

Marilda Munaro

**Desenvolvimento de blendas de polietileno com
desempenho aperfeiçoado para utilização no setor
elétrico.**

Tese apresentada como requisito parcial à
obtenção de grau de Doutor. Área de
concentração: Engenharia e Ciências dos
Materiais, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Leni Campos Akcelrud.

CURITIBA
Junho /2007

Para minha mãe e meu pai (*in memoriam*)

Agradecimentos

À Deus que pela sua bondade infinita deu coragem para superar os momentos difíceis desta jornada.

À minha orientadora Prof. Dra. Leni Akcelrud pelo apoio, dedicação e amizade ao longo destes anos, seus valiosos ensinamentos e entusiasmo ao trabalho que nos impulsiona a aprender e a crescer como profissionais.

À minha família e amigos que sempre me apoiaram e incentivaram nesta jornada.

Aos amigos do Lactec, pela amizade, companheirismo e toda ajuda direta ou indireta que prestaram na realização deste trabalho, em especial para Piazza, Guilherme, Suely, Paulo, Vitoldo, Giseli e Artur.

À amiga Joseane pelo apoio, ajuda e incentivo.

À Profa. Dra. Maria Teresa Bruno pela realização dos ensaios de RMN dos polímeros.

Aos amigos da COPEL pelo apoio recebido.

À UFPR pela oportunidade de cursar o doutorado, ao LACTEC e COPEL pelo espaço onde todo o trabalho foi realizado e suporte financeiro.

À Dow Química que gentil e prontamente nos cedeu os polímeros que foram objeto de estudo.

À todos os profissionais que de alguma maneira contribuíram para a realização do projeto.

Aos professores do PIPE com quem tive oportunidade de conviver, aprender e crescer.

"Em momentos de crise, só a imaginação é mais importante que o conhecimento".

Albert Einstein

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	VII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XII
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 REDES AÉREAS PROTEGIDAS	1
1.2 OBJETIVO	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 POLIETILENO	7
2.2 FISSURAÇÃO POR SOLICITAÇÃO MECÂNICA E AMBIENTAL	12
2.3 BLENDAIS	16
2.3.1 <i>Miscibilidade e compatibilidade</i>	17
2.3.2 <i>Miscibilidade e compatibilidade de blendas formadas por polímeros cristalinos</i>	20
2.3.3 <i>Blendas de polietileno</i>	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 MATERIAIS	24
3.1.1 <i>Preparação das blendas</i>	24
3.2 ENSAIOS REALIZADOS.....	26
3.2.1 <i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	26
3.2.2 <i>Análise dinâmico mecânica</i>	27
3.2.3 <i>Determinação do grau de cristalinidade por meio da densidade</i>	27
3.2.4 <i>Difratometria de raios-X</i>	28
3.2.5 <i>Determinação da dureza Shore D</i>	29
3.2.6 <i>Determinação da resistência à tração na ruptura</i>	29
3.2.7 <i>Determinação da resistência à fissuração</i>	29

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	31
4.2	CRISTALINIDADE	36
4.3	ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)	38
4.4	ENSAIOS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC).....	47
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS	49
4.6	RESISTÊNCIA À FISSURAÇÃO.....	51
5	CONCLUSÕES	54
6	TRABALHOS FUTUROS	56
	REFERÊNCIAS.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

HDPE - Polietileno de alta densidade.

LLDPE - Polietileno linear de baixa densidade.

LDPE - Polietileno de baixa densidade.

XLPE - Polietileno entrecruzado.

EPDM – copolímero de etileno propileno dieno.

ASTM - *American Society for Testing and Materials*.

ESC - Fissuração por solicitação mecânica e ambiental.

UHMWPE - Polietileno de ultra alto peso molecular.

Mn - Massa molar média numérica.

Mw - Massa molar média ponderal.

CH3/1000C - Número de ramificações por 1000 átomos de carbono.

DSC - Calorimetria diferencial de varredura.

RMN - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

$W_{c,h}$ - Grau de cristalinidade determinado pela entalpia de fusão.

ΔH_{fus} - Entalpia de fusão da amostra.

$\Delta H_{fus,c}$ - Entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino.

DMA - Análise dinâmico mecânica.

$W_{c,d}$ - Grau de cristalinidade determinado pela densidade.

ρ_s - Densidade da amostra.

ρ_c - Densidade do polietileno totalmente cristalino.

ρ_a – Densidade do polietileno totalmente amorfo.

λ - Comprimento de onda.

$W_{c,x}$ - Grau de cristalinidade determinado por difratometria de raios X.

I_c - Resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos.

I_a - Resultado da integração das intensidades de espalhamento da banda amorfa.

K_x - Fator de proporcionalidade para determinação da cristalinidade.

K - Coeficiente da equação de Scherrer, que depende da forma do cristalito.

B - Largura a meia altura do pico de difração de raios X.

L - Dimensão linear do cristalito.

C - Concentração de HDPE (em porcentagem).

$L_{(110)l}$ - Dimensão dos cristalitos no plano 110 para as blendas com LDPE.

$L_{(200)l}$ - Dimensão dos cristalitos no plano 200 para as blendas com LDPE.

$L_{(110)ll}$ - Dimensão dos cristalitos no plano 110 para as blendas com LLDPE.

$L_{(200)ll}$ - Dimensão dos cristalitos no plano 200 para as blendas com LLDPE.

W_{mL} - Média do grau de cristalinidade das blendas com LDPE.

W_{mLL} - Média do grau de cristalinidade das blendas com LLDPE.

E'' - Módulo de perda.

T_α - Temperatura de transição α .

W_{ml} - Grau de cristalinidade médio das blendas com LDPE.

W_{mll} - Grau de cristalinidade médio das blendas com LLDPE.

T_β - Temperatura de transição β .

$\tan \delta$ - Fator de perda.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1 - (a) Poda necessária à passagem da rede convencional com cabos nus por entre árvores; (b) túnel de poda necessária para a passagem da rede compacta por entre árvores; (c) recuperação da copa das árvores permitida pela transformação da rede convencional em rede compacta .2	
Figura 1-2 - Configuração de uma rede protegida.....	3
Figura 1-3 - Imagens de materiais usados nas redes protegidas de distribuição de energia elétrica apresentando: a) espaçador quebrado; b) laços de amarração quebrados; c) isolador quebrado e d) isolador com rachadura.	4
Figura 2-1 - a) molécula do gás etileno; b) unidade repetitiva do polietileno.....	7
Figura 2-2 - Representação esquemática da estrutura do esferulito ¹¹	8
Figura 2-3 - Imagem de microscopia ótica com luz polarizada onde podem ser vistos os esferulitos (cruz de malta) ¹¹	8
Figura 2-4 – Estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária ¹¹	9
Figura 2-5 - Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietilenos.....	10
Figura 2-6 - Representação esquemática de uma pré-fissura.....	13
Figura 2-7 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de: a) microestrutura de uma pré-fissura ; b) fibrilas rompidas ¹⁷	14

Figura 2-8 - Representação esquemática da morfologia de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível; c) blenda parcialmente miscível.	18
Figura 2-9 - Representação esquemática dos três tipos de comportamento das blendas.	19
Figura 3-1 - Representação do corpo-de-prova para ensaio de resistência à fissuração.	30
Figura 3-2 - a) Representação do sistema de ensaio de fissuração; b) imagem do sistema de ensaio de fissuração montado; c) corpos-de-prova curvados e fixados ao suporte.	30
Figura 4-1 - Espectro de difração de raios-X do polietileno.	31
Figura 4-2 - Espectros de difração de raios-X das blendas de LDPE/HDPE e dos polímeros puros entre os ângulos 2θ 15° e 26°.	32
Figura 4-3 - Espectros de difração de raios-X das blendas de LLDPE/HDPE e dos polímeros puros entre os ângulos 2θ 15° e 26°.	32
Figura 4-4 - Espectros de difração de raios-X entre os ângulos 2θ 26° e 60° dos polímeros puros e das blendas: a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE...	33
Figura 4-5 - Variação da dimensão (L) do cristalito em função da concentração(C) de HDPE nas blendas: a) LDPE/HDPE e b) LLDPE/HDPE.	34
Figura 4-6 - Diagrama do arranjo dos eixos cristalográficos em um cristal lamelar de polietileno.	35
Figura 4-7 - Variação do grau de cristalinidade (W) em função da concentração de HDPE (C) medido por difração de raio-X, DSC e densidade: a) blendas com LDPE; b) blendas com LLDPE.	36

Figura 4-8 - Média do grau de cristalinidade (W) em função da concentração de HDPE (C) com a reta da regressão linear: a) blendas com LDPE e b) blendas com LLDPE.....	37
Figura 4-9 - Módulo de perda das blendas: a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE	39
Figura 4-10 - Curvas do módulo de perda (E'') e os ajustes matemáticos das blendas LDPE/HDPE.....	40
Figura 4-11 - Curvas do módulo de perda (E'') e os ajustes matemáticos das blendas LDPE/HDPE.....	41
Figura 4-12 - Variação de T_α em função da concentração de HDPE.....	42
Figura 4-13 - Variação do grau de cristalinidade médio (W_m) em função da T_α : a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE.....	42
Figura 4-14 - Variação da dimensão dos cristalitos (L) em função da T_α : a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE.....	43
Figura 4-15 - Variação da temperatura de relaxação β (T_β) em função da concentração de HDPE.	45
Figura 4-16 - Curvas de $\tan \delta$ das blendas: a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE....	46
Figura 4-17 - Variação da $\tan \delta$ em função da concentração de HDPE nas blendas.	47
Figura 4-18 - Curvas de DSC das blendas: a) blendas LDPE/HDPE; b) blendas LLDPE/HDPE.	49
Figura 4-19 - Variação (a) de tensão de escoamento e (b) dureza Shore D em função da concentração de HDPE nas blendas.	50
Figura 4-20 - Alongamento na ruptura em função da concentração de HDPE nas blendas.....	51
Figura 4-21 - Tempo de falha no ensaio de fissuração em função da intensidade de $\tan \delta$	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1 – Características dos polímeros usados na preparação das blendas. 24

Tabela 4-1 - Planos correspondentes aos picos identificados nos difratogramas de raios-X. 34

Tabela 4-2 - Tempo de falha no ensaio de resistência à fissuração. 51

RESUMO

O HDPE é um polímero largamente usado no setor elétrico em aplicações externas onde as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas combinadas a alta resistência ambiental são as mais importantes. Entretanto, as condições de processamento podem gerar tensões mecânicas residuais que somadas à exposição ambiental são responsáveis pela falha prematura das peças.

Com o objetivo de desenvolver um material mais adequado para este setor, tentando combinar boa durabilidade com condições mais fáceis de processamento, foram preparadas blendas de HDPE com LLDPE e LDPE com variação sistemática da proporção dos componentes e suas morfologias e propriedades foram estudadas através de técnicas analíticas, procurando estabelecer relações quantitativas entre elas.

O melhor resultado foi obtido com blendas de LLDPE/HDPE que foi discutido em termos de morfologia e mobilidade da fase amorfa.

ABSTRACT

HDPE is the widest used polymer in outdoor applications when dielectric, mechanical and thermal behaviors combined with high environmental resistance are of major concern. Nevertheless the required conditions to process the material often lead to residual stresses that in connection with environmental exposure are responsible to premature failure. In an attempt to combine good durability with easier processing conditions of HDPE based materials, blends of the polymer with LDPE and LLDPE were developed and studied, with systematic variation in components ratio. Measurements of the degree of crystallinity and dynamical mechanical thermal tests were carried out, establishing quantitative relationships between morphological features and composition.

The best results in performance were obtained with HDPE/LLDPE blends, which are discussed in terms of morphology and mobility of amorphous phase.

1 INTRODUÇÃO

1.1 REDES AÉREAS PROTEGIDAS

As redes aéreas protegidas de distribuição de energia elétrica têm sido utilizadas desde os anos 50 nos Estados Unidos com o objetivo de permitir uma convivência mais harmoniosa entre redes de distribuição de energia elétrica e o meio ambiente. No Brasil, as primeiras experiências com este tipo de rede foram feitas no início dos anos 90, nas regiões sul e sudeste. Desde então se verificou uma crescente tendência para o uso de redes protegidas.

A compactação da rede permitida pelo uso de cabos cobertos, espaçadores e braços-suporte possibilita uma maior proximidade entre os cabos condutores, sem riscos de curto-circuito. Permite ainda, toques eventuais de galhos de árvores das proximidades, sem prejuízos para a rede. A rede protegida ocupa um espaço físico reduzido em comparação com a rede convencional e como consequência importante permite a diminuição do túnel de poda de árvores com mínimo prejuízo para a sua recuperação, conforme pode ser visto na Figura 1-1. Por não possuírem blindagem metálica e apresentarem campo elétrico não-nulo em sua superfície, os cabos utilizados nas redes compactas não podem ser considerados isolados, apenas protegidos ou cobertos.

É importante mencionar que esta rede pode usar os mesmos acessórios e as mesmas técnicas construtivas, operacionais e de manutenção da rede aérea convencional, diminuindo o custo e o tempo de construção. Adicionalmente, a

rede aérea compacta possibilita a utilização conjunta de sistemas de comunicação de dados e voz, TV a cabo e sistemas para automação de linhas e redes por meio de fibras óticas incorporadas no interior do cabo mensageiro¹⁻⁴.

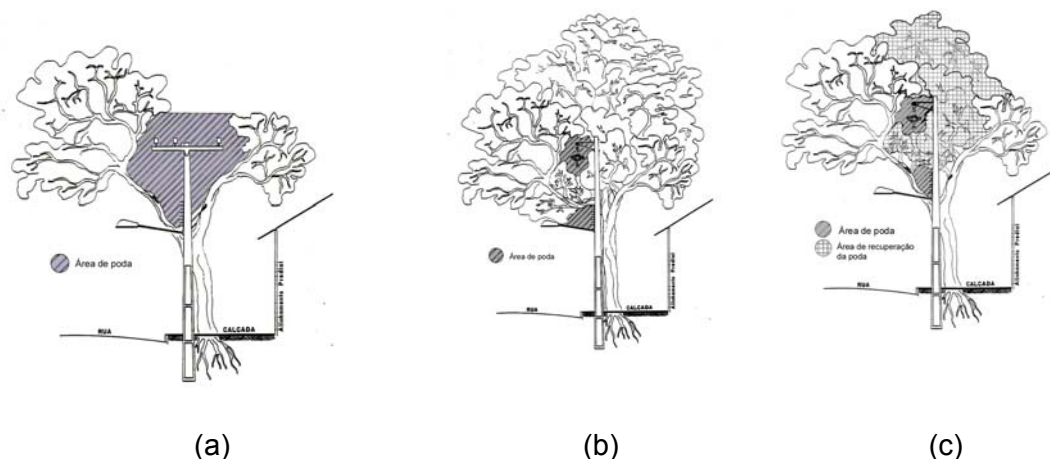


Figura 1-1 - (a) Poda necessária à passagem da rede convencional com cabos nus por entre árvores; (b) túnel de poda necessária para a passagem da rede compacta por entre árvores; (c) recuperação da copa das árvores permitida pela transformação da rede convencional em rede compacta⁵.

Basicamente, uma rede aérea protegida é composta por três condutores cobertos com camada de material polimérico apoiados em espaçadores ou em separadores, também em material polimérico, sustentados por um cabo mensageiro de aço. Os materiais poliméricos utilizados na cobertura dos cabos são o polietileno reticulado (XLPE) e o polietileno de alta densidade (HDPE). Atualmente podem ser encontrados cabos com cobertura em dupla camada, sendo camada interna em polietileno de baixa densidade (LDPE) ou XLPE e externa em HDPE, ou misturas de polietilenos estruturalmente diferentes.

Além dos espaçadores e separadores, geralmente confeccionados em HDPE, existem outros acessórios envolvidos na configuração de uma rede aérea compacta, que são os isoladores e sistemas de fixação (anéis, laços e fios), os

quais podem ser de HDPE, EPDM e borracha de silicone. A Figura 1-2 ilustra a configuração de uma rede protegida.



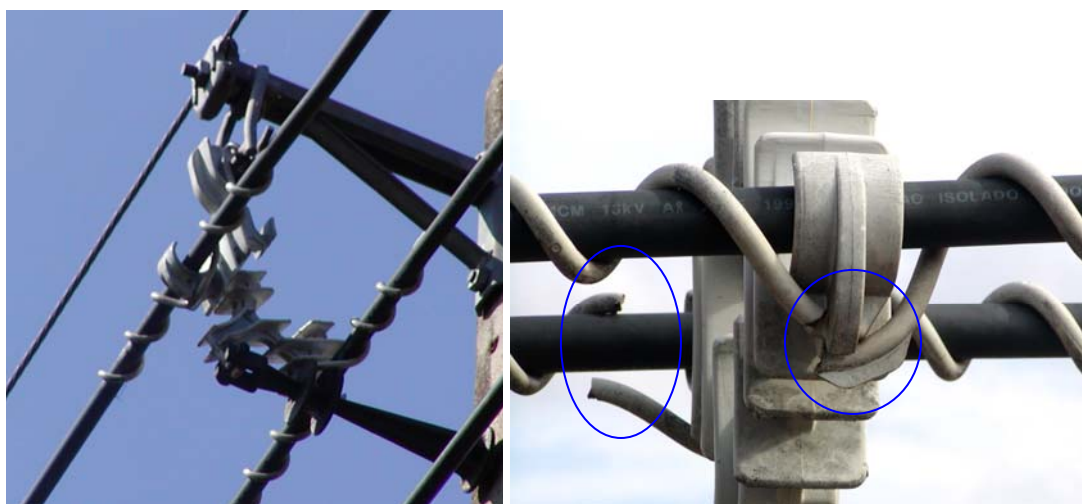
Figura 1-2 – Configuração de uma rede protegida.

