

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA INTERDISCIPLINAR DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

CAMILA MARIANA DE OLIVEIRA WOLSKI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PARA
APLICAÇÃO NO SETOR ELÉTRICO**

Curitiba

2012

CAMILA MARIANA DE OLIVEIRA WOLSKI

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS PARA
APLICAÇÃO NO SETOR ELÉTRICO**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marilda Munaro.

Curitiba

2012

“Sem saber que era impossível...

Foi lá e fez.”

Jean Cocteau

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Dra. Marilda Munaro, pelas oportunidades, ensinamentos, conselhos, apoio, amizade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr Vitoldo Swinka, Dra Marcela Mohallem e Dr Dimitrios Samios por fazerem parte da banca e contribuírem para a elaboração deste trabalho.

Aos colegas de laboratório que muito auxiliaram na execução desse trabalho: Jéssica, Artur, Fábio, Débora, Kassia, Vinicius e Bruno.

Aos meus pais e irmão pelo apoio e compreensão de sempre. À minha família pelo incentivo.

Aos meus amigos que sempre presentes de alguma forma, contribuíram para que mais essa etapa fosse conquistada.

À Braskem pelo envio das resinas utilizadas no desenvolvimento das blendas.

À Ioto Internacional, à Juliana Kloss e ao Prof Ronilson pela disponibilidade dos argilominerais utilizados nesse trabalho e as micrografias de MET, assim como à UFSCAR.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC.

À Companhia de Eletricidade do Estado da Bahia – COELBA, pelo auxílio financeiro.

À Universidade Federal do Paraná.

À todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Anais de Congressos Nacionais

WOLSKI, C. M. O.; INONE, P. C.; KLOSS, J.; MUNARO, M. Comportamento termomecânico de nanocompósitos de polietileno e argila. In: 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 2010, Campos do Jordão.

WOLSKI, C. M. O.; AKISHINO, J. K.; CABUSSU, M. S.; PORTELLA, K. F.; INONE, P. C.; MUNARO, M. Evaluation of polymeric nanocomposites prepared with polyethylene blends and layered silicates. In: 11º Congresso Brasileiro de Polímeros – CBPol, 2011, Campos do Jordão.

Anais de Congressos Internacionais

WOLSKI, C. M. O.; AKISHINO, J. K.; CABUSSU, M. S.; PORTELLA, K. F.; CERQUEIRA, D. P.; INONE, P. C.; MUNARO, M. Evaluation of polymeric nanocomposites of layer silicates and polyethylene blends. In: X Encontro da SBPMat, 2011, Gramado.

Submetido e em processo de avaliação

WOLSKI, C. M. O.; AKISHINO, J. K.; CABUSSU, M. S.; PORTELLA, K. F.; RODRIGUES, L.E.; INONE, P. C.; MUNARO, M. Thermo and mechanical behavior of composites with polyethylene blends and modified layer silicates without ammonium salt. Journal of Polymer Reseach, 2012.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 REDES AÉREAS PROTEGIDAS	1
1.2 OBJETIVO GERAL.....	3
1.2.1 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 POLÍMEROS	5
2.1.1 Polietileno	6
2.1.2 Polietileno de alta densidade (HDPE ou PEAD)	9
2.2 BLENDA POLIMÉRICAS	11
2.2.1 Classificação das blendas poliméricas	12
2.3 FISSURAÇÃO POR SOLICITAÇÃO MECÂNICA E AMBIENTAL	16
2.4 NANOCOMPÓSITOS.....	18
2.4.1 Argila Montmorilonita	19
2.4.2 Compósitos lamelares	20
2.4.3 Preparação de nanocompósitos poliméricos	22
2.5 APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NO SETOR ELÉTRICO	24

3	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	MATERIAIS	26
3.1.1	Preparação das formulações	27
3.2	ENSAIOS REALIZADOS	29
3.2.1	Determinação da resistência à tração na ruptura	29
3.2.2	Envelhecimento em câmara de intemperismo	29
3.2.3	Análise termodinâmico mecânica (DMTA).....	30
3.2.4	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	30
3.2.5	Determinação da densidade	30
3.2.6	Determinação da cristalinidade pela densidade	31
3.2.7	Determinação da resistência à fissuração	31
3.2.8	Ensaio de Termogravimetria (TGA)	32
3.2.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	33
3.2.10	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1	Preparação das blendas.....	34
4.2	RESULTADOS OBTIDOS PARA AS BLENDAIS	35
4.3	RESULTADOS OBTIDOS PARA OS NANOCOMPÓSITOS.....	43
4.4	Determinação da resistência à tração na ruptura	43
4.4.1	Amostras sem envelhecimento.....	43
4.4.2	Amostras após envelhecimento em câmara de intemperismo por 500 horas	46

4.5	Análise termodinâmico mecânica (DTMA)	50
4.6	Determinação da resistência à fissuração.....	52
4.7	Determinação da Densidade	53
4.8	Análise termogravimétrica	53
4.9	Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura	54
5	CONCLUSÃO	58
6	TRABALHOS FUTUROS	61
7	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Elementos da rede aérea protegida [2].	1
Figura 2 – Estruturas de exemplos de poliolefinas: a) polietileno; b) polipropileno e c) poliisobutileno [5].	6
Figura 3 – Unidade de repetição do polietileno.	6
Figura 4 – Ilustração do esferulito, lamelas e da fase amorfa [10].	7
Figura 5 – Micrografia óptica dos esferulitos do polietileno [11].	8
Figura 6 – Representação esquemática dos diferentes tipos de polietileno: a) HDPE, b) LLDPE, c) LDPE e d)XLPE [6].	8
Figura 7 – Representação das ramificações do polietileno de baixa densidade e do polietileno linear de baixa densidade [8].	10
Figura 8 – Representação dos possíveis comportamentos de uma blenda [2].	15
Figura 9 – Representação esquemática das fases da fratura frágil: a) lamelas começam a se afastar; b) as moléculas de interligação lamelar são afastadas e c) fratura na lamela [10].	17
Figura 10 – Estrutura da Montmorilonita [30].	19
Figura 11 – Possíveis estruturas dos nanocompósitos de silicatos lamelares e polímeros [30].....	21
Figura 12 – Representação esquemática do processo de intercalação envolvendo as cadeias poliméricas e a argila modificada, onde as cadeias do polímero se difundem entre as galerias do silicato, podendo formar diversas estruturas: a)camada única lateral, b) camada lateral dupla, c)camada única parafínica e d) camada parafínica dupla. [28].	24

