

Efeito das Condições do Processo de Moldagem e Sinterização para o Politetrafluoroetileno (PTFE) e Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)

Tânia R.A. Mantuano e Ailton de Souza Gomes

Resumo: Polímeros termoplásticos de ultra elevado peso molecular formados por longas cadeias apresentam uma elevada cristalinidade. Estes polímeros na forma granular não são adequados a processos que envolvam fluxo viscoso no estado fundido em razão da sua elevada viscosidade; portanto o processo de moldagem por compressão é muito utilizado. Na primeira fase o polímero é submetido a preformação, sendo obtida uma peça frágil. Para aumentar a resistência mecânica, é necessária a etapa de sinterização. Os limites desta etapa são determinados em função do polímero, das dimensões da peça e do meio utilizado para o resfriamento. Neste trabalho foram definidas as condições de moldagem, simulação da sinterização em DSC e proposto um mecanismo para transferência de calor na sinterização para o politetrafluoroetileno (PTFE) e o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

Palavras-Chave: Processamento, PTFE, UHMWPE.

INTRODUÇÃO

Polímeros de ultra alto peso molecular, longas cadeias e elevada cristalinidade apresentam uma combinação única de propriedades, como elevada viscosidade no estado fundido e alto ponto de fusão. Estas propriedades dificultam a transformação através de técnicas como extrusão e injeção. Logo, o processo de moldagem por compressão é adequado para estes polímeros [1-3].

A fase de moldagem é realizada à temperatura de 23°C. Neste etapa o ar presente nas partículas é continuamente eliminado. A baixas pressões as partículas iniciam um processo de alinhamento formando um empacotamento quase perfeito; com o aumento da pressão os pontos de contato entre as partículas adjacentes são ampliados através da deformação plástica. As peças obtidas a partir desta etapa podem ser de várias formas e tamanhos, sendo os mais utilizados os cilindros sólidos e ocos. O moldado obtido é frágil, podendo sofrer deformações de caráter irreversível. Para

que as peças adquiram resistência mecânica, é necessária a etapa de sinterização [4-6]. Nesta etapa ocorre um intercâmbio de calor entre o corpo sólido e o fluido, que pode ser líquido ou gasoso, sendo normalmente realizado em fornos com circulação de ar, logo a transferência de calor ocorre por convecção forçada. A taxa de transferência de calor por convecção (h) não é uma constante do material, depende de muitos fatores relacionados diretamente com a temperatura de fluido, como a densidade, viscosidade, calor específico, condutividade térmica, regime do fluido (laminar ou turbulento), a rugosidade e as propriedades da superfície. As análises teóricas da transferência de calor em processos por convecção forçada são limitadas a geometrias relativamente simples e escoamento laminar [7-11].

Os polímeros citados apresentam uma baixa condutividade térmica, portanto as peças moldadas não podem ser submetidas à sinterização convencional

Tania R. A. Mantuano e Ailton S. Gomes* - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C. Postal 68525, 21945-970, Rio de Janeiro-RJ. (enviar correspondência para*)

utilizada em metais, pois sofreriam um choque térmico. As peças devem ser colocadas à temperatura ambiente e aquecidas lentamente até a temperatura de sinterização. O tempo de sinterização e a temperatura influenciam no grau de coalescência, e com isso nas propriedades finais do material. Durante esta fase ocorre uma redução na cristalinidade do polímero, podendo ser explicada da seguinte forma: o polímero sem processamento apresenta longas cadeias, com a sinterização o polímero é aquecido acima da temperatura de fusão e resfriado em programas bem definidos em função das dimensões da peça. Durante o resfriamento, as cadeias formam dobras em sua estrutura. Estas dobras funcionam como uma fase amorfa, formando um verdadeiro elo de ligação para a obtenção de um bloco único. A redução do teor cristalino não é total (polímero amorfo), pois os polímeros em questão apresentam uma estrutura simétrica e unidades repetitivas simples; (-CF₂-) para o PTFE e o (-CH₂-) para o UHMWPE que cristalizam rapidamente. As mudanças na estrutura do polímero são de carácter irreversível [12-18]. Neste trabalho, foram definidas as condições de moldagem para o PTFE e o UHMWPE, foi feita a simulação em DSC para definição da temperatura, do intervalo de sinterização e proposto um mecanismo para a transferência de calor na sinterização.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Politetrafluoroetileno (PTFE), 701N-Du Pont, Mn \cong 1x10⁶, gentilmente fornecido pela TEADIT (antiga Asberit).

Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE), com Mn > 2x10⁶ gentilmente cedido pelo CENPES RJ.

Moldagem

Os polímeros foram moldados em moldes de aço carbono TIPO 1045, com as seguintes dimensões: Diâmetro interno 13,25; diâmetro externo 63,65 e altura 57,00mm, em prensa hidráulica SCHWING SIWA PHM 100T/200. Foram utilizados 0,4 kg de PTFE, moldados na pressão máxima de 1,73 Kgf/mm², sendo mantida esta pressão por 6 minutos [2,12,19]. Para o UHMWPE foram utilizados 0,2 Kg moldados na pressão máxima de 2,8 Kgf/mm², sendo mantida esta pressão por 9 minutos [20].

Simulação da Sinterização

Foram realizados testes de calorimetria diferencial de varredura no DSC modelo 912 Du Pont com interface para tratamento de dados, com a finalidade de definir a temperatura e o tempo de sinterização. A partir das peças moldadas, foram cortados corpos de prova com o diâmetro de \pm 3,0mm e massa de \pm 10mg. A calibração foi feita utilizando os padrões In e Pb em função da temperatura de interesse. As amostras foram aquecidas

na razão de 10° C/min até as temperaturas de 150 a 170°C para o UHMWPE e de 365 a 380°C para o PTFE. As amostras foram mantidas na temperatura de interesse por um intervalo variando de 5 a 60 minutos. As condições de sinterização (temperatura, tempo e razão de resfriamento) podem ser avaliadas através do índice de cristalinidade. Este índice foi obtido através da relação entre entalpia de fusão do polímero em estudo e o polímero completamente cristalino. Os valores de entalpia de fusão sugeridos por vários autores para PTFE e para o UHMWPE são respectivamente 104 J/g e 286 J/g [21-27].

Mecanismo Proposto para Transferência de Calor na Sinterização

A sinterização é realizada em fornos com circulação de ar. A transferência de calor ocorre entre o fluido em movimento e a superfície do sólido. A velocidade do fluido é determinada em função do sistema de ventilação do forno. Para este trabalho foi utilizado um forno THERMOSOLDA com ventilador de 0,37m de diâmetro e controlador de temperatura CONTEMP.

O calor gerado na superfície é transferido para a região interna do sólido por condução. As variáveis do fluido são utilizadas para o cálculo de 2 parâmetros muito importantes: o número de Reynolds que é adimensional, varia em função do fluxo ser laminar ou turbulento. A transição a partir do fluxo laminar para o turbulento ocorre quando o Número de Reynolds é maior

$$Re = \frac{\rho \mu_{\infty} d}{\mu} \quad (1)$$

que 5x10⁵, sendo obtido a partir da expressão:

$$\begin{aligned} \rho &= \text{densidade (kg/m}^3\text{)} \\ \mu_{\infty} &= \text{velocidade do fluido (m/s)} \\ d &= \text{diâmetro} \\ \mu &= \text{viscosidade dinâmica (kg/ms)} \end{aligned}$$

Para as condições utilizadas observou-se que o Número de Reynolds máximo foi de 2,0 x 10⁴, portanto, o fluxo do sistema é laminar. O Número de Prandtl é adimensional sendo definido como a razão entre o momento molecular e a difusividade térmica, sendo dado pela expressão:

$$Pr = \frac{C_p \mu}{k} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} C_p &= \text{capacidade calorífica (KJ/kg}^\circ\text{C)} \\ \mu &= \text{viscosidade dinâmica (kg/ms)} \\ k &= \text{condutividade térmica (W/m}^\circ\text{C)} \end{aligned}$$