Os cabos cobertos são indicados para instalações em redes aéreas de distribuição em zonas urbanas, instalações industriais (que apresentem índice de poluição médio a baixo) e zonas rurais, locais com praças e ruas arborizadas onde são constantes os desligamentos causados pelo contato entre a linha e objetos aterrados, e locais onde a carga do sistema justifique melhores índices de confiabilidade. Não se deve aplicar os cabos cobertos onde estes permaneçam grandes períodos em contato com galhos e troncos de árvores, o que provoca abrasão da cobertura⁶, regiões litorâneas agressivas e industriais com elevados índice de poluição.

Em resumo, este tipo de rede apresenta a versatilidade e economia própria de um sistema aéreo convencional, com a vantagem de compactação e confiabilidade próprias de um sistema que utiliza cabos isolados.

Apesar das vantagens do uso da rede protegida acima comentadas, alguns problemas foram observados ao longo dos anos com a sua utilização. O mais grave é a grande incidência de quebra dos espaçadores, laços de amarração e isoladores, como pode ser observado pela Figura 1-3. Estas quebras

devem-se principalmente ao estressamento múltiplo imposto à estes equipamentos, como solicitação mecânica estática e cíclica, tensões mecânicas residuais de processo e ambientais (umidade, poluição e radiação solar).



a)

b)



c)

d)

Figura 1-3 – Imagens de materiais usados nas redes protegidas de distribuição de energia elétrica apresentando: a) espaçador quebrado; b) laços de amarração quebrados; c) isolador quebrado e d) isolador com rachadura.

As falhas ilustradas na Figura 1-3 são provenientes de pequenas rachaduras que a princípio microscópicas, vão se ampliando com a ação conjunta da permeação do ar atmosférico e umidade, radiação solar e poluição.

Sinergicamente, tensões oriundas do processamento e moldagem, atuam no processo de deterioração. Este processo, chamado de fissuração, tem sido avaliado através de testes de resistência à fissuração (item 2.2) (ASTM D 1693 *Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics*⁷) permitindo a previsão da durabilidade dos artefatos e também a aplicabilidade de determinadas composições poliméricas.

O polietileno de alta densidade (HDPE) tem sido o polímero mais usado na manufatura dos equipamentos em questão devido à combinação de seu alto desempenho dielétrico com as características de resistências mecânica e térmica. No entanto, seu processamento requer condições de alta pressão e temperatura, e devido à grande tendência à cristalização na fase de resfriamento durante a moldagem, é freqüente o desenvolvimento de tensões internas nos artefatos moldados. O desafio nesta área é, portanto, encontrar materiais que combinem as propriedades de desempenho do HDPE com condições de processamento mais brandas, permitindo a confecção de equipamentos de maior durabilidade. Dentro deste contexto situa-se a contribuição desta tese.

1.2 OBJETIVO

Estabelecer correlações entre estrutura, morfologia e desempenho de blendas de polietileno, procurando obter formulações para a confecção de isoladores, espaçadores e outros acessórios utilizados na construção da rede protegida de distribuição elétrica, que apresentem características superiores em termos de processamento e durabilidade em relação aos empregados atualmente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIETILENO

Polietilenos são polímeros olefínicos obtidos através da polimerização do gás etileno⁸. A polimerização acontece na presença de catalisadores sob determinadas condições de pressão e temperatura. As macromoléculas apresentam ligação intermolecular tipo forças de Van der Waals. Na Figura 2-1 são apresentadas a molécula do etileno e a unidade repetitiva (mero) do polietileno.

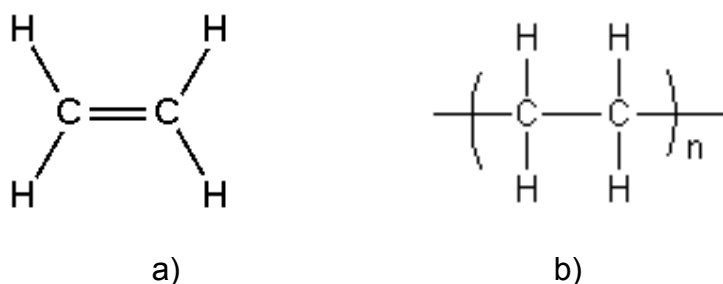


Figura 2-1 – a) molécula do gás etileno; b) unidade repetitiva do polietileno.

O polietileno é um polímero semicristalino, cuja parte cristalina é constituída de moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas. As lamelas são interconectadas por moléculas de interligação, as quais formam pontes interlamelares que constituem as regiões amorfas. A estrutura formada cresce radialmente formando esferulitos^{9,10} (Figura 2-2), que apresentam, sob luz polarizada, seqüência regular de anéis concêntricos em formato de cruz de malta¹¹ (Figura 2-3).

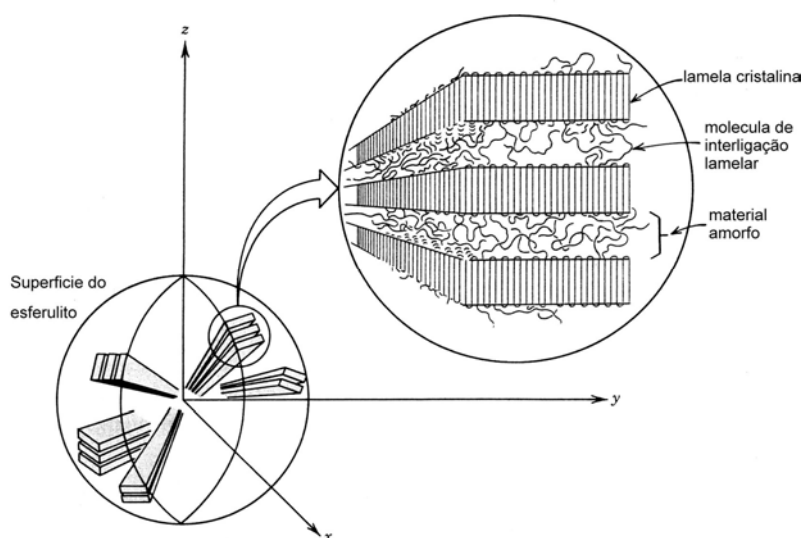


Figura 2-2 – Representação esquemática da estrutura do esferulito¹¹.

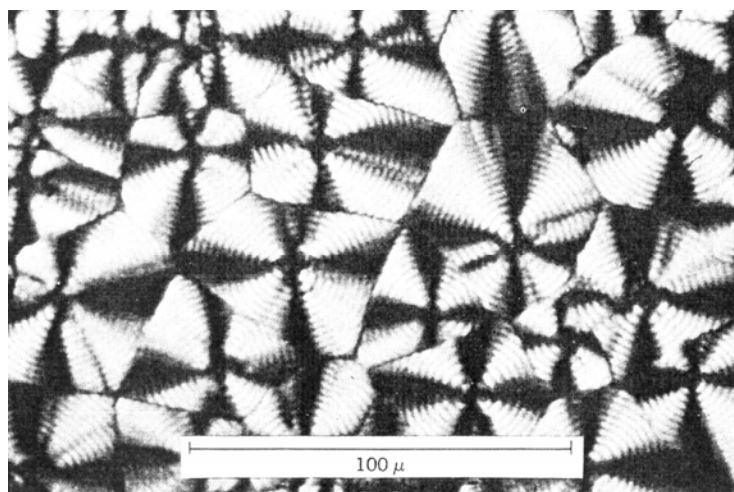


Figura 2-3 – Imagem de microscopia ótica com luz polarizada onde podem ser vistos os esferulitos (cruz de malta)¹¹.

A estrutura cristalina típica do polietileno é a hexagonal ortorrômbica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 0.741 \text{ nm}$, $b = 0.494 \text{ nm}$ e $c = 0.255 \text{ nm}$ ¹¹⁻¹³ (Figura 2-4). O polímero também pode apresentar estrutura cristalina metaestável monoclinica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 0,809\text{nm}$, $b=0,253\text{nm}$ e $c = 0,479\text{nm}$ ¹³.

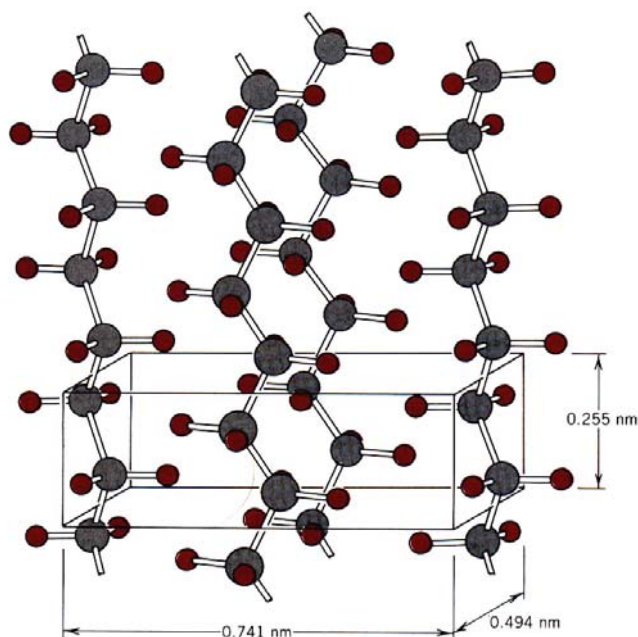


Figura 2-4 – Estrutura cristalina do polietileno com a representação da célula unitária¹¹.

A primeira produção comercial do polietileno deu-se em 1939 pela Imperial Chemical Industries Ltd, onde a polimerização do etileno foi realizada sob alta pressão. O produto obtido era um novo material com excelente propriedade de isolamento elétrica, sendo a sua primeira aplicação o isolamento de cabos submersos. Este material também foi de grande ajuda para o desenvolvimento de radares⁸.

Devido às suas excelentes propriedades dielétricas o polietileno é muito importante para o setor elétrico, sendo utilizado como material isolante em cabos isolados aéreos e submersos, cabos protegidos, isoladores, espaçadores e equipamentos usados nas construções das redes de distribuição e transmissão de energia elétrica.

Existe atualmente um grande número de polietilenos, que variam entre si na quantidade e tamanho das ramificações além da distribuição de peso molecular. Todos esses fatores interferem na cristalinidade do material e

conseqüentemente em seu comportamento físico. Na Figura 2-5 estão apresentados esquematicamente alguns tipos de polietileno.

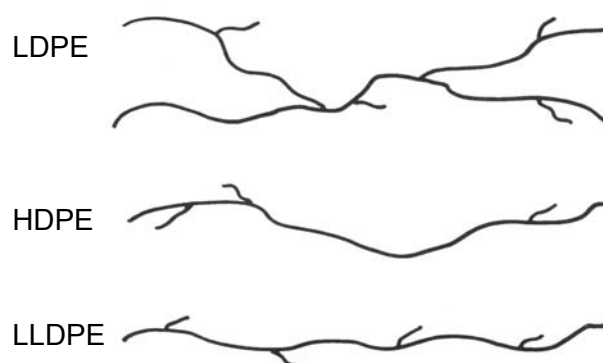


Figura 2-5 - Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietilenos.

As propriedades elétricas são pouco influenciadas pela densidade e pelo peso molecular do polímero. As propriedades mecânicas, no entanto, sofrem uma forte influência do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação das cadeias durante o processamento.

Polietilenos de baixa densidade (LDPE) comerciais tipicamente apresentam de 40 a 100 ramificações curtas (principalmente com 2 a 5 átomos de carbonos) para cada 1000 unidades de etileno¹⁴. O LDPE apresenta uma proporção de 10 ramificações curtas para cada ramificação longa. Esse polímero é sintetizado em condições de temperatura e pressão elevadas, apresenta densidade entre 0,912 a 0,935 g/cm³ e, devido ao grande número de ramificações, possui cerca de 50% de região amorfa e baixa temperatura de fusão na faixa de 100°C a 115 °C^{8, 14}.

Polietilenos de alta densidade (HDPE) são produzidos com iniciadores organometálicos, como os de Ziegler-Natta ou Phillips, possuem menos de 15 ramificações curtas (metila e etila) por 1000 unidades de etileno, não apresentando ramificações longas¹⁴. Devido a sua estrutura regular apresenta alta cristalinidade, com densidade entre 0,941 a 0,967 g/cm³. Esta estrutura

morfológica confere alta resistência química, dureza, rigidez, propriedades de barreira, resistência à tração e temperatura de fusão (próxima de 130°C). O HDPE com baixo peso molecular tem o aspecto de uma cera, e tem importância marginal quando comparado à utilização industrial na forma de plásticos rígidos, de altos pesos moleculares.

Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) pode ser sintetizado com pressão menor que 2068 kPa e temperatura próxima a 100°C. Atualmente é classificado como um copolímero que possui de 8 a 10% de alfa olefinas, como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno ou 1-octeno, produzido através de polimerização em solução ou em fase gasosa, não apresentando ramificações longas como o LDPE¹⁴. O tipo de catalisador empregado na polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações de cadeias curtas. Essa distribuição ocorre em função da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Geralmente, iniciadores metallocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogênea do que os do tipo Ziegler –Natta convencionais ^{15,16}.

Pelo controle da natureza e quantidade de alfa-olefina copolimerizada é possível produzir materiais com densidades e propriedades situadas entre as do LDPE e HDPE¹⁴.

2.2 FISSURAÇÃO POR SOLICITAÇÃO MECÂNICA E AMBIENTAL

Fissuração por solicitação mecânica e ambiental (*environmental stress cracking* – ESC) é um processo lento de crescimento de fissuras que resulta da contínua aplicação de pequena carga, em temperatura próxima da ambiente, na presença de um agente ambiental agressivo. Este tipo de falha é caracterizado pela presença de fissuras macroscópicas e com uma estrutura fibrilar formada antes da fissura real^{17, 18}.

A fissuração por solicitação mecânica pode ser definida como o fenômeno de formação de fissuras, internas ou externas, causada pela solicitação mecânica de tração com valores inferiores aos necessários para provocar ruptura do material em um intervalo de tempo curto, e pode ser acelerado pela presença de um agente ambiental adequado^{19, 20}.

Esse fenômeno é considerado responsável por 20 a 30% das falhas em plásticos de engenharia em serviço²¹⁻²³, principalmente para polímeros amorfos em estado vítreo. O polietileno, como já mostrado, é um polímero semicristalino, no entanto, em muitas aplicações o polietileno é simultaneamente exposto a solicitações como a tensão mecânica (externa devido a aplicação de tensão em serviço e/ou interna por tensão residual de processo²⁴), ação química (agentes de limpeza, lubrificantes, óleos, tintas, etc.)²³ e/ou agentes ambientais (umidade, temperatura radiação solar e poluição). Esses fatores atuando sinergicamente levam esse polímero a sofrer falhas causadas pelo ESC. Também foi observada, para o polietileno, a formação de fissuras mesmo na ausência de agentes ambientais agressivos^{25, 26}. O processo de ESC é muito importante para as

propriedades do polietileno, pois determina o tempo de vida útil de uma peça que trabalha sob condições de exposição ao meio ambiente¹⁷.

Defeitos na superfície do material produzem concentração de tensões, e facilitam a formação de pré-fissuras (estrutura formada antes da fissura - *crazes*), acelerando, portanto, o processo de ruptura frágil. Tais defeitos incluem entalhes, vazios, inclusões e heterogeneidades²⁶.

O mecanismo básico do ESC pode ser descrito como a formação de pequenos vazios (<30nm), que coalescem formando regiões planares tornando-se fissuras que podem propagar-se até a ruptura do material^{27, 28}.

Antes da formação da fissura é observada a formação da pré-fissura, representada esquematicamente na Figura 2-6²⁹. A presença de fibrilas no interior das pré-fissuras (*craze*) torna-as capazes de suportar carga mecânica, ao contrário das fissuras verdadeiras. Conforme crescem, as pré-fissuras eventualmente atingem um comprimento crítico, dando origem às fissuras.