Figura 13 - Representação do corpo de prova para ensaio de resistência à fissuração.....	32
Figura 14 - Representação do sistema de ensaio de fissuração.....	32
Figura 15- Imagem do filme termoprensado obtido pela mistura pela técnica de solução, apresenta vazios e aglomerados.	34
Figura 16- Imagem das amostras obtidas pela técnica de mistura mecânica: a) filme termoprensado obtido; e b) placa termoprensada, os quais não apresentaram aglomerados de argilomineral e são homogêneos.....	35
Figura 17 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos para as blendas: a)tensão de ruptura; e b) alongamento.	36
Figura 18- Resultados obtidos nos ensaios mecânicos para as blendas: a)tensão de escoamento; e b) módulo de elasticidade.	37
Figura 19 – Módulo de perdas (E'') obtido por DMTA para as blendas.	38
Figura 20 – Ajustes numéricos através das funções de Gauss.....	39
Figura 21 – Temperaturas de Transição obtidas para as blendas: a) Temperatura de transição α ; e b) Temperatura de transição β	40
Figura 22 – Curva da fusão das amostras obtida por DSC.	41
Figura 23 – Densidade das amostras de blendas.	42
Figura 24 – Cristalinidade obtida através da densidade aparente.....	42
Figura 25 - Resultados dos ensaios mecânicos: a) tração de ruptura e b) alongamento.....	44
Figura 26 - Resultados dos ensaios mecânicos: a) tensão de escoamento e b) módulo de elasticidade.....	45

Figura 27 – Resultados dos ensaios mecânicos obtidos para as blendas: a) tração de ruptura em função da concentração de LLDPE e b) alongamento em função da concentração de LLDPE.....	46
Figura 28 – Ilustração da diminuição das ligações na região amorfa, após o envelhecimento e aplicação de uma força [50].	47
Figura 29 – Resultados dos ensaios mecânicos para as amostras que foram expostas em câmara de intemperismo por 500 horas: a) Tensão de ruptura; b) Alongamento de todas as amostras e c) Ampliação dos valores de alongamento.....	49
Figura 30 – Transições encontradas no ensaio de DTMA para as blendas: a)Transição β e b) Transição α	51
Figura 31 – Valores de densidade e densidade teórica obtidos para as formulações de blendas.	53
Figura 32 – Temperatura de degradação encontrada na análise termogravimétrica para as blendas.	54
Figura 33 – Micrografia obtida por MEV do argilomineral.	55
Figura 34- Micrografia obtida da amostra 30% LLDPE com 2% de argilomineral: ampliação de 100 nm.	55
Figura 35- Micrografias obtidas da amostra 30% LLDPE com 3% de argilomineral: a) ampliação de 25.000 vezes; b) ampliação de 25.000 vezes e c) ampliação de 53.000 vezes.....	56
Figura 36- Micrografia obtida da amostra 40% LLDPE com 2% de argilomineral: ampliação de 100 nm.	56

Figura 37- Micrografias obtidas da amostra 40% LLDPE com 3% de argilomineral: a) ampliação de 25.000 vezes; b) ampliação de 53.000 vezes e c) ampliação de 53.000 vezes..... 57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características dos componentes das formulações	26
Tabela 2 - Composições preparadas no estudo.....	28
Tabela 3 – Resultado do ensaio de resistência à fissuração para as blendas.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	Angstrom
ASTM	American Society for Testing and Materials
DMTA	Análise termodinâmico mecânica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E''	Módulo de perdas
ESC	Fissuração por solicitação mecânica e ambiental
EVA	Copolímero de etileno e acetato de vinila
HDPE	Polietileno de alta densidade
IPN	Reticulados poliméricos interpenetrantes
Kgf	Quilograma força
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
PEUBD	Polietileno de ultra baixa densidade
PU	Poliuretano
PVC	Policloreto de vinila
RPM	Rotações por minuto
TGA	Termogravimetria
ULDPE	Polietileno de ultra baixa densidade

UHMWPE	Polietileno de ultra alto peso molecular
$W_{c,d}$	Grau de cristalinidade, fração em massa
Y	Fração de argilomineral
Z	Fração das blendas de polietileno
ρ_a	Densidade do argilomineral
ρ_c	Densidade do polietileno totalmente cristalino
ρ_s	Densidade da blenda
ρ_t	Densidade teórica

RESUMO

Os equipamentos geralmente utilizados em redes aéreas protegidas são produzidos em polietileno. O polietileno tem boas características mecânicas, térmicas e dielétricas, porém, quando aplicado nesses equipamentos, em ambientes de alta agressividade, necessitam de melhorias para que seu desempenho seja mais satisfatório. Com o objetivo de desenvolver novas formulações que atendam o setor elétrico, foram preparadas composições poliméricas de blendas de polietileno com argilomineral para confecção de equipamentos para o setor elétrico, como espaçadores e isoladores. Foram preparadas formulações com de 20%, 30%, 40% e 50% de LLDPE em HDPE, adicionados de 0,5%, 1%, 2% e 3% de argilomineral e 0,5% de antioxidante. Os materiais obtidos foram avaliados por ensaios mecânicos, DMTA, DSC, TGA, fissuração e densidade. Foram testadas a incorporação mecânica e por solução, sendo a primeira escolhida para a preparação formulações. Observou-se nas blendas que o aumento da concentração de LLDPE, aumenta a região amorfa e há diminuição do tamanho dos cristalitos e da cristalinidade. Os ensaios mecânicos para as formulações com o argilomineral apresentaram diminuição do alongamento e da tensão de ruptura, e houve incremento no módulo de elasticidade para algumas concentrações. A estabilidade à decomposição térmica aumentou com o aumento da concentração do argilomineral, mas houve redução da estabilidade a fotodegradação. A estrutura apresentada pelas blendas foi parcialmente intercalada e foram obtidas formulações que podem ser aplicadas no setor elétrico.

Palavras-chave: blendas, polietileno, compósitos, argilomineral.

ABSTRACT

The equipment used in electric power distribution are generally manufactured in polyethylene. The polyethylene has great mechanical, thermal and dielectric properties, however when applied in those equipments and submitted to highly aggressive environment; it does not present expected performance. Aiming to develop new formulations to attend the electric power distribution field, were prepared polymer formulations composed by polyethylene and layered silicates to be used in the manufacturing of equipment's to electrical field such as spacers and insulators. The formulations were composed of 20%, 30%, 40% and 50% of LLDPE in HDPE, added with 0,5%, 1%, 2% and 3% of layer silicates and 0,5% of antioxidant. These formulas were evaluated by tensile strength tests, DMTA, DSC, TGA, stress cracking and density tests. The melt intercalation and solution dispersion wore tested, the first one was chosen for preparation formulations. For the blends the increase of LLDPE increases amorphous phase, and decrease the crystallite size and crystallinity. The formulations with layered silicates presented decrease to elongation, tensile strength at break and photodegradation, and improvement into the thermal decomposition with increase of concentration of layered silicates and increase of elasticity modulus for some concentrations. The blends' structures showed have been partial intercalated and we have obtained some formulations that can be applied in electric sector.

Key-words: blends, polyethylene, composites, layered silicates.

1 INTRODUÇÃO

1.1 REDES AÉREAS PROTEGIDAS

As concessionárias de energia, diante do desenvolvimento das grandes cidades, buscam agregar eficiência e baixo custo às necessidades do local de instalação das redes de distribuição. Devido à minimização dos impactos causados pela implantação de uma rede, as distribuidoras têm optado pela instalação de redes compactas (redes aéreas protegidas) nas áreas urbanas [1].

A rede aérea protegida é composta por três condutores cobertos com camada de material polimérico, apoiados em espaçadores ou separadores (também de material polimérico) sustentados por um cabo mensageiro de aço, como pode ser observado na Figura 1:



Figura 1 – Elementos da rede aérea protegida [2].