A expressão para o coeficiente de transferência de calor por convecção é dada por :

$$\frac{hd}{K_f} = C (Re)^n Pr^{1/3} \quad (3)$$

h = coeficiente de transferência de calor por convecção (W/m²°C)
d = diâmetro
k_f = condutividade térmica do fluido (W/m°C)
C e n = constantes relacionadas com o número de Reynolds

O coeficiente de transferência de calor por convecção é determinado para cada temperatura, sendo aplicado no regime de condução para o estudo de região interna do cilindro. São utilizadas as condições limite, através dos gráficos de Heisler e Gröber. Desta forma é possível obter o valor teórico da temperatura no centro do cilindro e conseqüentemente determinar o gradiente térmico entre a parede externa e o centro da peça. Através desta variação, é possível determinar a razão máxima de aquecimento e resfriamento, para peças em quaisquer dimensões.

Na Figura 1 são apresentadas as variáveis utilizadas nos cálculos da transferência de calor e temperatura. Em seguida, são demonstradas as etapas para o cálculo dos parâmetros.

Etapa 1: Cálculo dos parâmetros relacionados com a meia altura

$$\frac{k}{hL} \quad (4a)$$

$$\frac{\alpha\tau}{L^2} \quad (4b)$$

k = condutividade térmica do polímero em estudo
h = coeficiente de transferência de calor por convecção forçada (W/m²°C)
L = meia altura (m)
α = difusividade térmica (m²/s)
τ = tempo (s)

Etapa 2: Cálculo dos parâmetros relacionados com o raio

$$\frac{k}{hR_1} \quad (5a)$$

$$\frac{\alpha\tau}{R_1^2} \quad (5b)$$

As variáveis k, h e τ foram descritas na Etapa 1, sendo R₁ o raio do cilindro oco. A partir dos valores obtidos nas Etapas 1 e 2, com a utilização dos gráficos de Heisler e Gröber obtém-se os valores de:

$$\left[\frac{\theta}{\theta_i} \right]_A \quad \text{e} \quad \left[\frac{\theta}{\theta_i} \right]_B \quad \text{respectivamente.}$$

A partir da combinação destes valores é possível obter:

$$\left[\frac{\theta}{\theta_i} \right]_F = \left[\frac{\theta}{\theta_i} \right]_A \left[\frac{\theta}{\theta_i} \right]_B \quad (6)$$

Para a obtenção da temperatura no centro do cilindro temos:

$$T = T_\infty + \left[\frac{\theta}{\theta_i} \right]_F (T_i - T_\infty) \quad (7) [7-11]$$

T = temperatura no centro do cilindro oco
T_∞ = temperatura ambiente
T_i = temperatura inicial do cilindro