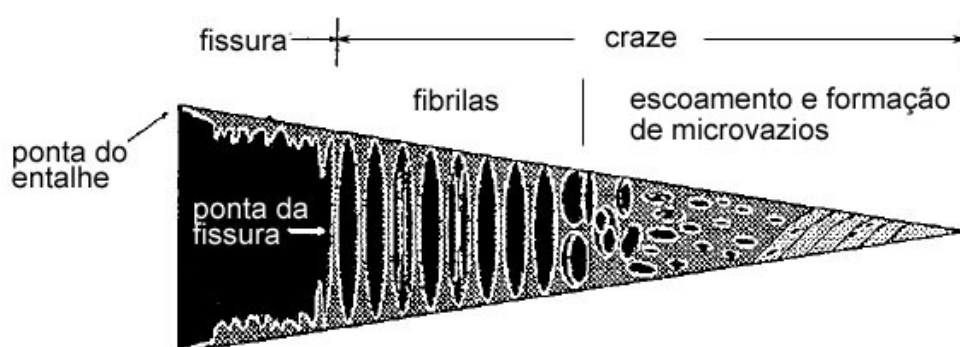


Figura 2-6 – Representação esquemática de uma pré-fissura.

A Figura 2-7 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura onde pode ser observada a microestrutura de uma pré-fissura com fibrilas e fibrilas rompidas dando início à fissura.

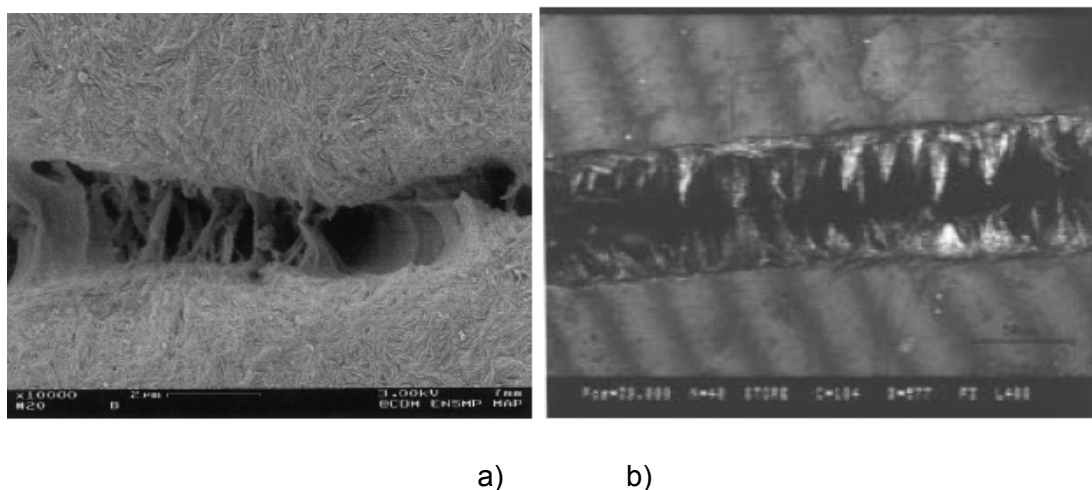


Figura 2-7 - Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura de: a) microestrutura de uma pré-fissura³⁰; b) fibrilas rompidas¹⁷.

Alguns mecanismos moleculares têm sido propostos para explicar o ESC nos polietilenos. Lustiger *et al*²⁵ sugerem que falhas interlamelares controlam o processo, que é altamente influenciado pela quantidade de moléculas de interligação lamelar (*tie molecules*). Brown *et al*³¹ afirmam que a resistência do polietileno ao lento crescimento de fissuras é governada pela região cristalina e não pela região amorfa. Este modelo envolve o desenovelamento das moléculas em estado amorfo entre as regiões cristalinas, o número de moléculas de interligação lamelar e a força de ancoramento entre os cristais.

Moléculas de interligação lamelar são partes das cadeias poliméricas que ligam duas ou mais lamelas cristalinas através da fase amorfa interlamelar, ou seja, a seção de uma molécula polimérica que participou da cristalização em dois ou mais cristais diferentes^{13, 28}.

Vários autores concordam que a densidade de moléculas de interligação lamelar está diretamente relacionada com o aumento da resistência ao ESC^{17,29-33}, podendo estar relacionada com o número de ramificações curtas^{33,34} e com a massa molar do polímero³².

Alguns fatores externos, que não estão diretamente relacionados com a microestrutura da cadeia do polímero, podem influenciar a resistência a ESC como a história térmica da amostra, temperatura de processamento e a temperatura do molde. Estas variáveis podem ser normalmente relacionadas com mudanças da morfologia cristalina e com defeitos superficiais^{35, 36}. Por exemplo, a resistência à fissuração aumenta com o rápido resfriamento do polietileno a partir do fundido, porque ocorre a formação de lamelas menores e o aumento de moléculas de interligação. Entretanto, este ganho na resistência a fissuração é temporário, após certo período de tempo o material volta a ter a mesma resistência à fissuração do material com resfriamento lento, provavelmente devido ao crescimento das lamelas através de cristalização secundária³⁷.

O polietileno é um material que apresenta duas fases com propriedades bastante distintas. A temperatura ambiente encontra-se acima da transição vítrea e, portanto, a sua fase amorfa é borrachosa e pode sofrer escoamento quando da aplicação de carga. Ao mesmo tempo também é resistente, devido à rede formada pelos cristais e ao emaranhamento da fase amorfa. Este fato indica que o tamanho da fibrila na pré-fissura pode ser determinado pela mobilidade da fase amorfa³⁸.

2.3 BLENIDAS

A evolução da produção comercial de termoplásticos provocou uma grande expansão no desenvolvimento técnico e científico da área. Esta evolução trouxe a possibilidade de se produzir novos materiais, através das modificações de polímeros já existentes, aportando novas possibilidades de aplicação ou facilitando o processamento. A primeira técnica de modificação consistiu no emprego de mais de um monômero na reação de polimerização, a copolimerização. Outra abordagem, aparentemente mais simples, baseia-se na mistura de dois ou mais polímeros, formando uma blenda, que em princípio é mais interessante economicamente que a copolimerização^{9, 39, 40}.

Assim, pode-se definir blendas poliméricas como materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles³⁹.

Misturas poliméricas homogêneas em soluções sólidas dificilmente são formadas devido à imiscibilidade inerente à maioria dos pares de polímeros, oriunda de fatores termodinâmicos. Apesar dos pares poliméricos dificilmente formarem soluções sólidas homogêneas, é possível a preparação de sistemas com propriedades úteis, formando o que chamamos de blendas compatíveis. Um dos objetivos na área de preparação de blendas é tornar compatíveis sistemas inicialmente incompatíveis procurando melhorar a razão custo/desempenho de plásticos comerciais, por vezes reduzindo o custo final do produto, pela melhora da processabilidade e ou ainda pela obtenção de propriedades específicas para determinado uso.

Outro fator importante no estudo de blendas é a cristalização. Quando um dos componentes pode cristalizar, o outro poderá interferir na formação dos cristais, mudando a morfologia cristalina inicial do polímero. Se ambos os componentes são cristalizáveis a estrutura final poderá ser bem mais complexa.

2.3.1 Miscibilidade e compatibilidade

O termo compatibilidade pode por vezes ser considerado sinônimo de miscibilidade, o que não é correto. O melhor sinônimo para miscibilidade, no caso de estudo de blendas, seria solubilidade, pois uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre moléculas diferentes, ou seja, não ocorre separação de fase. Uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em maior concentração poderia ser chamado de solvente e o em menor concentração de soluto ³⁹.

O termo solubilidade não é aplicado comumente no estudo de blendas devido ao fato que as primeiras blendas obtidas eram imiscíveis, onde o termo solubilidade não se aplicaria. A descoberta de blendas totalmente miscíveis é bem mais recente, só então se passou a usar o termo miscibilidade.

Blendas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis dependendo do grau de interação entre os polímeros componentes como representado esquematicamente na Figura 2-8.

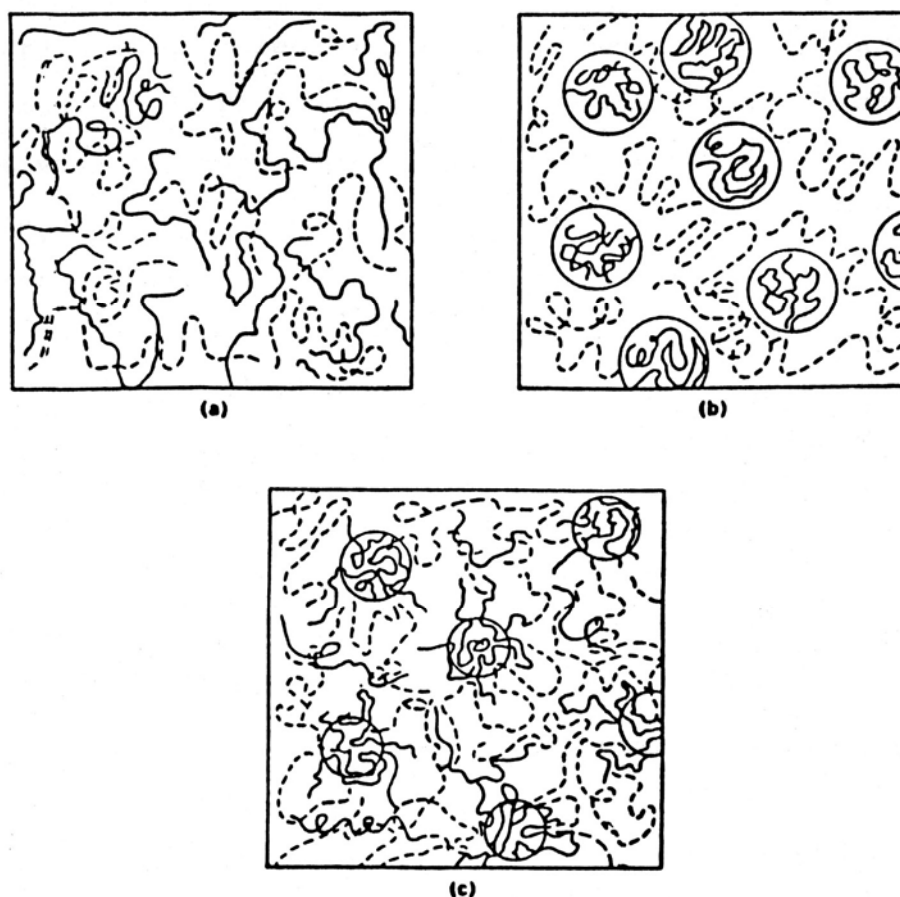


Figura 2-8 – Representação esquemática da morfologia de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada): a) blenda miscível; b) blenda imiscível; c) blenda parcialmente miscível.

Compatibilidade é um termo mais abrangente que a miscibilidade, e tem conotação tecnológica, visando indicar a possibilidade de mistura entre os componentes, em diversos graus e morfologias, usando-se técnicas apropriadas. Miscibilidade é uma propriedade termodinâmica intrínseca do par em questão, que pode ser descrita através de relações teóricas, e representa estados de mistura entre os componentes, em nível molecular. A compatibilidade é representada por estados de mistura onde as características finais da blenda podem ser manipuladas dentro de certos limites para se atingir um conjunto de propriedades desejadas. Blendas miscíveis são raras, mas as compatíveis são

inúmeras. Um exemplo destas seria a mistura de um polímero quebradiço com um elastômero, com o intuito de aumentar a resistência ao impacto. A borracha incorporada forma partículas imiscíveis dispersas na matriz rígida, que são capazes de absorver a energia gerada pelo impacto melhorando esta propriedade. O sistema obtido neste caso apresenta duas fases, a matriz formada pelo polímero rígido e a fase dispersa formada pelas partículas de borracha. Esta blenda é imiscível, no entanto, compatível por atender aos objetivos desejados.

Um sistema incompatível é aquele formado por componentes que após a mistura apresentem propriedades desejadas inferiores às dos componentes individuais.

Blendas poliméricas miscíveis podem apresentar propriedades intermediárias entre as propriedades individuais dos componentes. No entanto blendas imiscíveis, compatíveis e incompatíveis, podem exibir variações tanto positivas como negativas em relação às propriedades individuais dos componentes, como ilustrado na Figura 2-9.

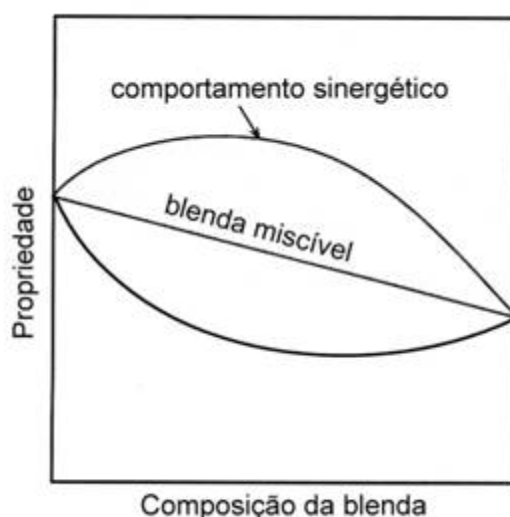


Figura 2-9 – Representação esquemática dos três tipos de comportamento das blendas.

2.3.2 Miscibilidade e compatibilidade de blendas formadas por polímeros cristalinos

A grande maioria dos estudos termodinâmicos foi desenvolvida para polímeros amorfos, ou seja, polímeros que não apresentam estruturas cristalinas, e, portanto, estas teorias não são aplicáveis a polímeros cristalinos³⁹.

Os polímeros comerciais ditos cristalinos são na verdade materiais semicristalinos. A cristalinidade completa somente é conseguida em nível laboratorial (monocristais) e é muito importante em investigações de morfologia elementar. Na prática coexiste sempre com os cristais uma fase amorfa que não cristaliza, devido principalmente à fatores cinéticos. Esses sistemas com duas fases, amorfa e cristalina, possuem características de ambas, que são bastante distintas.

Quando um polímero cristalino é utilizado na preparação de blendas dificilmente será possível obter um sistema totalmente miscível. Este fato diminui a possibilidade de se obter um sistema compatível. Entretanto, existe um número crescente de blendas onde pelo menos um dos componentes é cristalino, tais como blendas de poliamida com elastômero⁴¹, poliamida e polipropileno^{42,43}, polietileno e polipropileno⁴⁴⁻⁴⁶, polipropileno e elastômero^{47,48}, etc.

Blendas compatíveis onde pelo menos um componente é cristalizável, geralmente são miscíveis no estado fundido, mas durante o resfriamento esta blenda se separa em duas ou mais fases.

Na preparação de uma blenda, onde um dos componentes cristaliza e o outro não, é possível ter quatro fases, representadas pela: parte cristalina do polímero cristalizável; parte amorfa do polímero cristalizável que não se mistura

com o outro polímero; fase relativa à mistura das partes amorfas de ambos os polímeros; e fase do polímero amorfo que não se mistura com a parte amorfa do polímero cristalino. No caso de uma blenda formada por dois componentes cristalizáveis seria possível obter seis fases⁴⁹. Em estruturas como estas, ocorre a formação de um grande número de interfaces, que são regiões de concentração de tensões, reduzindo a possibilidade de compatibilidade neste tipo de blenda.

As propriedades físicas das blends poliméricas são extremamente dependentes da morfologia. As propriedades mecânicas e ópticas de blends com fases separadas são diferentes daquelas correspondentes à misturas homogêneas^{13, 50}. O conhecimento dos parâmetros que governam a miscibilidade tem importância crucial na aplicação final. Entre os fatores que decidem se o sistema apresentará uma ou mais fases estão o peso molecular dos polímeros constituintes, composição das blends e a interação física ou química entre as espécies. Para blends com polímeros semicristalinos, as propriedades finais têm grande dependência da estrutura cristalina, da morfologia das fases e da adesão interfacial.

Alguns dos aspectos mais importantes a serem avaliados em blends com componentes cristalizáveis são: a variação da temperatura de fusão; do grau de cristalinidade; do tamanho e forma dos esferulitos; e espessuras lamelares e interlamelares⁵¹. A variação da temperatura de fusão pode indicar a magnitude da interação polímero-polímero.

2.3.3 Blendas de polietileno

Nos últimos anos, especial atenção tem sido dirigida ao estudo de blendas envolvendo polietilenos ⁵²⁻⁵⁹, com dupla motivação: geração de propriedades específicas de interesse tecnológico e entendimento científico das condições físico-químicas ligadas à miscibilidade ou à segregação de fase.

Em muitas composições de blendas de LDPE com LLDPE e HDPE são observadas cristalizações separadas dos componentes, com dois picos de fusão distintos ^{54,58,60-63}. Por outro lado, blendas de HDPE com LLDPE, LDPE ou polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) podem apresentar co-cristalização onde os dois polímeros formam cristais isomórficos, ou seja, as cadeias de ambos os polímeros participam na formação do mesmo cristalito ^{49,54,63}.

A ocorrência de co-cristalização em blendas poliméricas é pouco comum, sendo observada para alguns pares poliméricos entre os quais se encontram poli(fluoreto de vinila)/poli(fluoreto de vinilideno) poli(4-metilpenteno)/poli(-4-metilhexeno), LLDPE/HDPE e UHMPE/HDPE ⁴⁹.

