blendas poliméricas de UHMW-PE/LLDPE foram preparadas com diferentes teores de LLDPE (10, 20 e 30 % em massa) utilizando um homogeneizador rotacional DRAIS da MH Instrumentos com rotação de 3000 rpm. Nesse processo, a fusão dos componentes ocorre por aquecimento viscoso decorrente do atrito. Após a preparação das blendas poliméricas, placas com espessura de 3,2 mm foram prensadas para realização dos ensaios térmicos e mecânicos. As amostras foram preparadas através da prensagem a quente do material fundido, prensadas por um tempo médio de 2 minutos e com uma pressão de 8 toneladas, utilizando uma

prensa hidro-pneumática da MH Instrumentos. Corpos de prova padronizados para o ensaio de resistência ao impacto Charpy foram cortadas utilizando um impactor da CEAST- Instron.

Caracterização das blendas poliméricas

As blendas poliméricas foram caracterizadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e resistência ao impacto Charpy.

Para análises de DSC, utilizou o equipamento da TA Instruments, modelo QS100 com nitrogênio como gás de arraste, em fluxo contínuo de 50 ml.min⁻¹. As amostras foram inicialmente aquecidas até 180°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo nesta temperatura por 3 minutos. A seguir foram resfriadas até 40°C a uma taxa de 10°C/min para determinação da temperatura de cristalização (T_c) e novamente foram aquecidas até 180°C a uma taxa de 10°C/min. O valor da temperatura de fusão cristalina (T_m) foi obtido no segundo ciclo de aquecimento e foi medido o grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade das blendas poliméricas foi determinado utilizando a seguinte equação:

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (A)$$

Onde, X_c é o grau de cristalinidade, ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra obtida por DSC, ΔH_c é a entalpia de cristalização ocorrida durante o aquecimento, neste caso 0 J/g e ΔH_m⁰ é a entalpia de fusão de equilíbrio para o material 100% cristalino. O valor de ΔH_m⁰ para o UHMW-PE é 286,2 J/g e para o LLDPE o valor de ΔH_m⁰ é 140,6 J/g⁽⁵⁾. O grau de cristalinidade das blendas poliméricas foi calculado a partir da regra da mistura, considerando-se a variação de entalpia de fusão para o material 100% cristalino como uma mistura percentual das fases presentes.

A estabilidade térmica dos materiais desenvolvidos foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA). Realizou-se o ensaio utilizando um equipamento

da Netzsch, modelo TG 209F1, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, a partir da temperatura ambiente até 800°C, sob atmosfera de nitrogênio.

A resistência ao impacto Charpy foi medida em corpos de prova com e sem entalhe utilizando um equipamento de impacto tipo pêndulo CEAST/Instron acoplado a um sistema de aquisição de dados. Foram testados 10 amostras de cada composição e foi utilizado um martelo de 5,5 J. Os corpos de prova foram moldados por compressão a quente e estampados. O entalhe foi realizado em uma máquina de entalhe da CEAST/Instron, com profundidade de $2,54 \pm 0,1$ mm, com velocidade de entalhe segundo a norma ASTM D 6110-10, verificando-se a profundidade do entalhe em um micrômetro apropriado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de LLDPE na composição da blenda polimérica facilitou o processamento do UHMW-PE. O material puro pouco misturou-se no homogeneizador, no entanto, ao adicionar LLDPE notou-se a formação de uma massa fundida e quanto maior a quantidade de LLDPE, maior a facilidade de processamento, com a obtenção de corpos de prova mais homogêneos.

A Figura 01 apresenta os termogramas de DSC do resfriamento e do segundo ciclo de aquecimento, obtidas por DSC, das blendas poliméricas de UHMW-PE/LLDPE com diferentes teores de LLDPE (10, 20 e 30% em massa).