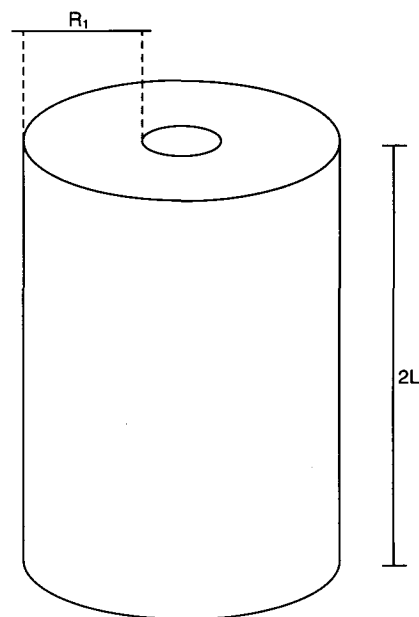


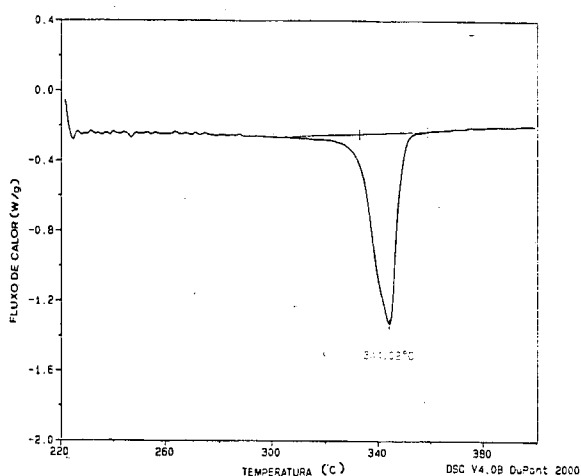
Figura 1 - Cilindro com as variáveis utilizadas para os cálculos da transferência de calor

RESULTADOS E DISCUSSÃO

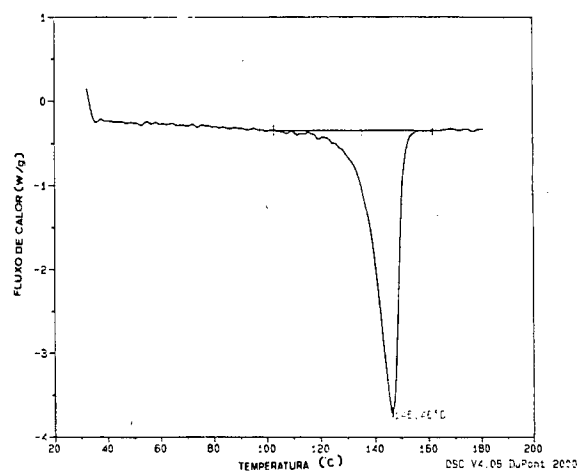
Os resultados dos testes da simulação para o PTFE e o UHMWPE são apresentados nas Tabelas 1 e 2. As curvas de DSC para o PTFE e o UHMWPE são apresentadas na Figura 2 (a) e (b).

Tabela 1 - Resultados da Simulação da Sinterização para o PTFE

Amostra	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	Cristalinidade (%)	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (min)	Razão de resfriamento (°C/min)	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	Cristalinidade (%)
1A	344.15	79.15	76.11	365	5	40	327.70	37.02	35.60
1B	344.32	78.85	75.82		15		327.85	29.54	28.40
1C	343.87	78.78	75.75		30		327.82	27.14	26.10
1D	344.17	75.82	75.82		60		327.40	26.94	25.90
2A	344.65	77.42	74.44	375	5	40	327.38	30.11	28.95
2B	344.30	76.97	74.01		15		327.30	24.80	23.85
2C	344.35	77.40	74.42		30		327.18	21.27	20.45
2D	345.30	77.80	74.88		60		327.80	20.85	20.05
3A	344.49	78.45	75.43	380	5	40	327.60	29.43	28.30
3B	344.62	78.30	75.29		15		327.58	24.54	23.60
3C	343.85	77.30	74.74		30		327.39	20.61	19.82
3D	343.77	77.80	74.81		60		327.38	20.16	19.38

**Figura 2 (a)** - Curva de DSC para o PTFE moldado

Para o PTFE a partir da Tabela 1, observa-se que os índices de cristalinidade obtidos a partir da temperatura de 375 e 380°C foram inferiores aos índices obtidos a 365°C, pois a temperatura de sinterização influencia no grau de coalescência das partículas, e conseqüentemente nas propriedades finais do polímero. Temperaturas mais elevadas (375 e 380°C para o PTFE) aumentam o grau de coalescência, este fator durante o resfriamento reduz o teor cristalino. Os resultados obtidos para as amostras submetidas a temperatura de sinterização de 375 e 380°C, não sofrem uma variação significativa. Logo, a escolha da temperatura de sinterização até o patamar de 375°C é adequada para minimizar os efeitos da degradação. (figura 3a). Para o UHMWPE na Tabela 2, observa-se que os índices de cristalinidade obtidos a partir da temperatura de sinterização de 170°C foram inferiores aos índices obtidos a partir das temperaturas de 150 e 160 °C. Para

**Figura 2 (b)** - Curva de DSC para o UHMWPE moldado

minimizar os efeitos da degradação, é necessário a adição de antioxidantes (Figura 3b).