Os materiais poliméricos normalmente utilizados para cobertura dos cabos são o polietileno reticulado (XLPE), o polietileno de alta densidade

(HDPE) e o polietileno de baixa densidade (LDPE). Para os espaçadores e isoladores normalmente é utilizado o HDPE [3].

As redes aéreas protegidas permitem a compactação da rede pelo uso de cabos cobertos, espaçadores e braços-suporte, possibilitando maior proximidade entre os cabos condutores, sem o risco de curto-circuito e implicando em um menor impacto visual [2].

As redes convencionais (nuas) compostas por postes, cruzetas e cabos nus, são estruturas que não tem alcançado a eficiência esperada pelas concessionárias de energia, pois pipas, galhos de árvores e fortes tempestades podem facilmente causar danos nesse sistema e interromper o fornecimento de energia. No caso das redes protegidas, o contato eventual de galhos de árvore não interfere na distribuição de energia, devido ao isolamento adquirido pelo revestimento com material polimérico. Assim, para melhora e confiabilidade dos sistemas de distribuição de energia elétrica, em locais de grande arborização nas vias públicas são preferencialmente instaladas esse tipo de rede. Como exemplos de utilização com sucesso das redes protegidas tem-se a cidade de Maringá no Paraná e Campos do Jordão em São Paulo [1].

A rede protegida utiliza um espaço físico menor em comparação com a rede convencional, assim as podas das árvores podem ser reduzidas [2]. Outras vantagens da utilização das redes compactas é a possibilidade de utilização das mesmas técnicas construtivas, operacionais e de manutenção das redes aéreas convencionais e o custo de implantação é menor que o das redes subterrânea e aérea com cabos isolados. Ainda, existe a possibilidade da 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 mensageiro [3].

Apesar das diversas vantagens oferecidas pela rede protegida, esse tipo de rede pode somente ser utilizado em locais com baixa ou média agressividade ambiental. Assim é necessário o desenvolvimento nova classe de materiais, mais resistentes à solicitação mecânica, elétrica e a termo e foto degradação. Os nanocompósitos são materiais que têm apresentado melhoria nas propriedades dos materiais [4] e podem fornecer as características necessárias às matérias primas utilizadas no setor elétrico.

Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos com o desenvolvimento de materiais mais adequados para a utilização em áreas de alta agressividade ambiental, para o setor elétrico.

1.2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver composições de nanocompósitos poliméricos com blendas de polietileno para confecção de equipamentos para o setor elétrico.

1.2.1 *Objetivos específicos*

Preparar composições blendas de polietileno com argilomineral modificada sem sal de amônia.

Caracterizar e comparar essas composições por ensaios térmicos e mecânicos.

Testar as composições obtidas em condições de intemperismo artificial.

Verificar se as composições produzidas atendem às especificações do setor elétrico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Os polímeros são compostos de origem natural ou sintética formados pela repetição de unidades químicas [5], denominadas *meros*, responsáveis pela caracterização química dos polímeros e ligados por ligação covalente. As substâncias que dão origem aos polímeros por reação química são chamadas de *monômeros* [6]. Dependendo do tipo de monômero, do número médio de meros por cadeia e do tipo de ligação covalente, os polímeros estão divididos em diferentes classes.

As cadeias poliméricas podem ser lineares, ramificadas ou com ligações cruzadas. Sendo que as cadeias lineares são aquelas constituídas por apenas uma cadeia principal, as ramificadas possuem prolongamentos na cadeia principal e as cadeias com ligações cruzadas possuem ligações entre as mesmas, que as amarram umas nas outras impedindo seu deslizamento [5].

As poliolefinas são uma subdivisão dos polímeros que levam em conta seu tipo de cadeia. São polímeros de cadeia carbônica, originados de monômeros de hidrocarboneto alifático insaturado, contendo uma dupla ligação carbono-carbono reativa. Alguns polímeros classificados como poliolefinas são: polietileno, polipropileno e o poliisobutileno [5], e suas estruturas estão apresentadas na Figura 2.

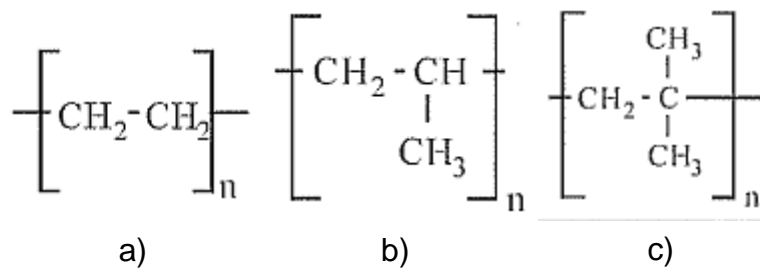


Figura 2 – Estruturas de exemplos de poliolefinas: a) polietileno; b) polipropileno e c) poliisobutileno [5].

2.1.1 Polietileno

O polietileno é o polímero de maior utilização e é facilmente encontrado em produtos do dia-a-dia, devido a seu baixo custo, características físicas, químicas e elétricas. É obtido a partir do monômero etileno [7], sua estrutura é formada apenas por moléculas de carbono e hidrogênio, como mostra a Figura 3:

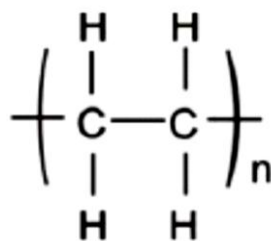


Figura 3 – Unidade de repetição do polietileno.

O polietileno é um polímero olefínico [2], parcialmente cristalino, flexível e suas propriedades físicas são influenciadas pelas fases amorfa e cristalina [8]. São inertes à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza ao seu alto peso molecular e estrutura cristalina [9].

A parte cristalina do polietileno é constituída por moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas, que são interconectadas por moléculas de interligação, as quais formam pontes interlamelares que constituem as regiões amorfas e a estrutura formada cresce em direção radial e em forma de esferulitos [2] (Figura 4).

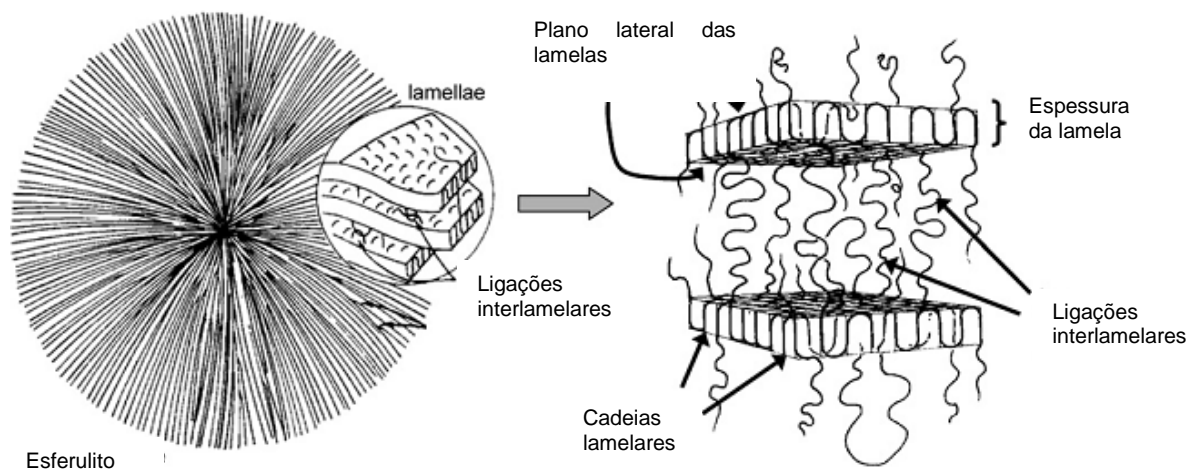


Figura 4 – Ilustração do esferulito, lamelas e da fase amorfa [10].