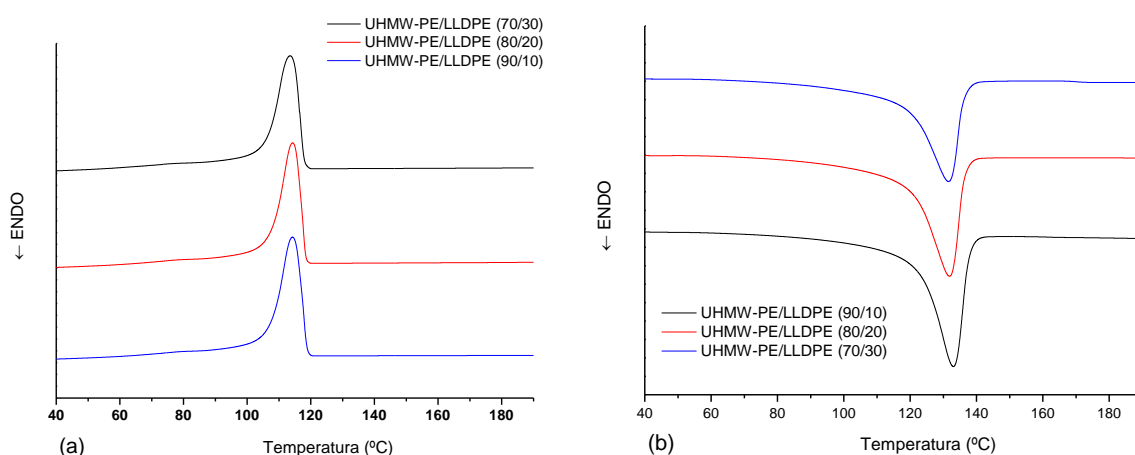


Figura 01: Termogramas obtidos por DSC para as blendas poliméricas de UHMW-PE/LLDPE com diferentes teores de LLDPE: (a) resfriamento e (b) segundo ciclo de aquecimento.

A Tabela 01 apresenta os valores de T_m , ΔH_m e X_c obtidos pelos ciclos de aquecimento e de T_c obtido pelo ciclo de resfriamento das blendas poliméricas e dos materiais puros.

Tabela 01: Valores de T_m , ΔH_m e X_c obtidos pelos ciclos de aquecimento e de T_c .

Amostra	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	X_{c1} (%)	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	X_{c2} (%)
UHMW-PE (100)	135	113,3	39,6	116	135	122,2	42,7
LLDPE (100)	123	54,9	39,1	106	124	58,7	41,7
UHMW-PE/LLDPE (90/10)	133	133,4	49,1	114	134	141,5	52,1
UHMW-PE/LLDPE (80/20)	132	140,4	54,6	114	134	145,8	56,7
UHMW-PE/LLDPE (70/30)	132	117,5	48,4	113	136	144,3	59,5

Nota-se que as blendas UHMW-PE/LLDPE com diferentes teores de LLDPE (10, 20 e 30% em massa) são miscíveis, sendo observado uma única temperatura de fusão cristalina (T_m) para cada mistura, e há indícios da ocorrência de co-cristalização, sendo observado uma única temperatura de cristalização (T_c), o que pode ter possibilitado um aumento na nucleação, aumento da regularidade das cadeias poliméricas e formação de uma estrutura mais homogênea.

A adição de LLDPE na composição aumentou o grau de cristalinidade da blenda UHMW-PE/LLDPE, e quanto maior o teor de LLDPE na composição, maior o grau de cristalinidade, ou seja, o aumento da quantidade de LLDPE além de facilitar e permitir o processamento da blenda no estado fundido aumentou a rigidez da blenda polimérica.

A Figura 02 apresenta as curvas da análise termogravimétrica das amostras puras e das blendas UHMW-PE/LLDPE com diferentes teores de LLDPE. Os valores da temperatura de início de decomposição térmica irreversível são apresentados na Tabela 02.

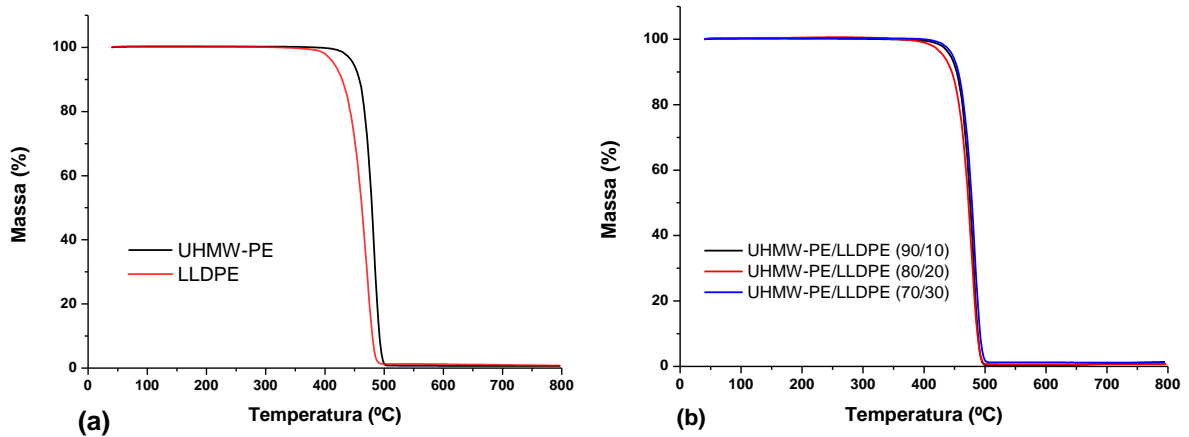


Figura 02: Análises termogravimétricas (TGA): (a) UHMW-PE e LLDPE, e (b) blendas UHMW-PE/LLDPE com diferentes teores de LLDPE.