Blendas de polímeros isomórficos são miscíveis em ambos os estados fundido e cristalino, e conseqüentemente apresentam apenas uma temperatura de fusão e transição vítrea.

A possibilidade de formação de blendas de PE que apresentem co-cristalização depende principalmente do número e tamanho das ramificações ⁶⁴⁻⁶⁷. Estudos de simulação procurando avaliar o efeito das ramificações na estrutura morfológica de blendas de polietileno revelaram que haveria segregação e imiscibilidade no estado fundido em blendas de LDPE com HDPE, nas quais LDPE apresenta mais de 30 ramificações longas para cada mil átomos de carbono ⁶⁵. Para blendas de HDPE e LLDPE, a separação de fase ocorre quando

a quantidade de ramificações aumenta para 40 ramos por 1000 átomos de carbono. Até 40 ramificações por 1000 átomos de carbono observou-se separação parcial de micro fases e acima de 60 ramificações foi observada separação total de fases⁶⁷. Em blendas de LDPE (obtido por copolimerização com 1-buteno), com HDPE foi observada separação de fase quando o número de ramificações alcançou 40 ramos para cada 1000 átomos de carbono⁶⁴. Essas simulações foram realizadas para o estado fundido, e têm alta relevância, pois se ocorre separação de fase no estado fundido as cadeias se organizarão independentemente, e a co-cristalização não poderá ocorrer. No entanto, na maioria dos casos, mesmo cadeias miscíveis no estado fundido podem apresentar separação de fase no estado sólido.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Na obtenção das blendas foram utilizados os polietilenos de baixa densidade linear (LLDPE), de baixa densidade (LDPE) e de alta densidade (HDPE) fornecidos pela Dow Química com as características apresentadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 – Características dos polímeros usados na preparação das blendas.

Polímero	Mn	Mw	Índice de fluidez (190°C/2,16kg) g/10 min.	CH ₃ /1000C ^a
HDPE	14460	59407	8,0	0
LLDPE	19110	88399	1,0	30 ^b
LDPE	13179	68386	0,7	58 ^c

^a determinado por RMN

^b ramificações com 6 átomos de carbono

^c ramificações com 6 e 4 átomos de carbono.

3.1.1 Preparação das blendas

A preparação das blendas pode seguir duas técnicas: através de mistura por solução dos componentes em solvente adequado ou por mistura mecânica.

A preparação através de solução mostrou ser uma metodologia demorada em decorrência da lentidão da solubilização dos componentes e

evaporação do solvente. Além disso, este método gasta grande quantidade de solvente para preparação de pequena quantidade de amostra. Dessa forma, optou-se pela mistura mecânica, que faz as misturas através do aquecimento por cisalhamento do material, sendo este um método normalmente usado industrialmente.

As amostras foram preparadas em um homogenizador de laboratório, tipo Draiz MH 100, fabricado pela MH Equipamentos, com 3600 rpm/min. As misturas obtidas foram submetidas a termoprensagem, a 150°C, em moldes de alumínio protegidos por folhas de acetato, com posterior resfriamento lento ao ar, até a temperatura ambiente. A carga utilizada foi de 2 toneladas, aplicada inicialmente por 3 minutos, depois foi aumentada para 4 toneladas por 2 minutos, permanecendo mais 2 minutos com 6 toneladas.

Os componentes foram misturados nas proporções 10, 30, 50, 70 e 90% de LLDPE em HDPE e LDPE em HDPE.

Para representar as composições foi utilizada a seguinte simbologia: LH para as composições com LDPE e HDPE, LLH para as composições com LLDPE e HDPE, sendo utilizado números para representar as concentrações. O primeiro número representa a concentração do LDPE ou LLDPE o segundo a concentração do HDPE nas blendas, isto é, para a simbologia LH 3070, tem-se 30% de LDPE e 70% HDPE na blenda.

3.2 ENSAIOS REALIZADOS

3.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado em equipamento NETZSCH DSC modelo 204 F1, na região de 20 a 200°C, em atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo a 200°C por 5 min, então resfriado a taxa de 10°C/min até 20°C. Esse processo foi repetido por 2 vezes na mesma amostra, sendo aproveitados os resultados da segunda varredura. Através desse ensaio foram obtidas a entalpia e a temperatura de fusão.

Para o cálculo do grau de cristalinidade ($W_{c,h}$) foi considerada a entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino como 290 J/g⁶². O cálculo foi realizado conforme a Equação 1.

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_{fus,c}} \times 100\% \quad (1)$$

Onde: ΔH_{fus} e $\Delta H_{fus,c}$ são respectivamente a entalpia de fusão da amostra e entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino.

3.2.2 Análise dinâmico mecânica

O ensaio foi realizado em equipamento DMA 242 Netzsch no modo de tração⁶⁸, na faixa de temperatura de -170 a 110°C em atmosfera de nitrogênio (50ml/min), com a frequência da força dinâmica de 50Hz e taxa de aquecimento do forno de 3°C/min. O comprimento da amostra medido a temperatura ambiente foi de 10mm.

O ensaio foi realizado nos filmes obtidos por termoprensagem com aproximadamente 0,1 mm de espessura.

3.2.3 Determinação do grau de cristalinidade por meio da densidade

O ensaio da determinação da densidade foi realizado conforme norma ASTM D 792⁶⁹, com auxílio de balança marca Sartorius e acessórios para medida de densidade. Foram realizadas 5 medidas para cada amostra. Os corpos-de-prova foram obtidos de placas de 1mm de espessura preparadas por termoprensagem.

O grau de cristalinidade, fração em massa ($W_{c,d}$), foi calculado com base na densidade (ρ) através da Equação 2.

$$W_{c,d} = \frac{1/\rho_s - 1/\rho_a}{1/\rho_c - 1/\rho_a} \times 100\% \quad (2)$$

onde ρ_s , ρ_c e ρ_a são a densidade da amostra, do polietileno totalmente cristalino (1,00 g/cm³) e totalmente amorfo (0,852 g/cm³), respectivamente^{62,70}.

3.2.4 Difratometria de raios-X

Nos ensaios de difratometria de raios-X foi utilizado equipamento Philips X'Pert. Os corpos-de-prova foram obtidos de placas do material polimérico termoprensado. A varredura foi feita entre os ângulos $2\theta = 5^\circ$ e 70° . Utilizando a radiação de $\text{CuK}\alpha$ com λ 1,5418 Å, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade ($W_{c,x}$), por meio dos picos cristalinos e banda amorfa na faixa de ângulos 2θ foi de 15° a 25° , foi utilizada a Equação 3:

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + K_x I_a} \times 100\% \quad (3)$$

onde:

I_c e I_a são o resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos e banda amorfa respectivamente;

K_x é o fator de proporcionalidade para determinação da cristalinidade, foi usado o valor de 1,235⁷¹.

A dimensão linear dos cristalitos, nos planos 110 e 200, foi determinada pela equação de Scherrer (Equação 4).

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

onde:

k é um coeficiente que depende da forma do cristalito; quando este formato não é conhecido usa-se o valor 0,9⁷²;

B é a largura a meia altura do pico de difração;

λ é o comprimento de onda do raios-X ;

e L a dimensão do cristalito.

3.2.5 Determinação da dureza Shore D

Este ensaio é baseado na penetração de um indentador com formato específico, no caso Shore D, em amostras poliméricas por um período de tempo e carga pré-definidos. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com auxílio do Durômetro marca Bareiss modelo HPE - D, conforme a norma ASTM D 2240 ⁷³, utilizando carga de 5 kgf. A leitura do medidor do durômetro é realizada 15 segundos após a estabilização do indicador do aparelho.

3.2.6 Determinação da resistência à tração na ruptura

O ensaio de resistência à tração na ruptura foi realizado conforme norma ASTM 638⁷⁴, onde 5 corpos-de-prova na forma de gravatas foram submetidos a tração até a ruptura, em equipamento Instron 4467 com célula de carga 100 kN. O distanciamento das garras foi de 50 mm/min e o comprimento inicial da amostra medido a temperatura ambiente, 10 mm. Através deste ensaio foram obtidos a tensão de escoamento e o alongamento à ruptura.

3.2.7 Determinação da resistência à fissuração

O ensaio de determinação da resistência à fissuração foi realizado conforme a norma ASTM D 1693⁷. Foram cortados 10 corpos-de-prova nas

dimensões de 38 x 13 x 1 mm com entalhe, conforme mostrado na Figura 3-1. O entalhe é feito para acelerar o processo de fissuração.

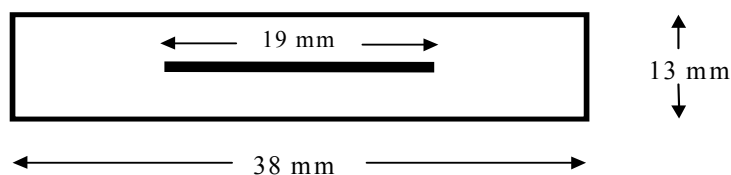


Figura 3-1 - Representação do corpo-de-prova para ensaio de resistência à fissuração.

Os corpos-de-prova foram curvados em forma de “U” e colocados em um suporte para manter a curvatura, mergulhados em uma solução aquosa a 10% com sabão aniônico (Triton X 100) a 50°C, conforme mostrado na Figura 3-2. As inspeções foram realizadas inicialmente a cada hora, e posteriormente em intervalos de 8 horas.

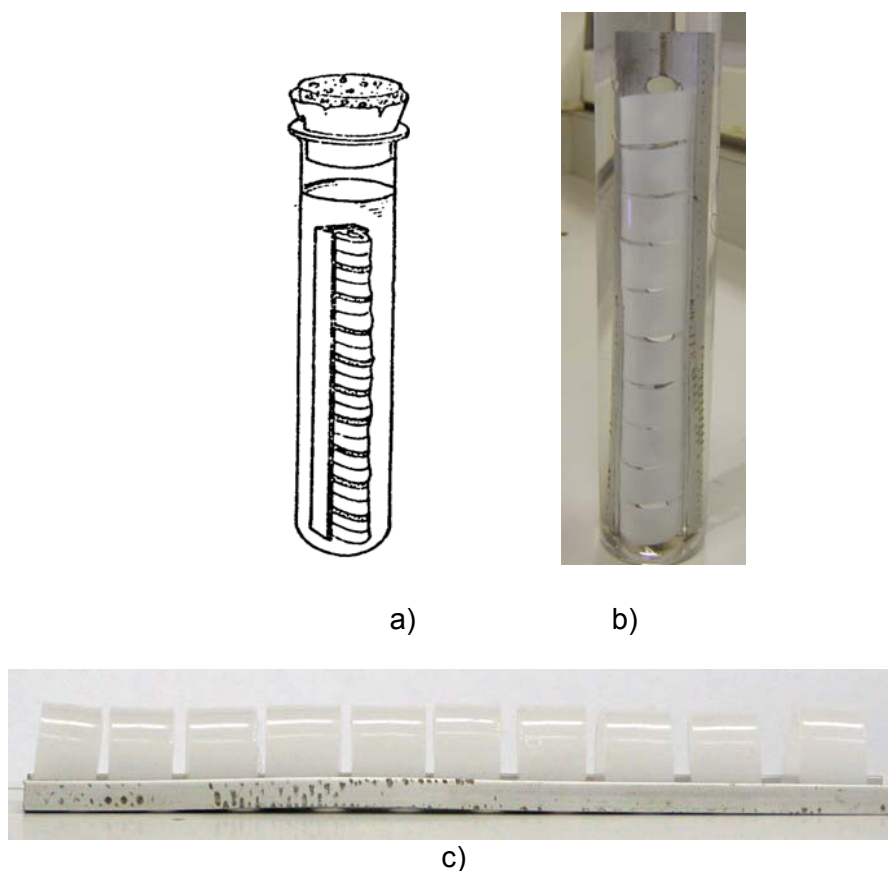


Figura 3-2 – a) Representação do sistema de ensaio de fissuração; b) imagem do sistema de ensaio de fissuração montado; c) corpos-de-prova curvados e fixados ao suporte.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O espectro de difração por raios-X do polietileno apresenta dois picos bastante intensos juntamente com uma banda amorfa entre os ângulos 15° e 26° e outros picos bem menos intensos entre os ângulos 26° e 60° como pode ser observado na Figura 4-1. Assim, os espectros de raios-X das blendas foram divididos nessas duas regiões para uma avaliação mais detalhada.

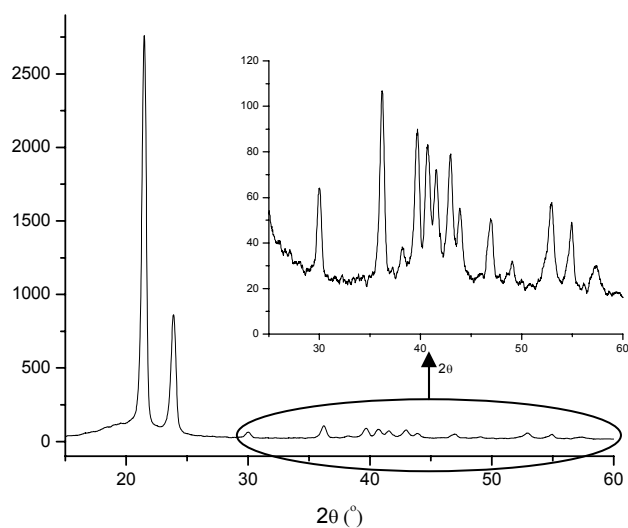


Figura 4-1 – Espectro de difração de raios-X do polietileno.

A Figura 4-2 apresenta os picos correspondentes aos planos 110 e 200 e a banda amorfa para os polímeros puros (HDPE,LLDPE,LDPE) e para as blendas

com LDPE. Nota-se que ocorre uma redução da intensidade dos picos a medida que aumenta a concentração de LDPE nas composições, indicando uma redução da cristalinidade. Para as blendas com LLDPE ocorre o mesmo, no entanto a redução da intensidade dos picos cristalinos é menor (Figura 4-3).

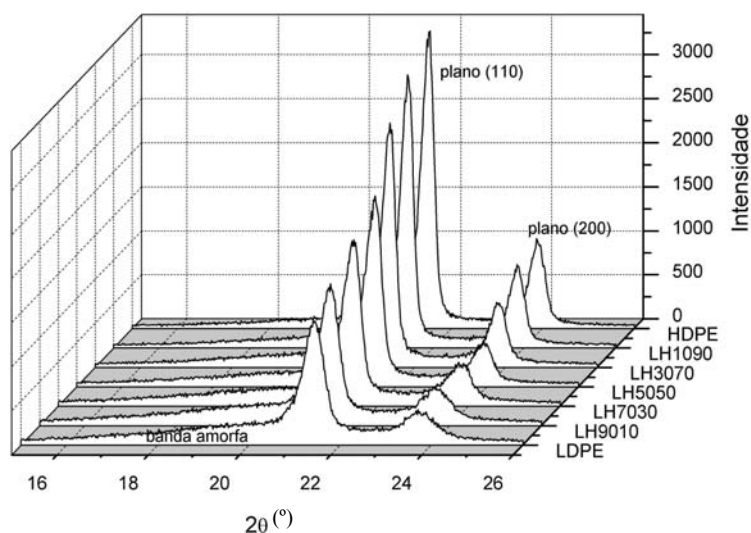


Figura 4-2 – Espectros de difração de raios-X das blendas de LDPE/HDPE e dos polímeros puros entre os ângulos 2θ 15° e 26°.

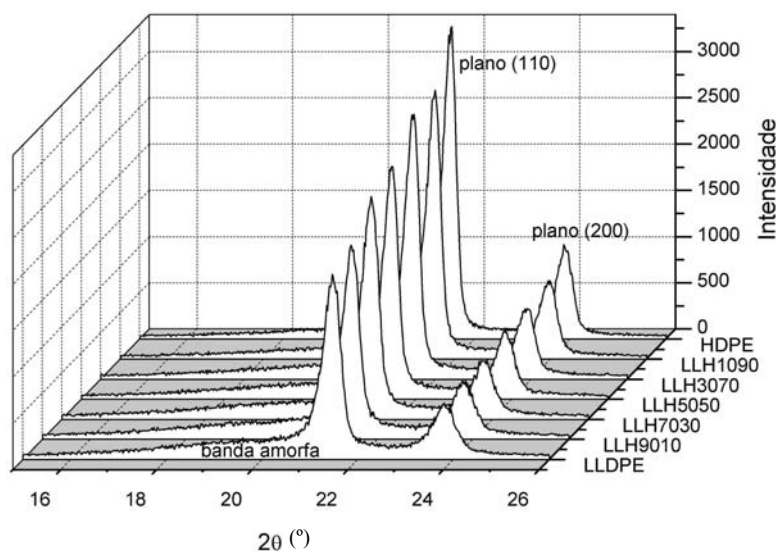


Figura 4-3 – Espectros de difração de raios-X das blendas de LLDPE/HDPE e dos polímeros puros entre os ângulos 2θ 15° e 26°.