Quanto a influência do tempo de sinterização, observa-se que quanto maior o intervalo de sinterização, menor será a cristalinidade; a partir de 30 a 60 minutos, não ocorre alteração na cristalinidade, isto porque devido as dimensões da amostra este intervalo é suficiente para a completa sinterização (Figura 4a e b).

Micro corpos de prova nas dimensões da cápsula de DSC, podem ser submetidos a elevadas razões de resfriamento, até o patamar de 40°C/min, porém quanto maior o diâmetro da peça, menor deverá ser a razão de aquecimento-resfriamento, para que o gradiente térmico não atinja níveis muito elevados, pois podem ocorrer deformações e rachaduras na peça de caráter irreversível. Através do estudo teórico da transferência de calor, foi possível observar a influência da razão de aquecimento/resfriamento no gradiente térmico, com a

utilização das Equações 1 a 7. Os resultados são apresentados nas Tabelas 3 e 4 para o PTFE e UHMWPE respectivamente, e no gráfico da figura 5.

Através das Tabelas 3 e 4 da figura 5 obtida a partir da Equação 7 observa-se quanto mais elevada a razão de aquecimento-resfriamento maior será o gradiente térmico no intervalo. A partir da temperatura ambiente,

até 238 e até 107°C respectivamente para o PTFE e UHMWPE, o gradiente térmico não deve ser superior a um valor nominal ao raio da peça. A partir destas temperaturas até o patamar máximo de 375 e 170°C respectivamente para o PTFE e UHMWPE o polímero está no estado borrachoso, sendo passível de sofrer deformações, logo qualquer aumento brusco na

Tabela 2 - Resultados da Simulação da Sinterização para o UHMWPE

Amostra	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	PTFE Cristalinidade (%)	Temperatura de sinterização (°C)	Tempo de sinterização (min)	Razão de resfriamento (°C/min)	Temperatura de fusão (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	Cristalinidade (%)
1A	147.40	201.25	69.49	150	5	40	133.40	182.74	63.10
1B	46.90	204.68	70.68		15		132.93	169.85	58.65
1C	146.90	202.69	69.99		30		132.96	120.47	41.60
1D	147.30	201.95	69.73		60		132.80	119.89	41.38
2A	147.40	204.32	70.55	160	5	40	133.06	173.99	60.08
2B	147.20	205.30	70.89		15		132.96	166.32	57.43
2C	146.94	204.07	70.47		30		132.30	115.12	39.75
2D	146.98	203.30	70.20		60		132.88	113.23	39.10
3A	146.88	205.25	70.87	170	5	40	131.95	173.76	60.00
3B	147.08	205.38	70.92		15		132.10	164.99	56.97
3C	147.30	200.95	69.39		30		133.04	109.03	37.65
3D	146.95	201.90	69.72		60		131.97	108.02	37.30