Tabela 02: Temperatura de início de decomposição térmica dos materiais puros e das blendas poliméricas.

Amostra	T_{início de decomposição} (°C)
UHMW-PE	464,9
LLDPE	443,8
UHMW-PE/LLDPE (90/10)	464,1
UHMW-PE/LLDPE (80/20)	460,9
UHMW-PE/LLDPE (70/30)	460,5

Nota-se poucas mudanças da temperatura de início de decomposição térmica das blendas poliméricas em relação ao UHMW-PE puro. A pequena diminuição observada é relativa aos maiores teores de LLDPE presente, que possui temperatura de início de degradação térmica inferior ao UHMW-PE.

A Tabela 03 apresenta os resultados de resistência ao impacto Charpy de amostras com e sem entalhe.

Tabela 03: Resistência ao Impacto Charpy (RI) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) das amostras estudadas.

Aspecto do corpo de prova	Com entalhe		Sem entalhe	
				
Amostra	RI (J/m)	K_{Ic} (KJ/m ²)	RI (J/m)	K_{Ic} (KJ/m ²)
UHMW-PE (100)	NR	NR	NR	NR
UHMW-PE/LLDPE (90/10)	NR	NR	NR	NR
UHMW-PE/LLDPE (80/20)	NR	NR	NR	NR
UHMW-PE/LLDPE (70/30)	NR	NR	NR	NR

*NR – Não rompe

Ao analisar os resultados de resistência ao impacto Charpy com e sem entalhe nota-se que todos os corpos de prova das composições estudadas não romperam. Espera-se que o UHMW-PE puro não rompa, mesmo com entalhe, essa é uma das características para utilização desse material para blindagem balística. A adição da segunda fase (LLDPE) não influenciou nessa propriedade tão importante para a aplicação desejada. Mesmo para elevados teores de LLDPE (30% em massa), não ocorreram mudanças na resistência ao impacto do material desenvolvido.

A adição do LLDPE tornou possível a mistura no estado fundido em homogeneizador, sendo que a fusão ocorreu por atrito. Além disso, houve aumento no grau de cristalinidade da blenda, sem perda da propriedade de impacto viabilizando a utilização desse material para aplicações de alto impacto, com ganho de produtividade.

CONCLUSÕES

Blendas de polietileno de ultra alto peso molecular e polietileno linear de baixa densidade foram preparadas com sucesso utilizando homogeneizador que possibilitou a mistura dos componentes no estado fundido. A adição de LLDPE aumentou o grau de cristalinidade das blendas poliméricas e quanto maior o teor de LLDPE, maior o grau de cristalinidade. A adição de LLDPE não modificou a temperatura de início de decomposição térmica comparado ao UHMW-PE. A adição da segunda fase permitiu o processamento do fundido sem alterar as excelentes propriedades de resistência ao impacto.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP (Processo 2014/04900-9) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. CHRISTIANSEN, E. L.; BERNHARD, R. P.; HARTSOUGH, N. Space shuttle debris and meteoroid impacts. *Adv. Space Res.*, v. 34, p. 1097-1103, 2004.
2. GONÇALVES, D. P. Análise e investigação de impactos em blindagem composta cerâmica/metal. Dissertação de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2000.
3. AUST, N. Application of size-exclusion chromatography to polymers of ultra-high molar mass. *J Biochem. Bioph. Meth.*, v. 56, p. 323-334, 2003.
4. AOIKE, T.; YOKOYAMA, D.; UEHARA, H.; YAMANOBE, T.; KOMOTO, T. Tribology of ultra high molecular weight polyethylene disks molded at diferente temperatures. *Wear*, v. 262, p. 742-748, 2007.
5. WUNDERLICH, B. *Macromolecular Physics*. New York: Academic Press, Vol. 3, Crystal Melting, 1980.

PROCESSABILITY AND INFLUENCE OF THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES IN UHMW-PE/LLDPE BLENDS

ABSTRACT

The ballistic protection sector for vehicles and aircraft requires the development of materials with superior mechanical properties. The ultra high molecular weight polyethylene (UHMW-PE) has difficulties in processability due to high melt viscosity, requiring the addition of a second phase of similar chemical structure and low viscosity. In this work, UHMW-PE/LLDPE blends were prepared with different contents of LLDPE (10, 20 and 30 wt%) and processed in a homogenizer rotating at 3000 rpm. Samples were characterized by DSC, TGA and Charpy impact test (notched and unnotched samples). The addition of the second phase with lower viscosity facilitated the melting/softening of UHMW-PE. Increasing the LLDPE content in the composition occurs an increase in the degree of crystallinity of the blend. The samples subjected to mechanical tests did not break showing that the addition of the second phase still retains the mechanical properties.

Key-words: polymer blends, UHMW-PE, LLDPE, Charpy Impact Test.