A Figura 4-4 mostra os picos de difração entre os ângulos (2θ) 26° e 60° . Nota-se um aumento na intensidade com o aumento na concentração HDPE nas blendas. O LDPE apresenta pouca definição destes picos, e o LLDPE, apesar da intensidade menor que a observada para o HDPE, ainda apresenta definição desses picos. Como era esperada a estrutura cristalina do LLDPE é mais organizada que a do LDPE. As blendas formadas com concentrações de LDPE acima de 70% também apresentam pouca definição, mas essa melhora sensivelmente com o aumento da concentração do HDPE.

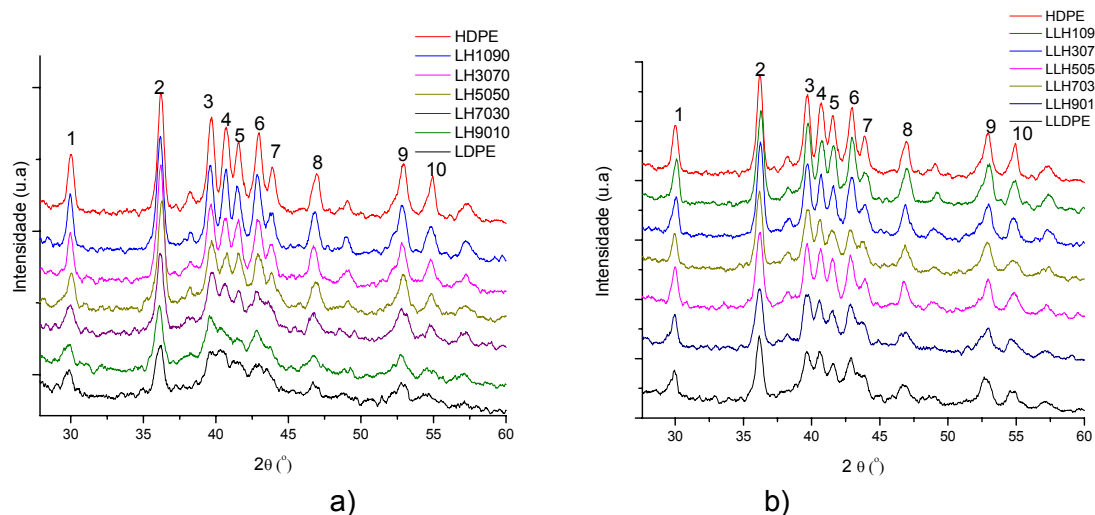


Figura 4-4 - Espectros de difração de raios-X entre os ângulos 2θ 26° e 60° dos polímeros puros e das blendas: a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE.

A posição dos picos relativos aos polímeros puros bem como das blendas indica que o polietileno cristaliza nessas condições em estrutura ortorrômbica¹³. Os planos que correspondem aos picos identificados na Figura 4-4 estão apresentados na Tabela 4-1^{13,75}.

Tabela 4-1 - Planos correspondentes aos picos identificados nos difratogramas de raios-X.

Pico	Plano
1	210
2	020
3	011
4	310
5	111
6	201
7	220
8	211
9	410
10	311

Através da equação de Scherrer foi possível calcular a dimensão média dos cristalitos que estão apresentados na Figura 4-5. Nota-se um aumento linear nas dimensões dos planos 110 e 200, com o aumento da concentração de HDPE, sendo a variação maior para as blendas com LDPE. O plano 110 corresponde ao plano diagonal a-b (Figura 4-6) e o plano (200) corresponde a direção perpendicular a ambos os planos de crescimento (020) e espessura (002)^{62,76}.

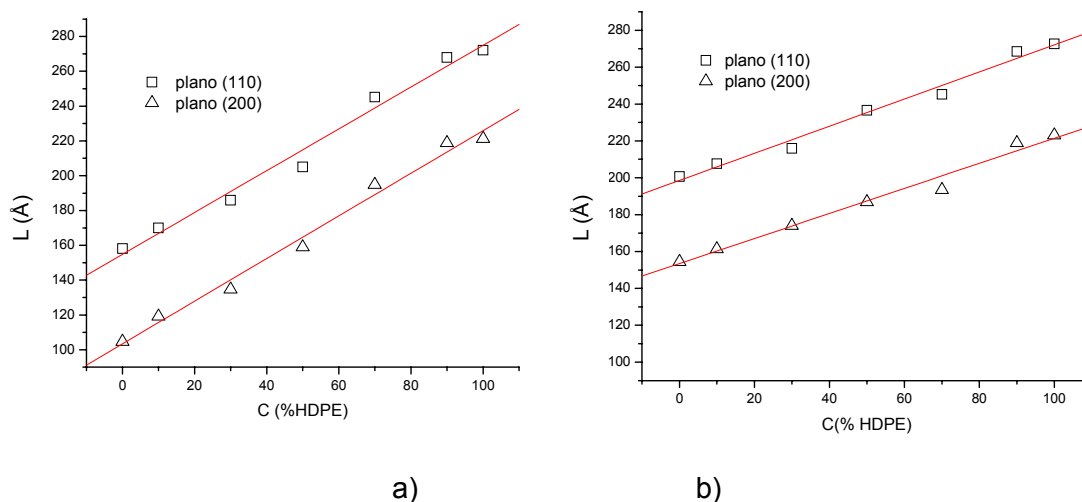


Figura 4-5 - Variação da dimensão (L) do cristalito em função da concentração (C) de HDPE nas blendas: a) LDPE/HDPE e b) LLDPE/HDPE.

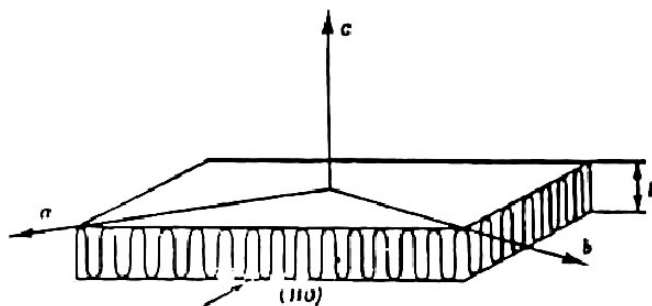


Figura 4-6 - Diagrama do arranjo dos eixos cristalográficos em um cristal lamelar de polietileno.

Com esses resultados e assumindo que apresentam comportamento linear, foi possível quantificar a variação da dimensão dos cristalitos com a composição das blendas através das seguintes equações:

$$L_{(110)l} = 1,2C + 154,83 \text{ (índice de correlação 0,992) } (5)$$

$$L_{(200)l} = 1,22C + 103,39 \text{ (índice de correlação 0,994) } (6)$$

onde C , $L_{(110)l}$ e $L_{(200)l}$ representam a concentração de HDPE (em porcentagem), e as dimensões (em Å) dos cristalitos nos planos 110 e 200 respectivamente, para as composições com LDPE.

$$L_{(110)ll} = 0,73C + 198,53 \text{ (índice de correlação 0,993) } (7)$$

$$L_{(200)ll} = 0,68C + 153,44 \text{ (índice de correlação 0,991) } (8)$$

onde C , $L_{(110)ll}$ e $L_{(200)ll}$ representam a concentração de HDPE (em porcentagem), e as dimensões (em Å) dos cristalitos nos planos 110 e 200 respectivamente, para as composições com LLDPE.

Os coeficientes angulares das curvas apresentadas representam a variação, em porcentagem, do tamanho dos cristalitos nas composições das blendas.

4.2 CRISTALINIDADE

A cristalinidade das blendas foi medida por três técnicas: DSC, difração de raios X e densidade. Os valores obtidos foram bastante próximos, indicando confiabilidade nos resultados, como se pode verificar através da inspeção da Figura 4-7. Nota-se que ocorre um aumento linear na cristalinidade à medida que aumenta a concentração de HDPE, tanto para as blendas com LDPE como com LLDPE. No entanto, as blendas com LLDPE apresentam valores maiores de cristalinidade, como esperado.

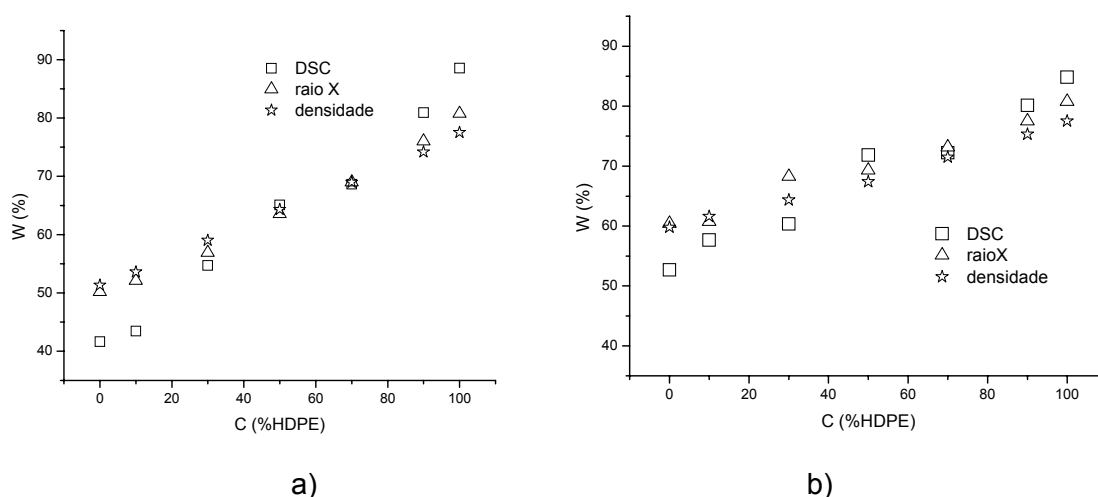


Figura 4-7 - Variação do grau de cristalinidade (W) em função da concentração de HDPE (C) medido por difração de raio-X, DSC e densidade: a) blendas com LDPE; b) blendas com LLDPE.

Tendo em conta a boa concordância entre os valores de grau de cristalinidade obtidos pelas três técnicas, a média aritmética desses valores foi usada como medida do grau de cristalinidade representada na Figura 4-8. Fazendo uma regressão linear dessas curvas foram obtidas as Equações 9 e 10.

$$W_{mL} = 0,34C + 46,83 \text{ (índice de correlação 0,997)} \quad (9)$$

$$W_{mLL} = 0,23C + 57,61 \text{ (índice de correlação 0,997)} \quad (10)$$

onde W_{mL} e W_{mLL} representam a média do grau de cristalinidade das blendas com LDPE e LLDPE respectivamente, e C a concentração de HDPE.

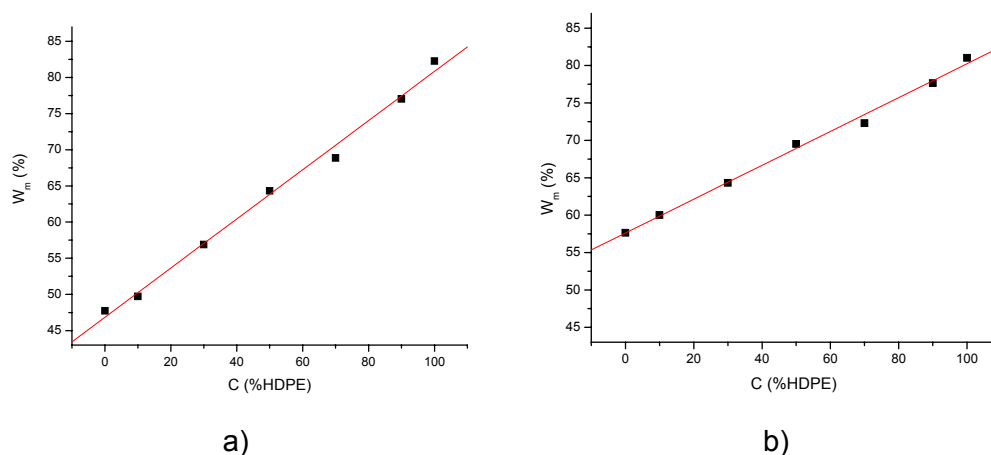


Figura 4-8 – Média do grau de cristalinidade (W_m) em função da concentração de HDPE (C) com a reta da regressão linear: a) blendas com LDPE e b) blendas com LLDPE.

A Equação 9 mostra que a cada 1% de HDPE adicionado ao LDPE leva a um aumento de 0,34% na cristalinidade, enquanto que a Equação 10, relativa às misturas com LLDPE, mostra que esta variação é menor (0,23%). Isso significa que o efeito da adição HDPE nas blendas com LDPE, no sentido de aumentar a densidade, é maior do que nas blendas com LLDPE.

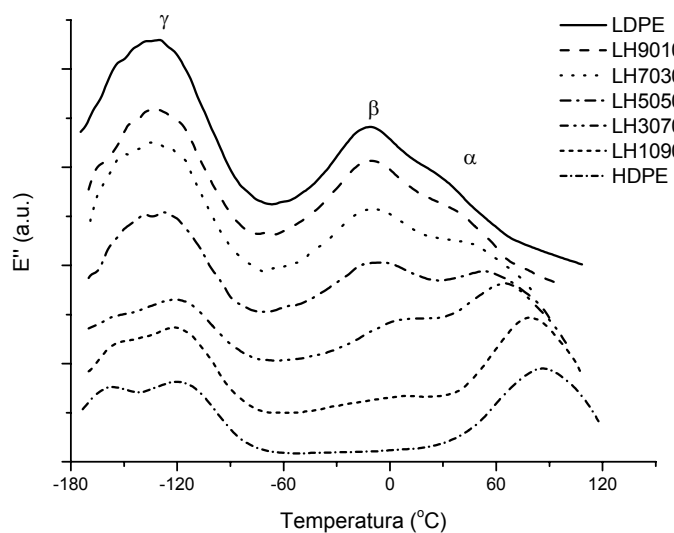
4.3 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

Pelo módulo de perdas foi observado que o HDPE apresenta apenas duas relaxações: γ e α , como pode ser observado pela inspeção da Figura 4-9. À medida que se adicionam os polímeros ramificados observa-se o aparecimento da presença da relaxação β , assim como o deslocamento da relaxação α para valores de temperatura mais baixos.

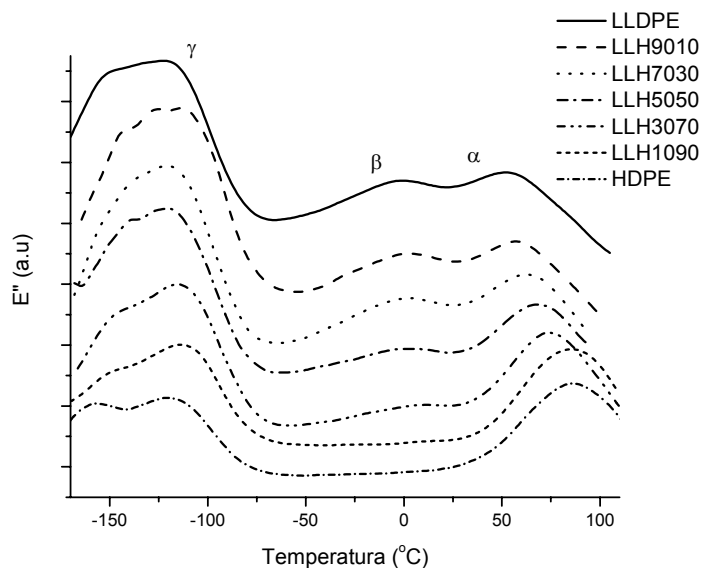
A relaxação γ sempre é observada para o polietileno independentemente da quantidade de ramificações, e do grau de cristalinidade, e é normalmente encontrada na faixa de temperatura de -150 a -120 °C^{77,78}, sendo atribuída ao movimento de curto alcance na região amorfa, do tipo virabrequim (*crankshaft motion*)^{79,80}. A relaxação β é normalmente encontrada quando o polímero apresenta ramificações, mas também pode ser observada em polietilenos lineares com alto peso molecular⁸¹, sendo atribuída ao movimento das ramificações na fase amorfa ou cisalhamento inter-lamelar^{80, 82}, é relacionada com a transição vítreo-borrachosa na fase amorfa^{79, 81}. A relaxação α é encontrada tanto em polímeros ramificados quanto lineares desde que possuam cristalinidade, encontra-se na faixa de temperatura de 30 a 120°C, sendo de consenso que tem relação com a espessura da lamela⁷⁷⁻⁸³.

O pico da relaxação β se intensifica com o aumento da concentração dos polietilenos ramificados, sendo mais intensa no LDPE e suas blendas do que no LLDPE e as blendas preparadas com este polímero. Pode-se dizer, com base nestes resultados, que a intensidade do pico da relaxação β , se relaciona com a quantidade de ramificações presentes. Este fato reforça a teoria que atribui esta

transição ao movimento das ramificações⁸⁴ ou ao aumento das moléculas de interligação lamelar geradas pelas ramificações.



a)



b)

Figura 4-9 – Módulo de perda das blendas: a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE

Com o deslocamento da relaxação α para valores mais baixos e o aumento da intensidade do pico da relaxação β houve uma sobreposição entre os

picos das duas relaxações, nas blendas com LDPE bem como neste polímero puro. Para se obter o valor do pico da relaxação α foi necessário fazer um ajuste da curva através de funções de Gauss (Figura 4-10) que gerou uma curva teórica com boa correlação com os dados experimentais. O mesmo tratamento matemático foi realizado para as blendas com LLDPE (Figura 4-11).