Cada esferulito apresenta a chamada cruz de malta [6] sob luz polarizada, conforme pode ser observado na Figura 5:

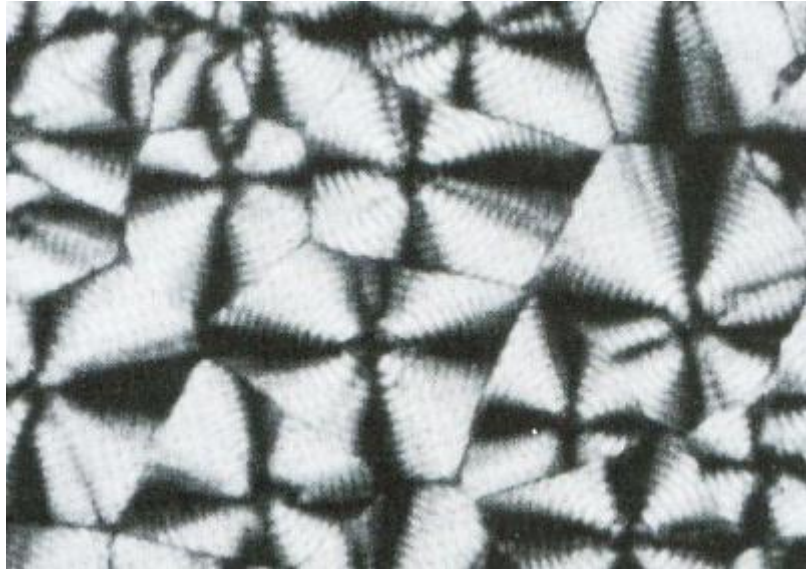


Figura 5 – Micrografia óptica dos esferulitos do polietileno [11].

Dependendo das condições do sistema catalítico utilizado na polimerização, cinco tipos de polietilenos podem ser produzidos: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE); polietileno de alta densidade (HDPE ou PEAD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE); polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) e polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE), ainda por reações de reticulação desses polímeros se obtém o polietileno entrecruzado (XLPE). Alguns exemplos dessas estruturas podem ser observadas na Figura 6, onde se observa os diferentes tamanhos de ramificação e a presença de entrecruzamento.

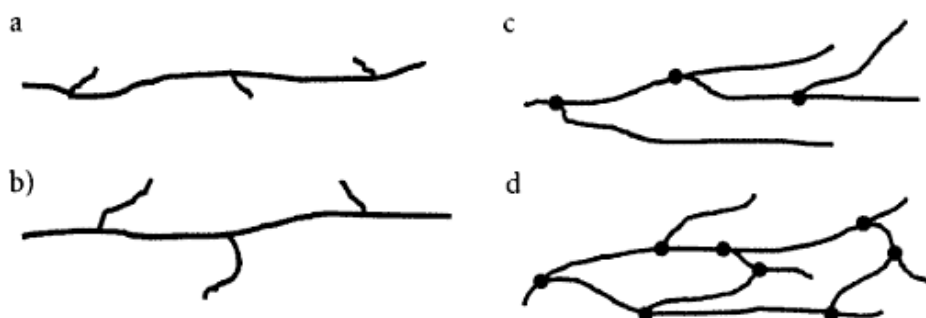


Figura 6 – Representação esquemática dos diferentes tipos de polietileno: a) HDPE, b) LLDPE, c) LDPE e d) XLPE [6].

As propriedades do polietileno variam de acordo com a ramificação, dependendo do processo de polimerização. A presença das ramificações é responsável pelas diferenças físicas encontradas nos diversos tipos de polietileno, como por exemplo: densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade. As cadeias laterais inibem a cristalização, assim quanto maior o grau de ramificação, menor a cristalinidade e menor a coesão intermolecular [6].

2.1.2 Polietileno de alta densidade (HDPE ou PEAD)

O polietileno de alta densidade possui cadeias lineares e conseqüentemente maior densidade quando comparado aos outros polietilenos, que fazem com que o empacotamento, alinhamento e orientação das cadeias seja mais eficiente, aumentando sua cristalinidade, assim sua temperatura de fusão será mais alta [8]. É o mais cristalino dos polietilenos e possui cadeias lineares com poucas ramificações [12].

As propriedades elétricas do polietileno de alta densidade são pouco afetadas pela densidade ou pelo peso molecular do polímero, porém as suas propriedades mecânicas são influenciadas pelo peso molecular, teor de ramificações, estrutura morfológica e orientação [2].

O HDPE tem excelente resistência ao ataque de produtos químicos e a solventes, excelentes propriedades dielétricas, especialmente baixa permissividade e alta rigidez dielétrica, sendo assim muito usado na fabricação de cabos e fios elétricos. No entanto, há necessidade de aditivação com antioxidantes para evitar a degradação oxidativa durante o processamento. A resistência ao intemperismo e à radiação ultravioleta é adquirida pela

incorporação de compostos que retardam os processos de degradação, permitindo a aplicação deste polímero em ambientes externos [8].

2.1.2.1 Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE ou PELBD)

O LLDPE é um copolímero (formado pela polimerização simultânea de dois ou mais monômeros[6]) de etileno com uma α – olefina (1-octeno, 1-hexeno, 1-buteno ou propeno), que apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas, como pode ser observado na Figura 7:

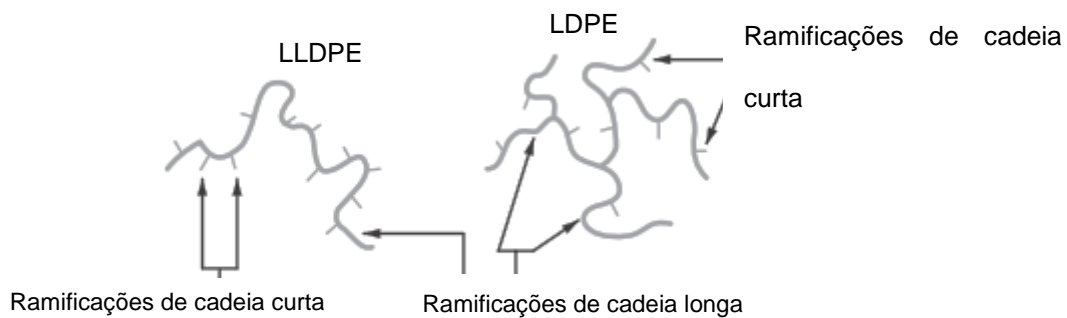


Figura 7 – Representação das ramificações do polietileno de baixa densidade e do polietileno linear de baixa densidade [8].

As ramificações dão ao LLDPE boas propriedades mecânicas como resistência ao rasgo, ao impacto e à fissuração quando comparado ao HDPE [12,13].