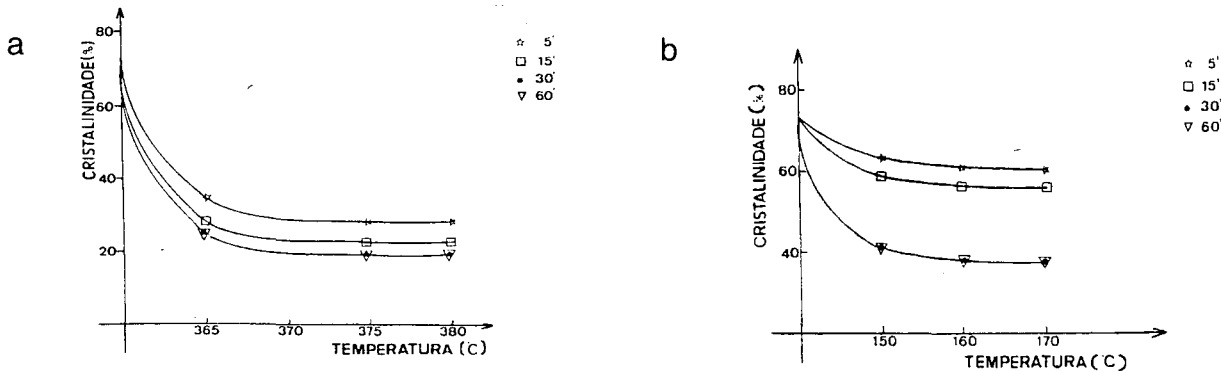


Figura 3 - Influência da Temperatura de Sinterização na Cristalinidade (a) PTFE (b) UHMWPE

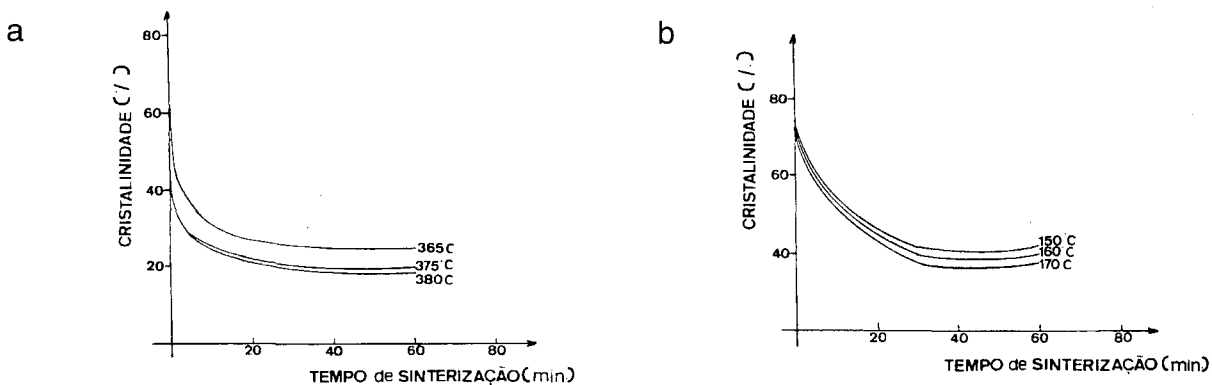


Figura 4 - Influência do tempo de sinterização na cristalinidade (a) PTFE (b) UHMWPE. Para o ciclo de fusão até a temperatura de interesse. Manutenção nesta temperatura por diferentes intervalos de tempo. Resfriamento a 40°C/min.

temperatura ou elevada diferença de temperatura entre a superfície externa e o centro da peça pode causar deformações de carácter irreversível. As peças obtidas nas dimensões do molde citado, é possível a utilização de apenas 1 razão de aquecimento, 60 e 65°C/h respectivamente para o PTFE e UHMWPE.

Peças de maior espessura, é necessário a utilização de menores razões de aquecimento e resfriamento. As peças devem ser mantidas por 4 horas na temperatura máxima, para que seja atingido o equilíbrio entre a camada externa e o centro da peça. As razões de resfriamento seguem o mesmo princípio do aquecimento;

portanto a razão máxima aplicada, foi de 60°C/h.

CONCLUSÃO

Em ambos os casos a simulação em DSC foi adequada para a determinação da temperatura e do intervalo de sinterização. O mecanismo proposto para a transferência de calor na sinterização é adequado, podendo ser aplicado para peças de quaisquer dimensões. Em peças maiores, para minimizar o efeito do gradiente térmico, são necessários vários patamares a temperatura constante.