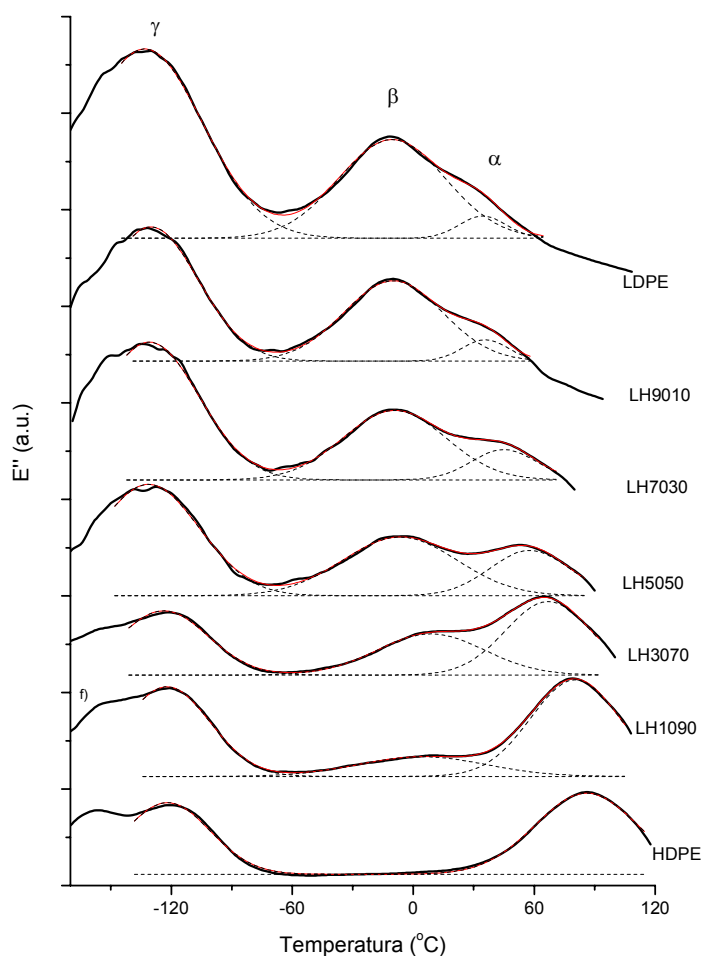


Figura 4-10 - Curvas do módulo de perda (E'') e os ajustes matemáticos das blendas LDPE/HDPE.

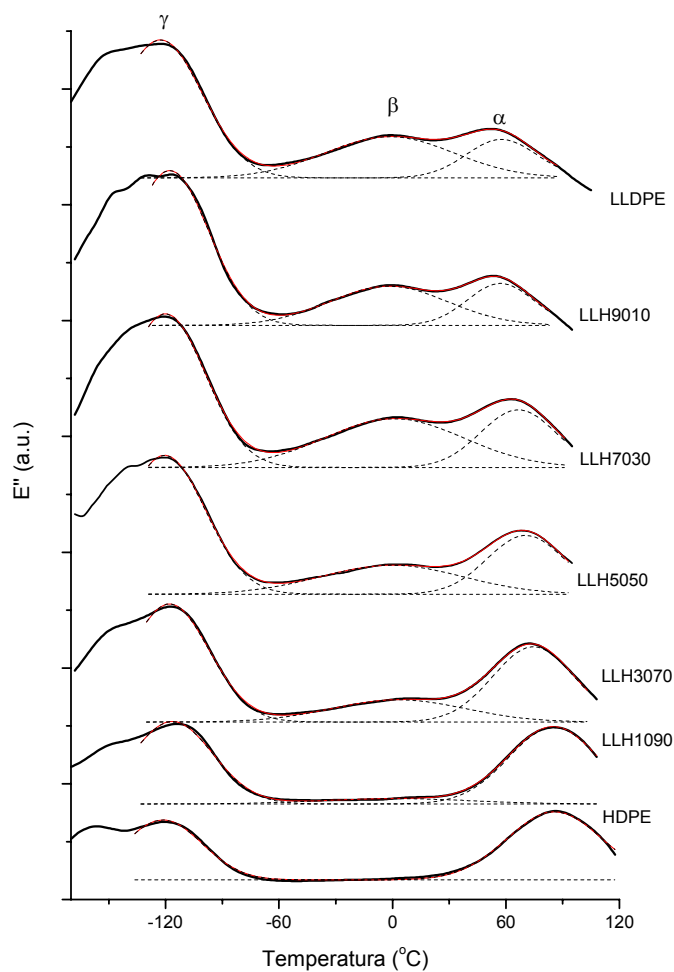


Figura 4-11 - Curvas do módulo de perda (E'') e os ajustes matemáticos das blendas LDPE/HDPE.

Fazendo um gráfico da localização do pico de relaxação α em função da concentração de HDPE nota-se um comportamento linear para ambos os tipos de blendas (Figura 4-12), indicando que a transição α está linearmente relacionada com a dimensão do cristalito e a porcentagem da cristalinidade, visto que estes parâmetros também apresentaram comportamento linear com a variação da concentração de HDPE.

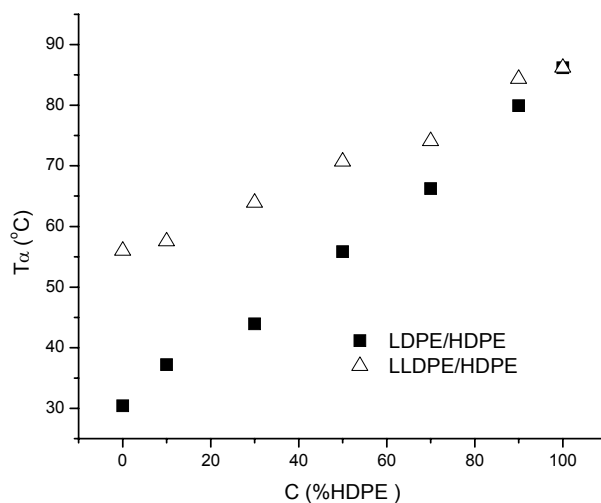


Figura 4-12 - Variação de T_{α} em função da concentração de HDPE.

Os gráficos apresentados na Figura 4-13 mostram o ajuste linear dos valores de temperatura de transição α (T_{α}) com a média do grau de cristalinidade, sendo obtidas as Equações 11 e 12.

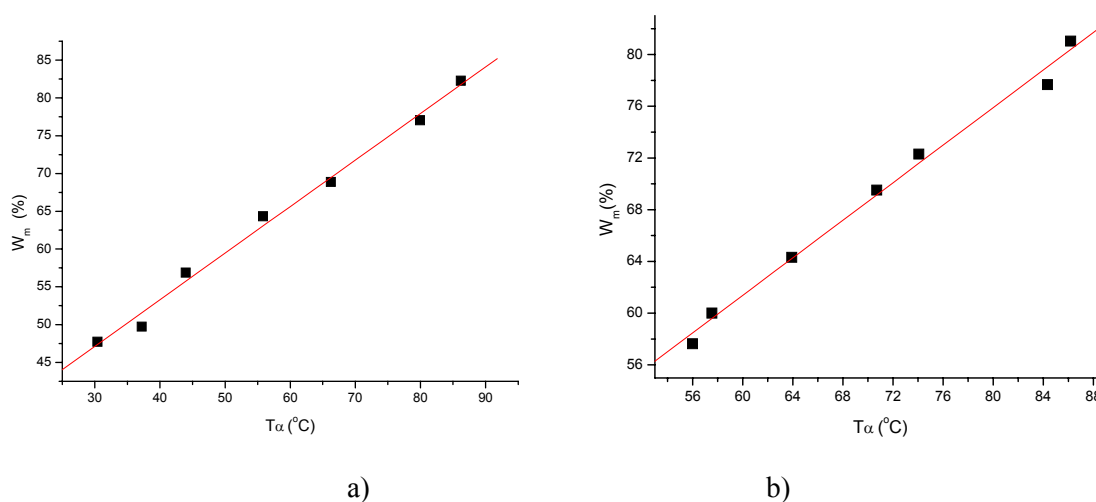


Figura 4-13 - Variação do grau de cristalinidade médio (W_m) em função da T_{α} : a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE.

$$W_{ml} = 0,62T_{\alpha} + 28,63 \text{ (índice de correlação 0,996) } (11)$$

$$W_{mll} = 0,73T_{\alpha} + 17,82 \text{ (índice de correlação 0,996) } (12)$$

onde W_{ml} e W_{mll} são respectivamente os graus de cristalinidade médios das blendas preparadas com LDPE e LLDPE.

Fazendo o mesmo com a dimensão dos cristalitos foram obtidos os gráficos apresentados na Figura 4-14 e as Equações 13, 14, 15, 16.

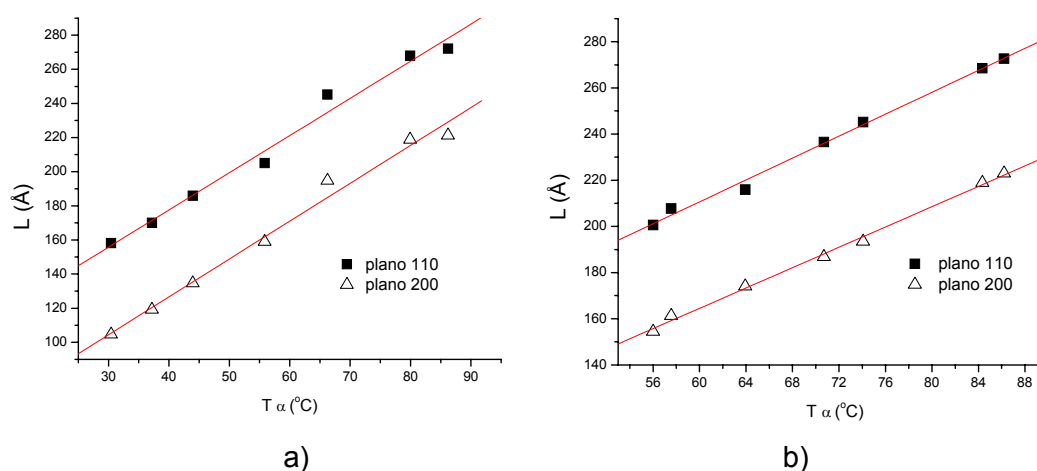


Figura 4-14 - Variação da dimensão dos cristalitos (L) em função da T_α: a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE.

$$L_{(110)l} = 2,2T_{\alpha} + 90,43 \text{ (índice de correlação 0,992) } (13)$$

$$L_{(110)ll} = 2,37T_{\alpha} + 68,21 \text{ (índice de correlação 0,997) } (14)$$

onde $L_{(110)l}$ e $L_{(110)ll}$ representam respectivamente a dimensão dos cristalitos no plano 110 das blendas com LDPE e LLDPE.

$$L_{(200)l} = 2,2T_{\alpha} + 37,87 \text{ (índice de correlação 0,993) } (15)$$

$$L_{(200)ll} = 2,2T_{\alpha} + 32,42 \text{ (índice de correlação 0,998) } (16)$$

onde $L_{(200)l}$ e $L_{(200)ll}$ representam respectivamente a dimensão dos cristalitos no plano 200 das blendas com LDPE e LLDPE.

As equações desenvolvidas demonstram que o aumento de 1% na cristalinidade aumentam T_{α} de 1,6 °C para as blendas com LDPE e de 1,37 °C para as blendas com LLDPE. O tamanho das lamelas cristalinas situa-se entre 3 a 3,5 Å.

A literatura⁸⁵ reporta que em blendas com 20% de HDPE em LDPE observa-se que as lamelas cristalinas são separadas por espaços largos, ricos em ramificações do LDPE. Apesar deste resultado ter sido verificado no material cristalizado através de uma isoterma onde o LDPE estaria ainda fundido, é de importância para o caso presente, uma vez que indica a tendência em uma cristalização com resfriamento lento, ou seja, quanto maior a concentração dos polímeros ramificados e maior o número de ramificações, maior deve ser a separação das lamelas e criando regiões com maior quantidade de material amorfo, composto pelas ramificações e moléculas de interligação lamelar, dificultando a cristalização, com isso reduzindo o tamanho dos cristalitos.

Com base nesta teoria pode-se interpretar deslocamento e redução na intensidade da relaxação α , com o aumento das ramificações presentes no sistema: lamelas menores e mais separadas requerem menos energia para movimentação, e como há redução da quantidade de cristalitos pelo aumento da região amorfa, menor é a intensidade da relaxação. Trabalhos anteriores^{80,83} comentam que a relaxação α está associada ao cisalhamento das lamelas cristalinas no plano c (c -shear) corroborando com a interpretação acima.

A literatura⁸⁶ afirma que para amostras com menos de 40% de cristalinidade não é observada a relaxação α , no entanto é possível que deslocamento a tenha colocado em sobreposição com a transição β , pois a

relaxação α existe onde a estrutura cristalina lamelar está presente, mesmo em baixas concentrações cristalinas têm-se lamelas.

A relaxação β também sofre deslocamento para valores de temperatura mais altos à medida que aumenta a concentração de HDPE, conforme mostrado na Figura 4-15. A diferença de comportamento das curvas entre as blendas com LDPE e LLDPE provavelmente se deve à variação da quantidade de ramificações e o tamanho das mesmas. O LDPE apresenta 58 ramificações com 4 e 6 átomos de carbono a cada 1000 átomos de carbono, enquanto que o LLDPE apresenta apenas 30 ramificações com 6 átomos a cada 1000. Quanto menor a quantidade de ramificações, maior a cristalinidade e maior a energia necessária para movimentar as ramificações presas entre as regiões cristalinas. Adicionalmente, a movimentação de ramificações com 4 átomos necessita de menor energia que a de 6 átomos, considerando que as ramificações não participem da formação dos cristalitos⁸⁷ e se colocariam preferencialmente na interface das lamelas.

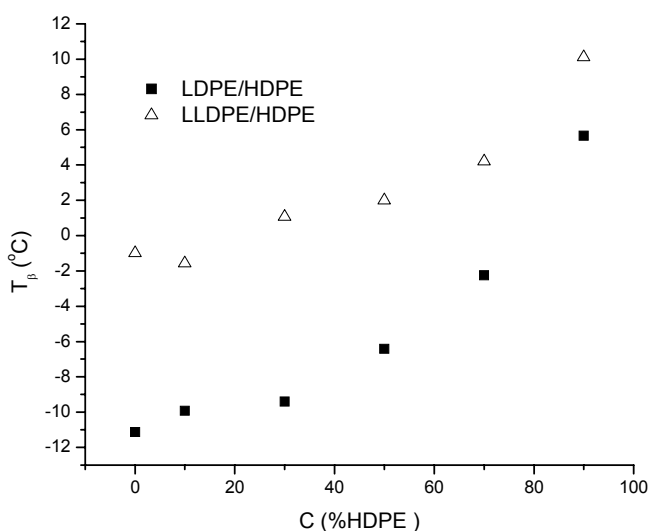


Figura 4-15 - Variação da temperatura de relaxação β (T_β) em função da concentração de HDPE.

Na Figura 4-16 estão apresentadas as curvas de $\tan \delta$, verificando-se um aumento na intensidade na região relativa a transição β , a medida que os polímeros ramificados são adicionados ao sistema.

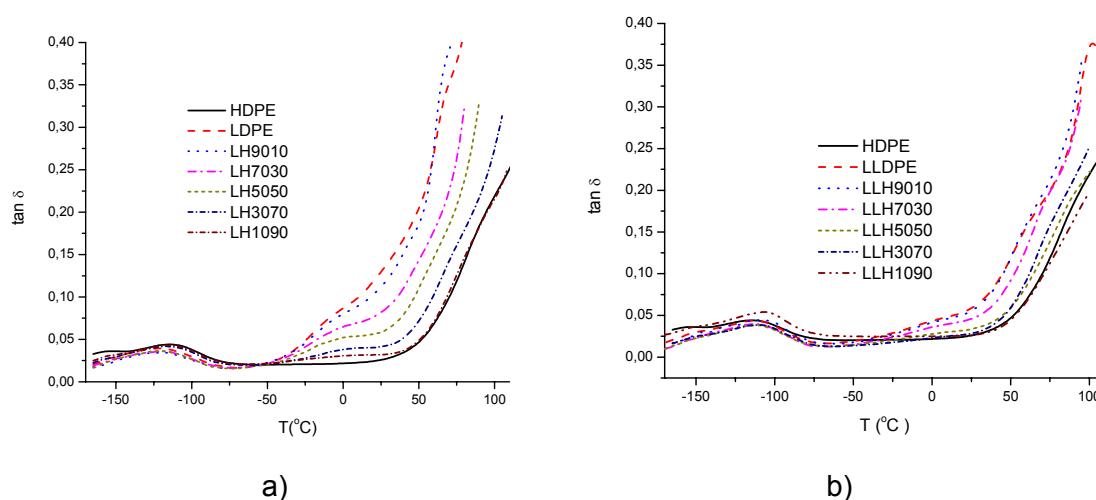


Figura 4-16 – Curvas de $\tan \delta$ das blendas: a) LDPE/HDPE; b) LLDPE/HDPE

Na Figura 4-17 tem-se a variação da intensidade de $\tan \delta$, medida na região da temperatura de transição β obtida pelo módulo de perdas. Observa-se que os valores para as blendas com LDPE são maiores que as correspondentes blendas de LLDPE. Segundo Men et al³⁸ o valor absoluto da relaxação β , tomada na curva de $\tan \delta$, seria a medida da mobilidade da fase amorfa e estaria diretamente relacionado com a resistência à fissuração do material. Neste caso é de se esperar que as blendas formadas com LDPE apresentem maior resistência à fissuração.

