

# Análise de nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular com carbeto de boro

Carla S. Cosenza, Gabriel Ribeiro, João H. R. Oliveira, Ana K. B. Carneiro, Victor P. Piesiecki, Édio P. L. Júnior, Flávio J. H. T. V. Ramos\*

Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais –  
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270,  
Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil  
\*fallmasini@ima.ufrj.br

**RESUMO:** O objetivo deste estudo é analisar composições de nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) com a adição de carbeto de boro em diferentes proporções. Os corpos de prova foram produzidos utilizando uma prensa hidráulica com aquecimento e foram analisados na difração de raio X, calorimetria diferencial de varredura, e as superfícies dos corpos foram observados por microscópio. Foram notados aumento do cristalito, redução no grau de cristalinidade e um matriz mais fluido após a adição do carbeto.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nanocompósitos. Carbeto de Boro. UHMWPE.

**ABSTRACT:** The objective of this study is to analyze nanocomposites of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) with the addition of boron carbide in different proportions. The specimens were produced using a hydraulic press with heating and were analyzed in x-ray diffraction, differential scanning calorimeter and their surfaces were observed using a microscope. It was noticed the increase of the crystallite, reduction of the degree of crystallinity and a more fluid matrix after the addition of the carbide.

**KEYWORDS:** Nanocomposites. Boron Carbide. UHMWPE.

## 1. INTRODUÇÃO

O Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE – Ultra High Molecular Weight Polyethylene) é uma poliolefina com cadeias extremamente longas, com peso molecular geralmente maior do que  $1 \cdot 10^6$  g/mol. Esse polímero apresenta maior resistência a impactos, menor coeficiente de atrito, maior inércia química e maior resistência ao desgaste quando comparado a outros termoplásticos [1–3]. Todavia, a sua aplicação tem sido limitada pelos baixos módulos de elasticidade e capacidade de carga. Com o intuito de melhorar essas características, é usual adicionar cargas que gerem qualidades desejáveis no UHMWPE. Esse método já foi extensivamente estudado por diversos pesquisadores como Kang *et al.* [4], que observaram acréscimo na dureza, no grau de cristalinidade, na resistência a deformações e na temperatura de fusão ao adicionar micro e nanopartículas de hidroxapatita no UHMWPE. Khan *et al.* [5] reportaram que a resistência mecânica do UHMWPE aumentou consideravelmente com a adição de nanotubos de carbono. Tan *et al.* [6] estudaram os efeitos de suspensões coloidais de silício em tecidos de UHMWPE e observaram melhora na performance balística quando submetido a impactos com baixa velocidade.

A carga escolhida nessa pesquisa foi o carbeto de boro ( $B_4C$ ) por sua notável dureza, seu alto módulo de elasticidade e por sua excepcional resistência a fratura [7]. Compósitos de  $B_4C$  em matriz de UHMWPE ainda não foram amplamente estudados. Boyhov *et al.* [8] notaram melhorias nas propriedades mecânicas do UHMWPE quando foi adicionado o carbeto de boro por meios de um moinho de bolas. De modo similar, Sharma *et al.* [9] concluíram que a adição de carbeto de boro ao UHMWPE resultou em uma dureza e resistência a desgaste mais elevados.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O UHMWPE (UTEC 6540 -  $8 \cdot 10^6$  g/mol) foi forneci-

do pela Brasken. O  $B_4C$  (tamanho de partícula menor do que 50 nm) foi adquirido da SkySpring Nanomaterials, Inc. O polímero pulverizado foi misturado com a carga nas proporções de 0,0625%p, 0,1250%p, 0,2500%p, 0,5000%p, 1,0000%p e 2,0000%p em um moinho de bolas Marconi MA500 por 15 horas a 200 rpm. Foram empregadas esferas de alumina na proporção em massa de 6:5 (mistura:esferas). As misturas foram processadas na prensa hidráulica com aquecimento Solab SL-11 a 230°C durante 30 minutos. As amostras foram identificadas por: 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6, sendo a amostra 0 referente ao UHMWPE e as demais nas proporções crescentes.