Tabela 3 - Influência da Razão de Aquecimento-Resfriamento no Gradiente Térmico nos Ciclos de Sinterização do PTFE

Intervalo de Temperatura(°C)	Razão de aquecimento-resfriamento (°C/h) // Gradiente térmico (°C)									
	ciclo 1		ciclo 2		ciclo 3		ciclo 4		ciclo 5	
38-238	90	17.5	75	16	60	13	45	10	25	7.0
238-375	90	21	75	18	60	15.8	45	13	25	8.5
375	0*	21-3.4	0*	18-3.2	0*	16-3	0*	13-2.6	0*	8.5-2
375-260	90	18	75	17	60	14	45	11	25	8.0
260-38	90	16	75	15	60	12	45	9.0	25	6.5

Tabela 4 - Influência da Razão de Aquecimento-Resfriamento no Gradiente Térmico nos Ciclos de Sinterização do UHMWPE

Intervalo de Temperatura (°C)	Razão de aquecimento-resfriamento (°C/h) // Gradiente térmico (°C)									
	Ciclo 1		ciclo 2		ciclo 3		ciclo 4		ciclo 5	
38-107	90	22.5	75	17	65	13	45	11	25	7.0
107-170	90	24	75	20	65	16	45	13	25	8.0
170	0*	24-6	0*	20-4	0*	16-3.5	0*	13-2.8	0*	8-2
170-100	90	21	75	20	65	18	45	14	25	10
100-38	90	19	75	16	60	12	45	8.0	25	4.0

* Os cilindros são mantidos por um período de 4 horas na temperatura máxima.

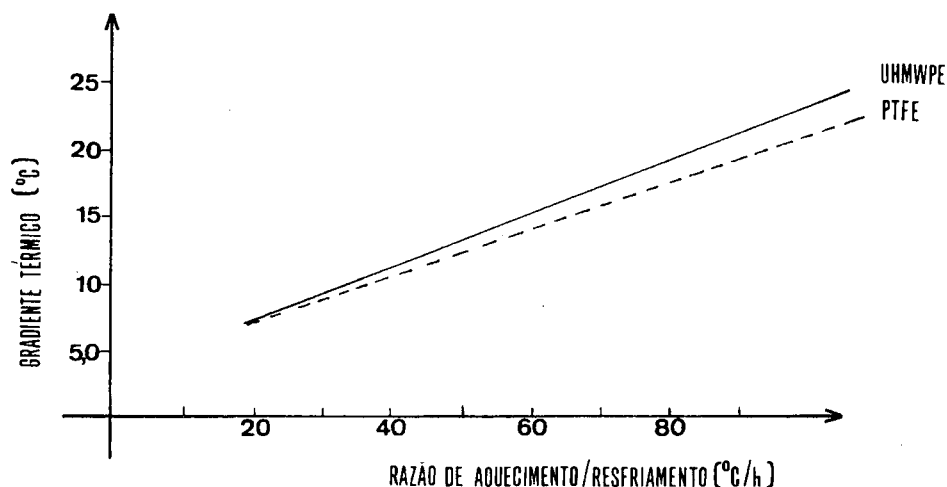


Figura 5 - Gradiente térmico médio em função da razão de aquecimento-resfriamento para peças com raio de 25.2mm a partir da temperatura ambiente até 375°C para o PTFE e 170°C para o UHMWPE.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho contou com apoio financeiro das CAPES, CNPq, CEPG/UFRJ e a utilização das dependências da ASBERIT S.A.