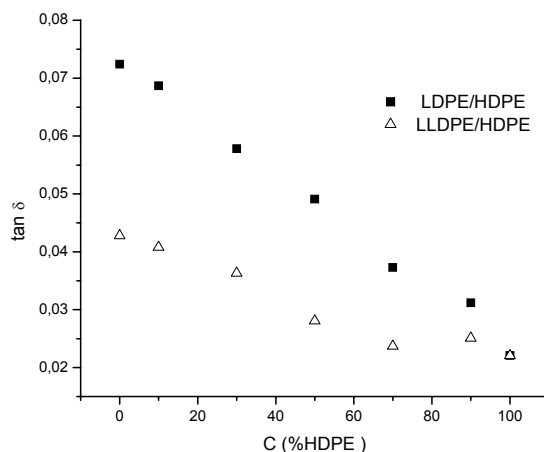


Figura 4-17 – Variação da $\tan \delta$ em função da concentração de HDPE nas blendas.

4.4 ENSAIOS DE CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

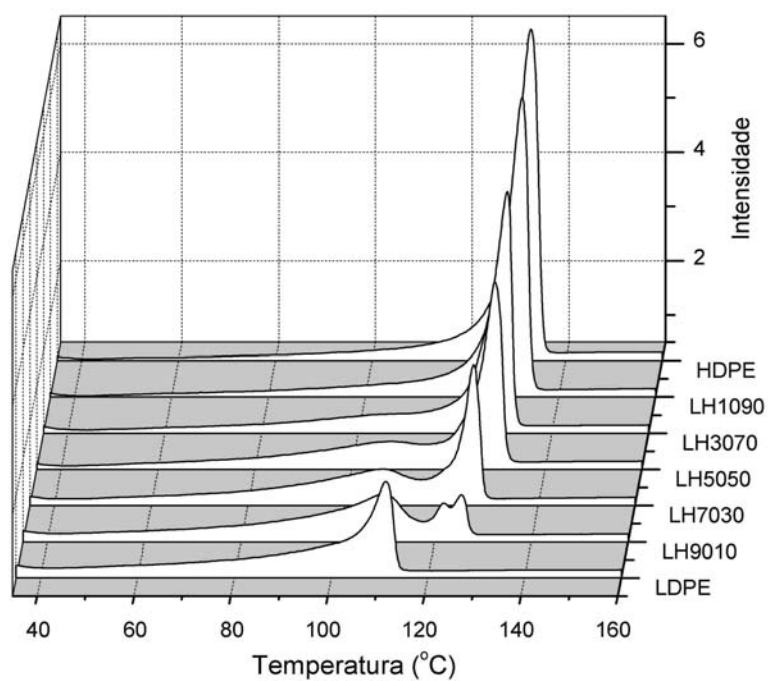
A Figura 4-18 mostra as curvas obtidas nos ensaios de DSC. Nota-se que ocorre redução no valor do pico da temperatura de fusão à medida que aumenta a concentração dos polietilenos ramificados, indicando diminuição do tamanho dos cristalitos, como já observado anteriormente nos ensaios de difratometria de raios-X.

As blendas obtidas com LDPE apresentam mais de um pico de fusão, evidenciando separação de fase cristalina, com exceção da blenda com concentração 10% em LDPE, que apresenta apenas um pico de fusão. Como já comentado, há um deslocamento do pico de maior intensidade para temperaturas mais baixas, que é um bom indício de co-cristalização parcial.

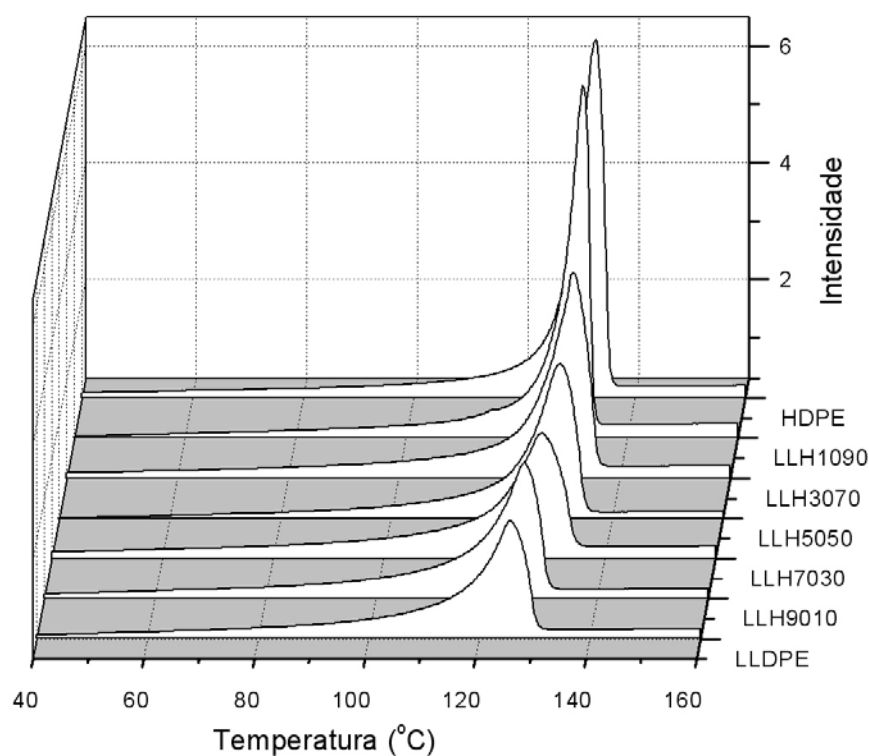
A blenda com 90% de LDPE apresentou 3 picos de fusão indicando a presença de três tamanhos médios de cristalitos, provavelmente devido à

presença de cristalitos formados pela co-cristalização e outros formados pelos cristais puros dos componentes.

As blendas formadas com LLDPE apresentam apenas um pico de fusão, em todas as composições, além do deslocamento deste para temperaturas mais baixas, o que pode significar co-cristalização total.



a)



b)

Figura 4-18 - Curvas de DSC das blendas: a) blendas LDPE/HDPE; b) blendas LLDPE/HDPE.

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Com a adição do LLDPE ou LDPE no HDPE houve uma diminuição da rigidez que pode ser observada tanto pelos resultados do ensaio de dureza Shore D como pelos valores da tensão de escoamento obtidos pelo ensaio de tração na ruptura, apresentados na Figura 4-19. Este resultado pode ser originado pela redução do grau de cristalinidade do material que aponta na direção de aumento da resistência à fissuração, devido a flexibilização do material.

É importante registrar que nas propriedades mecânicas, os valores obtidos são intermediários entre os polímeros de partida, mesmo nas blendas com separação de fase. Apesar destas propriedades serem fortemente influenciadas pela morfologia da amostra, não se mostraram sensíveis à segregação de fase.

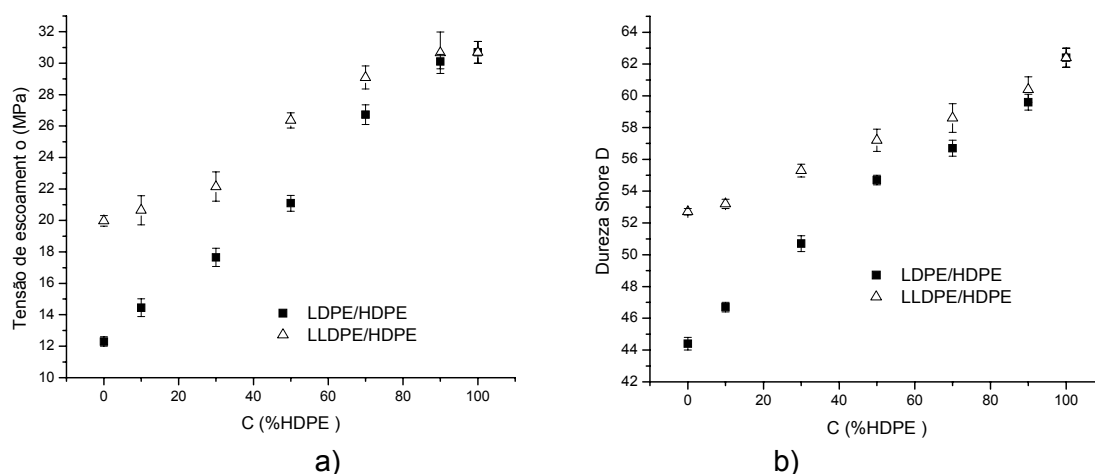


Figura 4-19 – Variação (a) de tensão de escoamento e (b) dureza Shore D em função da concentração de HDPE nas blendas.

A Figura 4-20 apresenta os valores do alongamento na ruptura em função da concentração de HDPE nas blendas. Nota-se que as blendas formadas com LLDPE apresentam valores intermediários entre os polímeros puros, o que corrobora a proposição morfológica de co-cristalização entre os pares. Por outro lado, as blendas com LDPE não apresentam o mesmo comportamento, indicando que a estrutura de fases segregadas formada dificulta o desenovelamento das cadeias levando à ruptura precoce. Isso se deve, provavelmente, ao ancoramento das ramificações e a cristais menores formados pelas cadeias de LDPE agindo como barreira física.

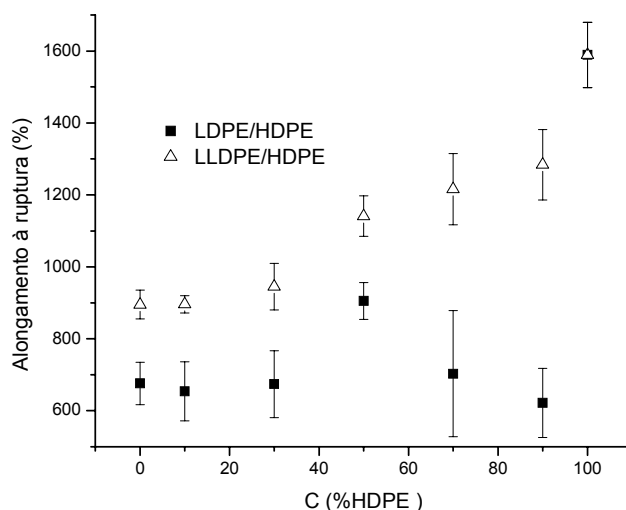


Figura 4-20 – Alongamento na ruptura em função da concentração de HDPE nas blendas.

4.6 RESISTÊNCIA À FISSURAÇÃO

Os resultados de resistência à fissuração, das blendas e polímeros puros, representados pelo tempo de falha dos corpos-de-prova se encontram na Tabela 4-2, onde pode ser observado o aumento da resistência a fissuração com a adição dos polímeros ramificados.

Tabela 4-2 - Tempo de falha no ensaio de resistência à fissuração.

HDPE (%)	Tempo de falha (h)	
	LDPE	LLDPE
0	>300	>300
10	24	>300
30	22	>300
50	20	>300
70	15	76
90	12	6
100	4	4

A Figura 4-21 mostra o tempo de falha em função da intensidade de $\tan \delta$ obtida na temperatura de transição β , nota-se que apesar dos valores menores $\tan \delta$, nas blendas com LLDPE, essas apresentam resistência à fissuração maiores que as blendas com LDPE.

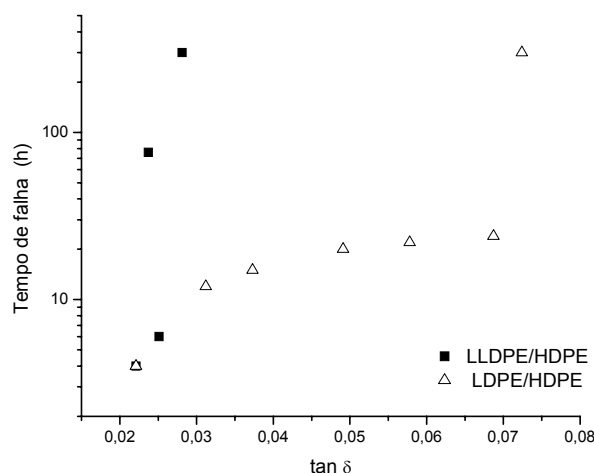


Figura 4-21 – Tempo de falha no ensaio de fissuração em função da intensidade de $\tan \delta$.

Considerando que a quantidade de ramificações curtas está relacionada com o número de moléculas de interligação lamelar^{33,34} e estas por sua vez com a resistência à fissuração^{17,29,33}. Adicionalmente, levando-se em conta que o valor de intensidade $\tan \delta$ fornece uma medida da mobilidade da fase amorfa³⁸ e, como já mostrado, os valores de intensidade de $\tan \delta$ obtidos na temperatura de transição β , são menores para as blendas de LLDPE em comparação com as blendas de LDPE. As blendas com LDPE seriam, com base nestas idéias, mais resistentes à fissuração do que as correspondentes com LLDPE.

Os resultados encontrados, no entanto, não confirmam esta previsão. Os melhores resultados foram obtidos para as blendas com LLDPE a partir da composição com 30% deste polímero em HDPE. A interpretação para este fato

experimental baseia-se nos dados morfológicos. A ocorrência de co-cristalização observada em todas as blendas de LLDPE, mas apenas em pequeno grau nas blendas de LDPE, é tida como fator responsável pelo efeito em questão. Nas composições com LDPE ocorre a cristalização dos componentes separadamente, e a formação de cristais por co-cristalização parcial, gerando um maior número de interfaces e defeitos que podem diminuir a resistência à fissuração assim como diminuíram o alongamento à ruptura.

5 CONCLUSÕES

Foram preparadas blendas de HDPE com LLDPE e LDPE com variação sistemática da proporção dos componentes com o objetivo de desenvolver um material mais adequado para o setor elétrico com melhores características de durabilidade e de processamento. As principais conclusões obtidas estão apresentadas a seguir.

Para as blendas com ambos os polímeros ramificados, verificou-se que:

- ocorre redução linear do grau de cristalinidade e do tamanho de cristalito das blendas a medida que aumenta a concentração dos polímeros ramificados nas blendas com HDPE, sendo possível quantificar esta variação através de equações;
- a transição β sofre deslocamento para temperaturas mais altas com a diminuição do conteúdo de fase amorfa. Isto foi interpretado em termos da maior dificuldade de movimento das cadeias poliméricas pela aproximação das lamelas cristalinas;
- a transição α apresenta dependência linear com o grau de cristalinidade e o tamanho do cristalito. Estas relações também foram quantificadas através de equações. Com estes resultados foi possível atribuir esta transição às movimentações das lamelas cristalinas.

As blendas com LDPE apresentaram separação de fase cristalina observada pela presença de dois picos de fusão no ensaio de calorimetria. Estas blendas apresentam menor rigidez que as blendas com LLDPE e maiores valores

de mobilidade da fase amorfa, no entanto, menor resistência à fissuração. Este fato foi atribuído a formação de várias fases, aumentando o número de interfaces e defeitos ocasionando pior desempenho nesta propriedade.

O grau da mobilidade da fase amorfa, medida pela intensidade de $\tan \delta$ na região de transição, pode ser representativo da resistência à fissuração desde que ocorra co-cristalização.

Os ensaios mecânicos e térmicos forneceram evidências de co-cristalização nas blendas de LLDPE e HDPE, o que não foi observado com as blendas de LDPE.

As blendas apresentaram melhora na resistência à fissuração com a adição dos polímeros ramificados (LDPE e LLDPE) no linear (HDPE), sendo que os melhores valores foram obtidos para as blendas com LLDPE, com menor número ramificações. Este fato foi atribuído à co-cristalização dos dois polímeros, ou seja, a formação de apenas duas fases amorfa e cristalina.