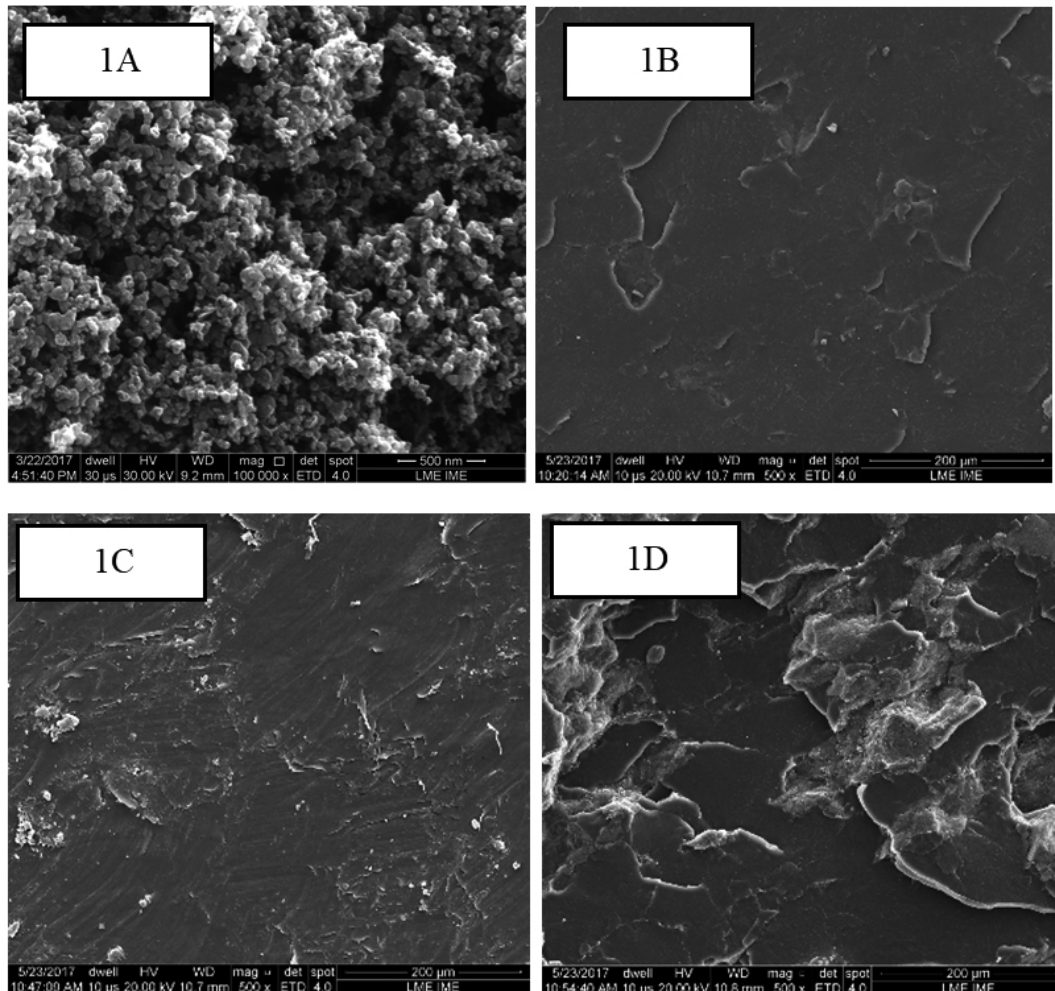
As análises de difração de raio X (XRD – X-Ray Diffraction) foram realizadas em um difratômetro X'Pert PRO, da PANalytical empregando radiação  $K\alpha$  do Co ( $\lambda = 0,1789$  nm) na faixa  $2\theta$  de 5 a 40°.

As análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC – Differential Scanning Calorimetry) foram realizadas utilizando o DSC 404 F1 Pegasus, da Netzsch, em atmosfera inerte de  $N_2$  (70 ml/min) com cadinhos de Al na faixa de temperatura de 30 a 200°C com taxa de 10°C/min.

A morfologia, dispersão e interface foram observadas por FEG-SEM (Field Emission Gun – Scanning Electron Microscopy) no microscópio QUANTA FEG 250, da FEI. O material sofreu recobrimento de platina e a tensão de aceleração foi de 20kV. A morfologia foi observada em amostras fraturadas após criogenia.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises de XRD foram normalizadas pela maior contagem obtida, referente ao polímero puro. A partir do gráfico constatou-se um comportamento similar das amostras. Os ângulos de Bragg obtidos estão de acordo com a carta JCPDS 00-054-1982 referente ao polietileno [10]. Os resultados de XRD foram consolidados na Tab.1, a qual o tamanho do cristalito foi calculado de acordo com a equação de Scherrer modificada [11].



**Fig.1** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das partículas nanométricas de carbeto de boro (1A), matriz fundida de UHMWPE puro (1B), nanocompósitos 1% (1C) e nanocompósitos com 2% de carga (1D), respectivamente.

**Tabela 1: Resultados de difração consolidados**

Amostra	2θ	2θ	2θ	L (nm)
0	25,1453	27,9465	35,1547	21,14105
1	25,1614	27,9574	35,1385	27,38832
2	25,1231	27,9289	35,1034	23,11350
3	25,1914	27,9793	35,1723	30,04862
4	25,2054	27,9849	35,1729	30,54854
5	25,1957	28,0008	35,1963	36,43088
6	25,1377	27,9282	35,1187	27,38832

**Tabela 2: Resultados de DSC**

A	Processados				Móidos			
	Tonset	Tmax	Tend	C%	Tonset	Tmax	Tend	C%
0	125	135	140	25	132	142	147	52
1	125	136	140	23	133	142	147	51
2	126	136	141	25	132	142	147	52
3	127	135	139	24	133	142	146	50
4	125	135	140	23	133	142	146	50
5	126	134	139	26	132	142	147	54
6	125	135	140	22	132	142	146	49
D.	0,7	0,7	0,8	1	0,3	0,2	0,4	1,7

$T_{onset}$ ;  $T_{max}$ ;  $T_{end}$  – expressos em °C and C (crystallinity)  
D. – desvio padrão

Observa-se um aumento do tamanho do cristalito calculado devido à adição de cargas quando comparado ao UHMWPE, evidenciando alterações na matriz polimérica.

Com relação as análises de DSC do primeiro aquecimento dos nanocompósitos (NC) e das misturas moídas, respectivamente. A Tab. 2 resume os resultados de DSC. Nota-se uma proximidade das temperaturas de início, máximo e término de fusão ( $T_{onset}$ ,  $T_{max}$  e  $T_{end}$ , respectivamente) das amostras moídas com carga em relação ao UHMWPE em pó. Entretanto ao se comparar com as amostras processadas observa-se um pequeno decréscimo nos valores de temperatura, causado pela limpeza da história térmica implicada pelo processamento. Observa-se uma tendência de redução no grau de cristalinidade concomitante com o aumento de centros de nucleação.