BIBLIOGRAFIA

- [1] - SHERRAT, S., In: Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 13, p. 623. Kirk Othmer (ed.) John Wiley and Sons. New York, 1980.
- [2] - E.I. Du pont de Nemours & Co. Inc. Informações Técnicas Teflon Dados de Projeto Mecânico, 1984.
- [3] - MCCANE, D.I., In: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Vol. 13, p. 623. N. Bikales (ed.) John Wiley New York, 1970.
- [4] - KOTRELEV, V. N. E SAMARA, V.I., Plast Massy 5, 1971. C. A. 75:64930. p. 52.
- [5] - FRIESER, E.P. E KREGER, H. Plastverarbeiter 14, 1963. C.A. 60:58351. p. 721.
- [6] - SCIGALA, R. E WLOCHOWICZ, A., Ware. Arch. Nauki Materials 9 (4), 1988. C.A. 112:21923z. p. 285.
- [7] - HOLMAN, J.P., Heat Transfer. Mc Graw Hill Kogakusha Ltd. Tokyo, 3^o ed. , 1972.
- [8] - KREITH, F., Princípios da transmissão de calor. Edgard Blücher Ltda. São Paulo, Brasil, 1969.
- [9] - INCROPERA, F. P. E WITT, O.P., Fundamentals of Heat Transfer. John Wiley & Sons. New York, 1981.
- [10] - PERRY, J.H., Chemical Engineers Handbook. 4^o ed., Mc Graw Hill Book Company. New York, 1963.
- [11] - ROHSENOW, M.W.; HARTNETT, J.P. E GANIC, E.N., Handbook of Heat Transfer Fundamentals. Eds. 2^o Editon, Mc Graw Hill Book Company, 1985.
- [12] - BENNING, A.F. E MARKWOOD JR., W.H. E., Du Pont Nemours & Co. U.S. 2,400,094, May 14, 1946.
- [13] - WATANABE, S.C., Nippon Balka Kogyo K.K. - Pat. J.P. 54-7343, July 07, 1980.
- [14] - ADRIANOVA, O.A.; VINOGRADOV, A.V.; VOLPERT, I.L. E DEMIDOVA, YU. V., Ser. Tekh Wauk 4, 1987. C.A. 108:22948r. p. 95.
- [15] - TAKEMOTO, M.; YOSHIHISA, Y.; KATSUTOSHI, Y. E ONOGI, H., Eur. Pat. Appl. Lp. 302, 513, February 08, 1989.
- [16] - KOSTROMINA, S.V.; ZUBOV, YU A.; SHIRINA, N.G. E TOMASHPOL' SKII, YU, Ya. Polymer Science USSR. Vol. 32 2, 1990. p. 388.
- [17] - YAMAGUCHI, S., Kobunshi Ronbunshu. 42(12), 1985. C.A. 104:89646b. p. 875.
- [18] - KHANNA, Y.P., Polymer Engineering and Science 30(24), 1990., p. 1615.
- [19] - RADHAKRISHNAN, S., Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141, 1986. p. 49.
- [20] - BAUMGAERTNER, E.R. e PARK, F., Allied Chemical Corp. Pat. U.S.A. 3,847,888. November 12, 1974.
- [21] - KADOI, H.; LUGÃO, A. E OIKAWA, H., In: V Seminário de Polímeros (IMA-UFRJ), 1986, p. 212.
- [22] - STARKEATHER JR., H.W., Macromolecules 19, 1986. p. 1131.
- [23] - STARKEATHER JR., H.W.; ZOLER, P.; JONES, G.A. E VEGA, A.J., Journal of Polymer Science Polymer Physics. Edition 20, 1982. p. 751.
- [24] - STARKEATHER JR., H.W., Journal of Polymer Science, Polymer Physics. Edition 23, 1985. p. 1177.
- [25] - GREBOWICZ, J.; PAN, R. E WUNDERLICH, B., Journal of Applied Polymer Science 38, 1988. p. 707.
- [26] - MARTINS, S.V.M. E TINOCO, A.R.G., In: I Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo, 1991. Vol. 2. p. 687.
- [27] - WANG, X.Y. E SALOVEY, R., Journal of Applied Polymer Science 34, 1987. p. 593.

Recebido em 15/01/94

Aprovado em 31/03/94