Com os resultados obtidos, tem-se que as blendas que contenham de 30 - 50% de LLDPE em HDPE podem atender as necessidades do setor elétrico, como materiais alternativos para confecção de espaçadores e isoladores devido as suas propriedades mecânicas e de resistência à fissuração.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros sugerem-se:

- preparação de um método diferenciado para avaliação da resistência à fissuração por tração, com diferentes cargas aplicadas e monitoração do tempo, permitindo que se avalie o tempo real de resistência bem como a força aplicada influencia neste processo;
- avaliação da resistência à fissuração com a incidência de radiação ultravioleta, com o objetivo de verificar o comportamento dos materiais sob tensão e radiação ao mesmo tempo. Esta avaliação se torna importante porque muitos materiais poliméricos ficam sujeitos a este tipo de solicitação externa;
- preparar blendas com diferentes tratamentos térmicos, incluindo o recozimento (*annealing*), e avaliar através técnicas como de microscopia de força atômica e análise térmica as variações morfológicas resultantes;
- preparar blendas de HDPE com LLDPEs com número de ramificações que permita a co-cristalização e confirmar se a resposta obtida pela intensidade de $\tan \delta$ está diretamente relacionada com a resistência à fissuração;
- avaliar as propriedades dielétricas das diferentes blendas e estabelecer correlações entre morfologia e propriedade dielétrica.

REFERÊNCIAS

- 1 F. Nishimura, L.D Cicarelli, J.P Martins, Rede Aérea Isolada e Protegida de Média Tensão, **Eletricidade Moderna**, vol. 241, p. 68-73, 1994.
- 2 M.R. Soares et al, Integração de cabos óticos a redes aéreas compactas com espaçadores, **Eletricidade Moderna**, vol. 255, p. 148-157, 1995.
- 3 M.R Soares, Rede protegida: Novo padrão da Cemig eleva níveis de confiabilidade, **Eletricidade Moderna**, vol. 291, p. 50-63, 1998
- 4 H. Doi, H. Miyuachi, M. T Matsumoto, Cabos cobertos com XLPE para linhas aéreas de distribuição, **Mundo Elétrico**, p. 90-93, 1987.
- 5 M. Munaro, Avaliação da degradação do polietileno empregado em equipamentos para distribuição de energia elétrica, através da temperatura de oxidação medida por calorimetria diferencial de varredura (DSC) – Dissertação de mestrado do programa Interdisciplinar de pós-graduação em engenharia, Setor de Tecnologia da UFPR, Curitiba, 88p, 2000.
- 6 C. A. Sotille, W. Pinheiro, Aplicação de Cabos Protegidos, **Revista Electron**, p. 14-22, 1989.
- 7 Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics ASTM D1693 Printed in Easton, 1991.
- 8 D. Feldman, A. Barbalata, **Synthetic Polymers – Technology, Properties, Applications**, ed. Chapman &hall, London, first edition, 1996.
- 9 J. Fried, **Polymer Science and Technology**, ed. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.

- 10 P. C. Hiemenz, **Polymer Chemistry- The basic concepts**, ed. Marcel Dekke, New York.
- 11 W.D. Callister Jr, **Materials Science and Engineering – An introduction**, third edition, John Willey & sons, New York, 1994.
- 12 J. Brandrup, E. H. Immergut, **Polymer Handbook**. 3rd edition, Wiley and Sons, New York, 1989.
- 13 J. E. Mark, **Physical properties of Polymers Handbook**, ed. American Institute of Physics, Woodbury, NY, 1996.
- 14 C. E. Carraher Jr, **Polymer Chemistry – An Introduction**, fourth edition, ed. Marcel Dekke, New York, 1996.
- 15 C. Gabriel, D. Lilge, Comparison of different methods for the investigation of the short-chain branching distribution of LLDPE, **Polymer**, Vol. 42, p. 297–303, 2001.
- 16 F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, L. C. de Santa Maria; Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, p.1-13, 2003.
- 17 J.M. Lagorón, N. M. Dixon, D. L. Gerrard, W. Reed, B. J. Kip, Cold-drawn material as model material for the environmental stress cracking (ESC) phenomenon in polyethylene. A Raman spectroscopy study of molecular stress induced by macroscopic strain in drawn polyethylenes and their relation to environmental stress cracking, **Macromolecules**, vol. 31, p. 5845-5852, 1998.
- 18 J.M. Lagorón, N. M. Dixon, W. Reed, J.M. Pastor, B. J. Kip, Morphological characterisation of the crystalline structure of cold-drawn HDPE used as a

- model material for the environmental stress cracking (ESC) phenomenon, **Polymer**, vol. 40, p.2569-2586, 1999.
- 19 N. M Bikales, **Mechanical Properties of Polymers**, New York, John Wiley & Sons, 1971.
 - 20 Standard Terminology Relating to Plastics, ASTM D 883-95a, vol.08.01: Plastics, p.191-183.
 - 21 A. Turnbull, A. S Maxwell, S. Pillai, Comparative assessment of slow strain rate, 4-pt bend and constant load test methods for measuring environment stress cracking of polymers, *Polymer Testing*, vol 19, p. 117-129, 2000.
 - 22 M.C. Hough, D.C. Wright, Two new test methods for assessing environmental stress cracking of amorphous thermoplastics, **Polymer Testing**, vol. 15 p, 407- 421, 1996.
 - 23 A. Ghanbari-Siahkali, P. kingshott, D. W. Breiby, L. Arleth, C. K. Kjeellander, K. Almadal, Investigating the role of anionic surfactant and polymer morphology on the environmental stress cracking (ESC) of high-density polyethylene, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 89, p. 442-453, 2005.
 - 24 M. Ezrin, **Plastics Failure Guide- Cause and Prevention**, Hanser Publishers, New York, 1996.
 - 25 A. Lustiger , R.D. Corneliussen, The role of crazes in the crack-growth of polyethylene, **Journal of Materials Science**, vol. 22 p. 2470-2476,1987.
 - 26 D. C. Wright, **Environmental Stress Cracking of Plastic**, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 1996.
 - 27 L. F. Al-Saidi, K. Mortensen, K. Almdal, Environmental stress cracking resistance. Behaviour of polycarbonate in different chemicals by

- determination of the time-dependence of stress at constant strains, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 82, p. 451-461, 2003.
- 28 J. B. P. Soares, R. F. Abbott, J.D. Kim, Environmental stress cracking resistance of polyethylene: The use of CRYSTAF and SEC to establish structure-property relationships, **Journal of Polymer Science: Polymer physics, Part B**, vol 38, p. 1267-1275, 2000.
 - 29 L. J. Rose, A.D. Channell, C. J. Frye, G. Capaccio, Slow crack-growth in polyethylene - a novel predictive model-based on the creep of craze fibrils, **Journal Applied Polymer Science**, vol. 54, p. 2119-2124, 1994.
 - 30 H. B. H. Hamouda, M . Simoes-betbeder, F. Grillon, P. Blouet, N. Billon, R. Piques, Creep damage mechanisms in polyethylene gas pipes, **Polymer**, vol. 42, p. 5425-5437, 2001.
 - 31 N. Brown, X. Lu, A fundamental theory for slow crack-growth in polyethylene, **Polymer**, vol. 36, p. 543-548, 1995.
 - 32 J. Cazenave, R. Seguela, B, Sixou, Y. Germain, Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance, **Polymer**, vol. 47, p. 3904-3914, 2006.
 - 33 J. Schellenberg, G. Fienhold, Environmental stress cracking resistance of blends of high-density polyethylene with other polyethylenes, **Polymer engineering and science**, vol. 38, p. 1413-1419, 1998.
 - 34 Y-L. Huang, N. Brown, Dependence of slow crack-growth in polyethylene on butyl branch density - morphology and theory, **Journal of Polymer Science: Polymer Physics, Parte B**, vol. 29, p. 129-137, 1991.
 - 35 J.J.Strebel, M. Benson, The effect of processing variables on the environmental stress crack resistance of blow-molded polyethylene bottles, **Polymer Engineering and Science**, vol. 36, p. 1266-1271, 1996.

- 36 A. Lustiger, R. L. Markham, N. N. Epstein, Environmental-stress crack-growth in medium-density polyethylene pipe, **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 26, p. 1049-1056, 1981.
- 37 J. B. Howard, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, H. Mark; Ed . Wiley: New York, p. 261, 1964.
- 38 Y.F. Men, J. Rieger, H. –F. Enderle, D. Lilge, The mobility of the amorphous phase in polyethylene as a determining factor for slow crack, **The European Physical Journal** , vol. 15, p 421-425, 2004.
- 39 E. Hage Junior; L. A. Pessan, **Blendas poliméricas, apostila do curso de aperfeiçoamento em plásticos, módulo 8**, São Carlos, novembro 2002.
- 40 L. Akcelrud, **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**, 1ª edição, editora Manole, Barueri, 2007.
- 41 S. L-Quintana, C. Rosales, I. Gobernado-Mitre, J.C. Merinoa,c, J.M. Pastor, Effect of beta-irradiation on mechanical properties of metallocene elastomers/PA6 blends, **Polymer**, vol. 45, p. 8041–8050, 2004.
- 42 A. Sacchi, L. Di Landro, M. Pegoraro, F. Severini, Morphology of isotactic polypropylene-polyamide 66 blends and their mechanical properties, **European Polymer Journal**, vol. 40, p. 1705–1713, 2004.
- 43 E. Adem, G. Burillo, M. Avalos-Borja, M.P. Carreon, Radiation compatibilization of polyamide-6/polypropylene blends, enhanced by the presence of compatibilizing agent, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, vol. 236 p. 295–300, 2005.

- 44 A. C. Y. Wong, F. Lam, Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA, **Polymer Testing**, vol. 21, p. 691–696, 2002.
- 45 X. M. Zhang, A. Aji, Oriented structure of PP/LLDPE multilayer and blends films, **Polymer**, vol. 46, p. 3385–3393, 2005.
- 46 S. Bertin, J-J. Robin, Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends, **European Polymer Journal**, vol. 38, p.2255–2264, 2002.
- 47 H. Ismail, Suryadiansyah, Thermoplastic elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends, **Polymer Testing**, vol. 21, p. 389–395, 2002.
- 48 A. L. N. Silva, M.C.G. Rocha, F. M. B. Coutinho, R. E.S. Bretas, M. Farah, Evaluation of rheological and mechanical behavior of blends based on polypropylene and metallocene elastomers, **Polymer Testing**, vol. 21, p. 647–652, 2002.
- 49 L. A. Utracki, **Polymer alloys and blends – Thermodynamics and Rheology**, Hanser publishers, New York. 1989.
- 50 C. Lo, S. Seifert, P. Thiyagarajan , B. Narasimhan, Phase behavior of semicrystalline polymer blends, **Polymer**, vol. 45, p. 3671-3679, 2004.
- 51 D. R. Paul, L. H. Sperling. **Multicomponent Polymer Materials**, American Chemical Society, Washington, 1986.
- 52 C. L Shan, J. B. P. Soares, A. Penlidis; HDPE/LLDPE reactor blends with bimodal microstructures - part 1: mechanical properties, **Polymer**, vol. 43, p. 7345-7365, 2002.

- 53 M. W. C. Guimarães, F. M. B. Coutinho, M.C. G. Rocha, M. Farah, E. E. S. Bretas, Effect of molecular weight and long chain branching of metallocene elastomers on the properties of high density polyethylene blends, **Polymer Testing**, vol. 22, p. 843-847, 2003.
- 54 C.Y. Liu, J. Wang, J.S. He, Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE, **Polymer**, vol. 43, p. 3811-3818, 2002.
- 55 S. Coudry, S. J. Spells, The effect of short chain branching on local chain organisation in isotopically labelled blends of polyethylene, **Polymer**, vol. 43, p. 4957-4965, 2002
- 56 G.D. Wignall, R.G. Alamo, J.D. Londono, L. Mandelkern, M.H. Kim, J.S. Lin, G.M. Brown, Morphology of blends of linear and short-chain branched polyethylenes in the solid state by small-angle neutron and X-ray scattering, differential scanning calorimetry, and transmission electron microscopy, **Macromolecules**, vol. 33, p. 551-561, 2000.
- 57 A.C. Quental, M.I. Felisberti, Phase behavior of blends of linear low density polyethylene and poly(ethene-propene-1-butene), **European Polymer Journal**, vol. 41, p. 849-902, 2005.
- 58 T. Wu, Y. Li, G. Wu, Crystalline structure and phase structure of mLLDPE/LDPE blends, **Polymer**, vol. 46, p. 3472-3480, 2005.
- 59 G. Matsuba, K. Shimizu, H. Wang, Z. Wang, C. C. Han, Kinetics of phase separation and crystallization in poly(ethylene-ran-hexene) and poly(ethylene-ran-octene), **Polymer**, vol. 44, p. 7459-7465, 2003.
- 60 M. L. Arnal, J.J. Sánchez, A. J. Muller, Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-

- nucleation and annealing (SSA) technique, **Polymer**, vol. 42, p. 6877 – 6890, 2001.
- 61 J. M-Salazar, M. S. Cuesta, J. Plans, On phase-separation in high-density and low-density polyethylene blends. 1. Melting-point depression analysis, **Polymer**, vol. 32, p. 2984 – 2988, 1991.
- 62 J. Minick., A. Moet, E. Baer, Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories, **Polymer**, vol 36, p. 1923 – 1932, 1995.
- 63 C. A. Fonseca, I. R. Harrison, An investigation of co-crystallization in LDPE/HDPE blends using DSC and TREF, **Thermochimica Acta**, Vol 313, p. 37 – 41, 1998.
- 64 P. Choi, Molecular dynamics studies of the thermodynamics of HDPE/butene-based LLDPE blends, **Polymer**, vol. 41, p 8741 – 8747, 2000.
- 65 Z. G.J. Fan, M. C. Williams, P. Choi, A molecular dynamics study of the effects of branching characteristics of LDPE on its miscibility with HDPE, **Polymer**, vol 43, p. 1497 – 1502, 2002.
- 66 M. L. Arnal, J.J. Sánchez, A. J. Muller, Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique, **Polymer**, vol 42, p. 6877– 6890, 2001.
- 67 B. F. Abu-Sharkh, A.M. Giri, I. A. Hussein, Influence of branch content on the microstructure of blends of linear and octene-branched polyethylene: a MD simulation study, **European Polymer Journal**, vol 40, p 1177 – 1182, 2004.
- 68 Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension, ASTM D5026-01 Printed in Easton, 1991.

- 69 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement ASTM D792, Printed in Easton, 1991
- 70 H-G. Elias, **Macromolecules 1 Structure and Properties**, ed. 2, New York, 1983.
- 71 B. Wunderlich, **Macromolecular physics**, New York: Academic Press, 1973-1980. 3v.
- 72 I. I. Perepechko, **An Introduction to Polymer Physics**, Mir Publishers, 1981.
- 73 Standard Test method for Rubber property - Durometer hardness, ASTM D 2240, Printed in Easton, 1991.
- 74 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM D638 Printed in Easton, 1991
- 75 R. A. Pereira, Estudo cristalográfico dos polietilenos de alta densidade por difração de Raio-X a alto ângulo. Tese em ciências e tecnologia de polímeros submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, UFRJ, Rio de Janeiro, 1997
- 76 R. S. Young, P. A. Lovell, **Introduction of Polymers**, 2 ed Chapman Hall, 1991.
- 77 N. Alberola, J.Y. Cavaille, J.Perez, Mechanical spectrometry of alpha-relaxations of high-density polyethylene, **Journal of Polymer Science: Polymer Physics, part B**, vol. 28, p.569-586, 1990.
- 78 R. Popli, M. Glotin, L Manderlkern, Dynamic mechanical studies of alpha-relaxations and beta-relaxations of polyethylenes, **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, vol 22, p. 407 – 448, 1984.

- 79 R. H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers - molecular interpretation - a review, **Polymer**, vol. 26, p. 1123-1133, 1985.
- 80 R. O. Sirotkin; N.W. Brooks, The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution, **Polymer**, vol. 42, p. 9801 – 9808, 2001.
- 81 K.-h. Nitta, A.Tanaka, Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes, **Polymer**, vol. 42, p. 1219-1226, 2001.
- 82 Z. H. Stachurski, I.M. Ward, Mechanical relaxations in polyethylene, *Macromol. Science B3* (3), p. 445-494, 1969.
- 83 Z. H. Stachurski, I.M. Ward, Beta relaxations in polyethylenes and their anisotropy, **Journal of polymer Science**, Vol 6, p. 1817-1833, 1968.
- 84 J. V.Gulmine, L. Akcelrud, Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE, **European Polymer Journal**, vol. 42, p. 553, 2006
- 85 M.I.A. Maaty; A counter-intuitive asymmetric habit of spherulites in polyethylene blends, **Polymer**, vol 43, p 5639-5442, 2002.
- 86 F. J. Stadler, J. Kaschta, H. Münstedt, Dynamic-mechanical behavior of polyethylenes and ethene-/alpha-olefin-co-polymers. Part I. alpha'-relaxation, **Polymer**, vol. 46, p.10311 -10320, 2005.
- 87 I. S. Kolesov, R. Androsh, H-J. Radusch, Effect of crystal morphology and crystallinity on the mechanical alpha- and beta-relaxation processes of short-chain branched polyethylene, **Macromolecules**, vol 38, p 445- 453, 2005.