As morfologias e microestrutura das partículas de carbeto de boro e nanocompósitos foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens das partículas de carbeto de boro apresentaram-se aglomeradas, em escala nanométrica e formatos trapezoidais lamellares, enquanto o UHMWPE mostrou como característica, uma superfície típica de um polímero de alta densidade com fluidez, conforme se observa na Fig. 1a and 1b, respectivamente. O NC de 0,0625% apresentou uma morfologia fluida com cargas de carbeto de boro dispersas na superfície, assim como NC 0,125% . Similar a todos nanocompósitos porém com maior teores de carga, o compósito 1% destoou em termos de fluidez. Sua matriz mostrou-se muito conturbada e com muita rugosidade (Fig. 1c), semelhante ao compósito de 2% (Fig. 1d). Foi perceptível a formação de lâminas irregulares

diferente das demais amostras. Em geral, notou-se que o aumento no teor de carvão aumentava a rugosidade. Seria necessário um ensaio mecânico para avaliar se resultou em um NC mais quebradiço. Devido a não modificação superficial das cargas de carvão de boro sugere-se que não houve adesão interfacial eficiente entre matriz e carga, e aglomerações de carga observadas na morfologia em camadas dos NC.

## 4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados foi concluído que a adição de carvão de boro alterou algumas propriedades cristalográficas, e o arranjo cristalino do polímero como observada através da análise de difração de raios-x (XRD). A redução do grau de cristalinidade por DSC pode ser associada ao aumento do número de centros de nucleação que dificultam a recristalização da matriz polimérica. A análise de microscopia eletrônica de varredura (FEGSEM) possibilitou a observação de certo grau de fluidez das amostras, sendo apresentadas algumas alterações devido às distintas proporções de carga (carvão de boro) nos diferentes nanocompósitos e a característica lamelar do material inorgânico. Portanto a observação realizada por microscopia eletrônica de varredura, possibilitou observar a diferença de fluidez dos diferentes NC corroborando com as diferentes de cristalinidade observadas na análise de DSC.

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[20] D. Xiong and S. Ge, "Friction and wear properties of UHMWPE/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic under different lubricating conditions," *Wear*, vol. 250, no. 1, pp. 242–245, 2001.

- [21] P. Barbour, M. Stone, and J. Fisher, "A study of the wear resistance of three types of clinically applied UHMWPE for total replacement hip prostheses," *Biomaterials*, vol. 20, no. 22, pp. 2101–2106, 1999.
- [22] X. Dangsheng, "Friction and wear properties of uhmwpe composites reinforced with carbon fiber," *Materials letters*, vol. 59, no. 2, pp. 175–179, 2005.
- [23] X. Kang, W. Zhang, and C. Yang, "Mechanical properties study of micro- and nano-hydroxyapatite reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 133, no. 3, 2016.
- [24] M. R. Khan, H. Mahfuz, A. Adnan, I. Shabib, and T. Leventouri, "Elastic properties of UHMWPE-SWCNT nanocomposites fiber: An experimental, theoretic, and molecular dynamics evaluation," *Journal of materials engineering and performance*, vol. 22, no. 6, pp. 1593–1600, 2013.
- [25] V. Tan, T. Tay, and W. Teo, "Strengthening fabric armour with silica colloidal suspensions," *International journal of solids and structures*, vol. 42, no. 5, pp. 1561–1576, 2005.
- [26] K. Sairam, J. Sonber, T. C. Murthy, C. Subramanian, R. Hubli, and A. Suri, "Development of B<sub>4</sub>C-HfB<sub>2</sub> composites by reaction hot pressing," *International Journal of Refractory Metal and Hard Materials*, vol. 35, pp. 32–40, 2012.
- [27] A. Boykov, V. V. Tcherdyntsev, and V. Gulbin, "Structure and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene-filled with tungsten, carbon black, and boron carbide or nitride," *Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal*, vol. 7, no. 4, 2016.
- [28] S. Sharma, J. Bijwe, and S. Panier, "Assessment of potential of nano and micro-sized boron carbide particles to enhance the abrasive wear resistance of UHMWPE," *Composites Part B: Engineering*, vol. 99, pp. 312–320, 2016.
- [29] Russel, K. B., Heyding, R., *Polymer*, 38, 1409, (1997).
- [30] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, "Modified Scherrer equation to estimate more Accurately nano-crytsallite size using XRD", *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, 154-160, 2012.