Algumas das propriedades do LLDPE são flexibilidade, fragilidade a altas temperaturas, boa resistência química a ácidos e solventes aquosos, boas propriedades dielétricas, possui baixa resistência a agentes oxidantes e solventes clorados [14].

2.2 BLENDDAS POLIMÉRICAS

Blendas são materiais poliméricos originados da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles [2], buscando obter materiais diferentes com propriedades que não são encontradas em um único polímero [14-16]. Dessa forma, as propriedades físicas e químicas do polímero podem ser alteradas proporcionando desempenho desejável no produto final.

São comumente preparadas por mistura mecânica em estado fundido e as propriedades são determinadas, entre outros, pela morfologia final, principalmente pela dispersão das fases presentes [17].

Difícilmente são encontradas misturas poliméricas homogêneas em soluções sólidas, devido à imiscibilidade da maioria dos polímeros, pois a maior parte das misturas de polímeros não leva a um sistema miscível a nível molecular, gerando assim a heterogeneidade inevitável. Devido a isso, o grau de dispersão das fases dentro do sistema é importante. Em um sistema polimérico consistindo de duas ou mais fases, a compatibilidade entre eles é um fator fundamental sobre as propriedades do produto final. Assim, o grau de dispersão e a compatibilidade entre os componentes são os principais fatores envolvidos no desenvolvimento de uma blenda polimérica [18].

2.2.1 Classificação das blendas poliméricas

As blendas poliméricas podem ser classificadas devido ao método de obtenção [18], interação dos seus componentes ou por características estruturais:

- Blendas por solução;
- Blendas por mistura mecânica;
- Blendas de reticulados poliméricos interpenetrantes;
- Blendas miscíveis ou compatíveis.

2.2.1.1 Blendas por solução [18]

Soluções individuais são preparadas usando um solvente comum e então são misturadas na proporção desejada e agitadas até a obtenção de mistura homogênea, após evapora-se o solvente. O processo de remoção do solvente da blenda polimérica preparada é um processo importante, pois solventes residuais podem trazer prejuízos às propriedades mecânicas da blenda final.

Quando um sistema miscível é obtido por blendas de solução diluídas, estas blendas estão muito mais próximas de um estado de equilíbrio termodinâmico que as blendas poliméricas miscíveis obtidas por método mecânico.

2.2.1.2 Reticulados poliméricos interpenetrantes [18]

Reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) podem ser usados como termo para definir a mistura de polímeros onde pelo menos um dos componentes apresentam estrutura reticulada. Os polímeros são reticulados um em presença de outro, de tal forma que os reticulados se interpenetrem, sem que haja reação química entre eles [19]. Este tipo de produção de blenda, não tem sido amplamente desenvolvida de forma comercial, porém essas blendas tem potencial de aplicação na área de revestimentos e de plásticos reforçados.

2.2.1.3 Blendas por mistura mecânica [18]

Neste tipo de blenda os polímeros são misturados no estado fundido por um processo de extrusão ou injeção. Geralmente um dos componentes é cristalizável e o maior desafio para a preparação deste tipo de blenda é encontrar a melhor condição de temperatura e viscosidade para melhorar o grau de mistura. As blendas podem ser processadas apenas para melhorar a processabilidade de um dos polímeros, como por exemplo a adição de PVC em alguns polímeros.

Uma das formas de misturar mecanicamente as blendas é por cisalhamento. Misturadores do tipo intermitentes e contínuos também podem ser usados. Misturadores do tipo intermitentes preparam a mistura por batelada, são os mais antigos e mais populares. Como esse desse tipo de misturador se tem: misturadores de partículas sólidas, que são recomendados

para misturas ditas pegajosas; misturadores líquidos intensos, nos quais a mistura é feita por um mecanismo sob fluxo laminar, o que aumenta a área interfacial dos componentes; moinhos de rolo, que provocam alto cisalhamento na mistura; misturadores do tipo banbury, formado por uma câmara em formato em oito e com rotor em espiral. Os misturadores contínuos tem como principal elemento a velocidade de produção quando comparados aos misturadores intermitentes. São exemplos de misturadores contínuos as extrusoras de rosca simples e de rosca dupla, que proporcionam uma produção alta, ininterrupta com maior consumo de energia, produto com maior uniformidade, fácil controle de qualidade e mão de obra reduzida.

2.2.1.4 Blendas miscíveis ou compatíveis.

Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam, não havendo qualquer segregação entre as moléculas (separação de fases), ou seja, uma blenda polimérica miscível é uma solução de um polímero no outro, onde o polímero em menor concentração pode ser chamado de soluto e o em maior concentração de solvente [18].

Enquanto a miscibilidade representa estados de mistura de polímeros onde a mistura ocorre à vários níveis moleculares, a compatibilidade representa estados da mistura onde as propriedades finais das blendas estão de acordo com o desejado [18,20], dessa forma um sistema pode não ser miscível, mas pode ser compatível [2]. Um sistema compatível é aquele no qual

as propriedades desejadas são melhores do que ambos os polímeros em separado.

Blendas poliméricas miscíveis podem apresentar propriedades intermediárias entre as propriedades individuais de cada um dos componentes, porém blendas imiscíveis, compatíveis e incompatíveis, podem ter variações positivas ou negativas de suas propriedades em relação aos componentes individuais [7], como representa a Figura 8:

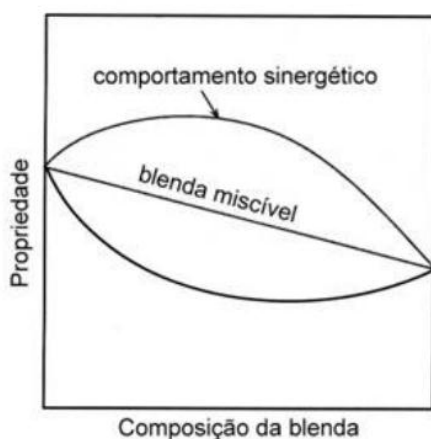


Figura 8 – Representação dos possíveis comportamentos de uma blenda [2].

A nomenclatura miscível ou imiscível refere-se às propriedades dos polímeros utilizados na blenda, formando sistemas homogêneos ou heterogêneos, já os termos compatível ou incompatível são de acordo com o desempenho do material. A compatibilidade pode ser modificada, mas a miscibilidade não, pois esta é uma propriedade termodinâmica do sistema [6].

2.3 FISSURAÇÃO POR SOLICITAÇÃO MECÂNICA E AMBIENTAL

Devido às solicitações múltiplas impostas aos equipamentos poliméricos utilizados nas redes protegidas, como a radiação solar, tensão mecânica, poluição e ciclos térmicos, esses materiais devem apresentar boa resistência a fissuração [2].

A fissuração por solicitação mecânica e ambiental (*environmental stress cracking - ESC*) ocorre em diversos materiais. É um tipo de falha de fratura frágil comumente observado no polietileno [21] e pode resultar em repentina falha nas suas estruturas sem qualquer aviso visível. A fissuração acontece em níveis de solicitação mecânica relativamente baixos, em temperatura próxima a ambiente e na presença de agente agressivo ambiental [2]. Nessas condições ocorre o crescimento lento da fissura que pode ocasionar a fratura da peça [10].

O polietileno sobre tensão pode ter uma fratura frágil ou dúctil. A fratura dúctil acontece em vários estágios, ou seja, o escoamento das moléculas poliméricas, estiramento a frio das mesmas e o estágio final da fratura. O escorregamento das moléculas ocorre após atingirem níveis de deformação irreversíveis [5]. A fratura frágil no ESC é caracterizada pela ruptura do material antes de atingir a deformação plástica e acontece pela aplicação de forças mecânicas baixas e constantes, por período longo de tempo [10].

Na Figura 9 estão apresentados os passos iniciais da ESC. Nas primeiras etapas da fratura frágil, o material amorfo começa a esticar sob pequena força. Durante longo período de tempo as ligações interlamelares sob estresse começam a relaxar e se desligarem umas das outras, assim a

quantidade de ligações se torna pequena. Quando as poucas ligações interlamelares são estressadas ao seu limite, elas escorregam e conseqüentemente ocorre a fratura frágil do polímero.

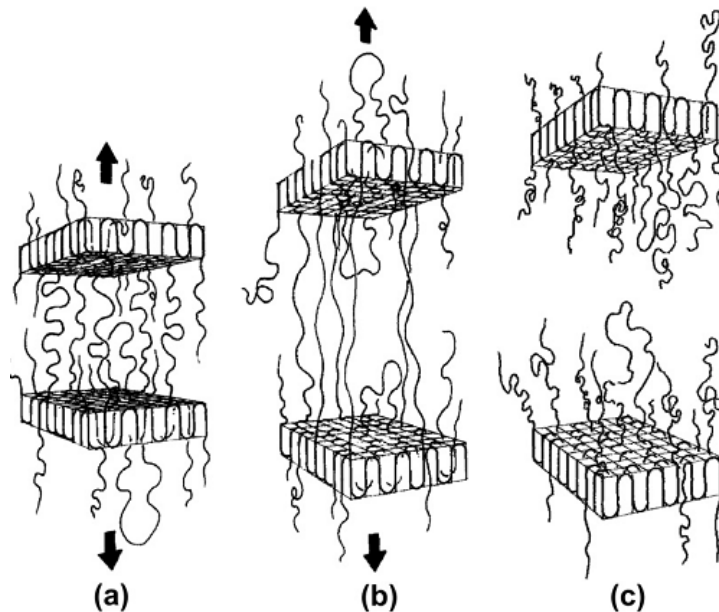


Figura 9 – Representação esquemática das fases da fratura frágil: a) lamelas começam a se afastar; b) as moléculas de interligação lamelar são afastadas e c) fratura na lamela [10].

A fissuração por sollicitação mecânica e ambiental (ESC) é a falha sob tensão quando o polímero está sujeito à um ambiente agressivo [10] e é responsável por 20 a 30% das falhas em plásticos de engenharia em serviço [22]. O polietileno em muitas aplicações é exposto à tensão mecânica, ação química e/ou agentes ambientais. Estes fatores atuando sinergicamente levam o polímero à falhas causadas pelo ESC [2]. A adição de cargas pode melhorar a resistência à fissuração.

2.4 NANOCOMPÓSITOS

Materiais poliméricos são acrescidos de cargas, orgânicas ou inorgânicas, com o objetivo de melhorar suas propriedades ou simplesmente diminuir seu custo. Essas cargas podem ser forma de partículas (carbonato de cálcio), fibras (fibras de vidro) ou partículas em forma de placas (mica). Algumas vezes essas cargas convencionais, trazem características indesejáveis no material como diminuição da opacidade, brilho ou aumento do peso do produto final.

Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais caracterizados pela dispersão de fases ultrafinas na ordem de poucos nanômetros na matriz polimérica [23]. O domínio da nanotecnologia é compreendido entre 0,1 e 100 nm [24]. A dispersão dessas fases de poucos nanômetros aumenta a área de contato carga/polímero, aumentando assim a interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica e lhe proporcionando novas características [25].

Existem muitas razões para a utilização de materiais nanocompósitos, pois estes podem ter aumento da resistência mecânica, estabilidade dimensional, redução à permeação de gases, aumento da estabilidade térmica e modificação das propriedades elétricas quando comparados aos materiais não compósitos [26-30].

A fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos é a argila Montmorilonita [31].

2.4.1 Argila Montmorilonita

A montmorilonita é uma argila pertencente ao grupo estrutural dos filossilicatos 2:1, composta por camadas estruturais constituídas por duas folhas de sílica, com uma folha central octaédrica constituída por alumina, mantidas unidas por átomos de oxigênio comuns à ambas as folhas, conforme Figura 10. Apresentam espessura em torno de 1 nanômetro e dimensões laterais de 30nm até vários microns [31].

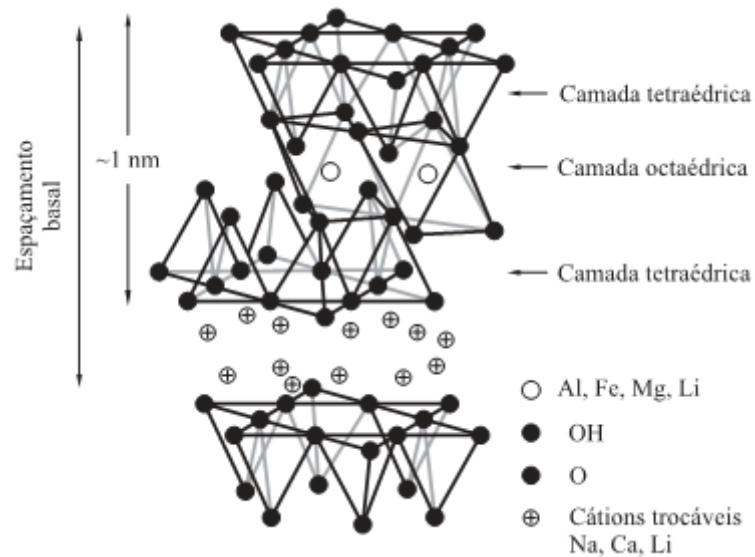


Figura 10 – Estrutura da Montmorilonita [31].

A composição química e a fórmula da cela unitária da Montmorilonita é $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot M^{+1}_{0,67}$, onde M^{+1} é um cátion monovalente [30].

2.4.2 *Compósitos lamelares*

Materiais lamelares como os silicatos são adequados para a utilização em nanocompósitos devido aos seus elementos lamelares possuírem elevada resistência à tração e alta razão em sua superfície, além de grande compatibilidade química, o que permite com que sejam quimicamente modificados e assim tornem-se compatíveis com os polímeros permitindo que sejam dispersos em escala nanométrica, são adquiridos facilmente e à baixo custo[29].

Os silicatos não são miscíveis em polímeros hidrofílicos e para torná-los miscíveis geralmente é feita a conversão da superfície hidrofílica do silicato em organofílica, possibilitando sua intercalação com o polímero. Isso pode ser feito pela troca iônica com surfactantes catiônicos, como os cátions primário, secundário, terciário e quaternário alquilamônio e alquifosfônio. Os cátions alquilamônio e alquifosfônio nos organosilicatos diminuem a energia superficial da porção inorgânica e melhoram as características de molhabilidade da matriz polimérica, resultando em maior espaço interlamelar dos silicatos. Ainda, os cátions alquilamônio e alquifosfônio podem fornecer grupos funcionais que podem reagir com a matriz polimérica ou em alguns casos iniciar a polimerização dos monômeros aumentando a força de interface entre a carga inorgânica e a matriz polimérica [32].

Dependendo da adesão interfacial entre a matriz polimérica e o silicato, três tipos de compósitos (Figura 11) são possíveis[23, 29, 32]:

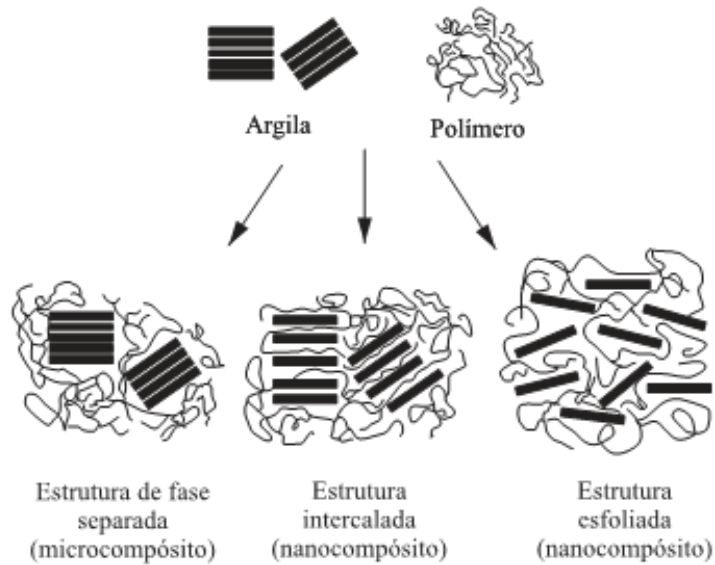


Figura 11 – Possíveis estruturas dos nanocompósitos de silicatos lamelares e polímeros [31].

- Fase separada: a imiscibilidade é mantida entre o polímero e as cargas inorgânicas. Neste tipo de morfologia as cadeias do polímero não penetram nas camadas da argila, o silicato está apenas disperso na matriz polimérica dando ao compósito o mínimo de reforço na sua estrutura.
- Intercalado: este tipo de estrutura é obtido quando as cadeias do polímero penetram nas cadeias do silicato, mas ainda é mantida uma estrutura ordenada. A intercalação do polímero nas lamelas do silicato faz com que as mesmas se expandam, aumentando a distância entre as camadas. As pilhas formadas pelas cadeias do silicato se dispersam na matriz, aumentando a interação entre a superfície polímero/silicato.
- Esfoliado: Esta morfologia resulta quando camadas individuais (~1nm) são dispersas randomicamente na matriz polimérica. A

dispersão das cadeias facilita o reforço pela grande área de contato argila/polímero e é a principal diferença entre nanocompósitos e compósitos tradicionais.

2.4.3 Preparação de nanocompósitos poliméricos

Polímeros e silicatos não formam necessariamente um nanocompósito, a compatibilidade entre eles é importante. No geral, os nanocompósitos poliméricos podem ser formados por três maneiras [29]:

- Incorporação por solução;
- Polimerização *in-situ*;
- Intercalação no estado fundido.

2.4.3.1 Incorporação por solução

O método de dispersão por solução envolve a mistura de uma solução polimérica com a argila. É baseado em um sistema com solvente no qual o polímero ou pré-polímero é solúvel e o silicato pode ser inchado, para separação de suas lamelas. Primeiro o silicato é inchado em um solvente, como a água, clorofórmio ou tolueno por exemplo, e após o polímero e os silicatos lamelares são misturados, as cadeias dos polímeros intercalam e deslocam o solvente dos espaços interlamelares do silicato. Uma vez que o solvente é removido, a estrutura intercalada permanece, resultando em polímero/silicato nanocompósito. Neste método a natureza do solvente pode facilitar a inserção do polímero nas cadeias do silicato.

2.4.3.2 Polimerização *in-situ*

A polimerização *in-situ*, envolve a dispersão e distribuição das camadas da argila no monômero seguida pela polimerização. O silicato lamelar é inchado no monômero líquido ou na solução do monômero, assim a formação do polímero pode ocorrer entre as folhas do silicato. A polimerização pode ser iniciada por calor ou radiação, difusão de um iniciador adequado, ou por um catalizador fixado dentro das lamelas antes do inchamento.

2.4.3.3 Intercalação no estado fundido

A intercalação no estado fundido é o método mais usado para a preparação de nanocompósitos de polímero e argila e tem grande potencial para a aplicação industrial, devido a não utilização de solvente. Este método envolve a mistura do silicato lamelar por cisalhamento, que durante este processo as cadeias do polímero se difundem entre as galerias do silicato. A Figura 12 ilustra o processo de intercalação no estado fundido, onde uma gama de estruturas podem se formar dependendo do grau de penetração das cadeias do polímero nas galerias do silicato.

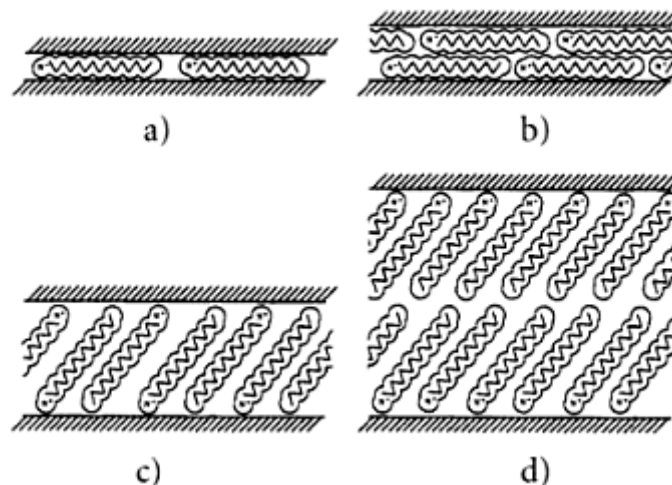


Figura 12 – Representação esquemática do processo de intercalação envolvendo as cadeias poliméricas e a argila modificada, onde as cadeias do polímero se difundem entre as galerias do silicato, podendo formar diversas estruturas: a) camada única lateral, b) camada lateral dupla, c) camada única parafínica e d) camada parafínica dupla. [29].

2.5 APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS NO SETOR ELÉTRICO

As vantagens da adição de reforços na forma de, por exemplo, cargas inorgânicas ou fibras em polímeros, são aplicadas de diversas maneiras no setor elétrico. Os materiais de borracha utilizados para a segurança de eletricitistas são reforçados com negro de carbono, os isoladores de ancoragem utilizados nas redes possuem em seu núcleo fibra de vidro, a fibra do algodão pode ser encontrada em buchas ou anéis.

Assim como os compósitos convencionais, a aplicação de nanocompósitos já é observada na indústria elétrica e vem apresentando resultados satisfatórios.

Um estudo apontou que a utilização de silicatos lamelares baseados em montmorilonita modificada por sais de amônio, adicionados em copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA), melhorou suas propriedades térmicas, mesmo com pouca quantidade de nanopartícula adicionada, permitindo que o

composto se torne uma alternativa para anti-chamas não halogenados, podendo ser aplicado em cabos coaxiais [33].

X.D. Chen et al apontam que a adição de dióxido de titânio rutilo retardou a foto oxidação do poliuretano (PU) [34]. Foi relatado também que em polietileno linear de baixa densidade, nanopartículas de Al_2SO_3 , SiO_2 e ZnO tiveram efeito positivo sobre a foto estabilização [35]. A permissividade elétrica e a condutividade foram observados em materiais de polietileno de baixa densidade e nanotubos de carbono e tal material pode ser utilizado em isoladores de alta tensão e corrente contínua [36].

Espera-se que com a incorporação de nanopartículas de argilominerais modificados sem sais de amônia em blendas de polietileno, as formulações apresentem maior resistência mecânica, durabilidade, resistência a chama e a agressividade de poluentes, quando comparado às matérias primas existentes no setor elétrico, uma vez que blendas de polietileno já apresentaram em estudos anteriores resultados satisfatórios [2,15,37,38]. A literatura reporta estudos com argilomineral modificado com sais de amônia [4,25], outras formas de modificação estão sendo desenvolvidas, mas não apresentam muitos estudos à respeito.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

As composições foram preparadas com polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), argilomineral nanoparticulado já preparado para incorporação e antioxidante Irganox. As características dos materiais estão apresentados na Tabela 1. A escolha do polietileno de alta densidade e de baixa densidade linear foi baseada em estudo anterior [2].

Tabela 1 - Características dos componentes das formulações.

Componente	Nome comercial	Fornecedor	Índice de fluidez (g/10 min 190°C/2,16 kg)	Densidade (g/cm ³)
Polietileno de alta densidade (HDPE)	JV060U	Braskem	6,4	0,957
Polietileno de baixa densidade linear (LLDPE)	LL318	Braskem	2,3	0,918
Argilomineral	Novaclay®	Ioto Internacional	-	-
Antioxidante	Irganox®	Ciba	-	-

O argilomineral utilizado para a preparação das blendas, Novaclay®, é uma argila Montmorilonita, de coloração bege, de distâncias interplanares, obtidas por difração de raios-X, de: 53,5; 25,3; 12,6; 12,4 Å e possui 32% de modificador sem sais de amônio.

3.1.1 *Preparação das formulações*

Foram utilizadas duas técnicas para a preparação das amostras: a técnica de mistura por solução e mistura mecânica.

Na técnica de mistura por solução, o polímero e o argilomineral foram solubilizados, à quente em xilol, com agitação constante. Após a dissolução total do polímero, em 200 ml de solvente, o material obtido foi levado à estufa para secagem. Apenas 3g de material foram obtidos a cada processo de solução. Do material obtido foram confeccionadas placas e filmes por termoprensagem para os ensaios.

A mistura dos componentes pelo processo mecânico foi feita em homogeneizador de laboratório, tipo Draiz MH 100, fabricado pela MH Equipamentos, com 3600 RPM/min. A cada batelada foram obtidos 100g de material. A partir das misturas, foram produzidas placas e filmes por termoprensagem, que então foram utilizados nos ensaios.

As composições que foram preparadas por processo mecânico estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composições preparadas no estudo.

Amostra	HDPE (% massa)	LLDPE (% massa)	Argilomineral (% massa)	Antioxidante (% massa)
20%	80	20	0	0,5
20% 0,5%	80	20	0,5	0,5
20% 1%	80	20	1	0,5
20% 2%	80	20	2	0,5
20% 3%	80	20	3	0,5
30%	70	30	0	0,5
30% 0,5%	70	30	0,5	0,5
30% 1%	70	30	1	0,5
30% 2%	70	30	2	0,5
30% 3%	70	30	3	0,5
40%	60	40	0	0,5
40% 0,5%	60	40	0,5	0,5
40% 1%	60	40	1	0,5
40% 2%	60	40	2	0,5
40% 3%	60	40	3	0,5
50%	50	50	0	0,5
50% 0,5%	50	50	0,5	0,5
50% 1%	50	50	1	0,5
50% 2%	50	50	2	0,5
50% 3%	50	50	3	0,5

3.2 ENSAIOS REALIZADOS

3.2.1 *Determinação da resistência à tração na ruptura*

O ensaio de tração foi realizado conforme norma ASTM D 638 [39], com amostras em forma de gravatas, na velocidade de 10 mm/min, em equipamento INSTRON modelo 4467 com célula de carga 100 Kgf e L_0 de 10 mm. O ensaio de resistência à tração, possibilitou a determinação do alongamento, a tensão de escoamento, a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade.

3.2.2 *Envelhecimento em câmara de intemperismo*

As composições de 20, 30 e 40% de LLDPE foram submetidas à envelhecimento conforme norma ASTM G 155 [40], em Câmara Weather-Ometer, fabricante ATLAS, modelo Ci65, durante 500 horas, com lâmpada de xenônio de 4500 - 6500 W resfriada por água pura, a temperatura do painel preto foi de $63^{\circ}\text{C} \pm 2$, em umidade relativa de $50\% \pm 10$, intensidade de radiação de $0,35 \pm 0,05 \text{ W/m}^2$ a 340 nm, com sistemas de filtros interno e externo de borossilicato, os ciclos foram contínuos de 102 min de luz e 18 min de luz e aspersão. O envelhecimento acelerado permitiu observar as alterações das características mecânicas do material.

3.2.3 *Análise termodinâmico mecânica (DMTA)*

O ensaio de DMTA foi realizado em equipamento DMTA 242 NETZSCH no modo de tração [41]. A faixa de temperatura utilizada foi de -155 a 110°C em atmosfera de nitrogênio, com frequência da força dinâmica de 50 Hz e taxa de aquecimento do forno de 3°C/min. Para o ensaio foram utilizados filmes, com aproximadamente 0,1 mm de espessura e comprimento de 10 mm. Utilizando essa análise foi obtido o módulo de perdas (E'').

3.2.4 *Calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

O ensaio de DSC foi realizado em equipamento NETZSCH DSC modelo 204 F1, conforme norma ASTM D3418 [42]. Condições de ensaio: faixa de temperatura 20° à 150° C, com taxa aquecimento de 10° C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio. Por meio do DSC foi obtida a curva de fusão das amostras.

3.2.5 *Determinação da densidade*

O ensaio da determinação da densidade aparente foi realizado conforme norma ASTM D792 [43], com auxílio de balança marca Santorius e acessórios para medida de densidade. Os 5 corpos de prova ensaiados foram obtidos a partir de placas termo prensadas.

A densidade do argilomineral foi determinada com a norma ASTM D2320⁴⁴, pelo método do picnômetro, por meio da densidade do álcool, devido

a compatibilidade da argila em forma de pó. Proporcionalmente foram encontradas as densidades teóricas de cada formulação (ρ_t), a partir das densidades aparentes de cada blenda sem o argilomineral, conforme equação (1):

$$\rho_t = (Y \times \rho_a) + (Z \times \rho_s) \quad (1)$$

Onde, Y é a fração de argilomineral na formulação, ρ_a é a densidade do argilomineral (1,47 g/cm³), Z é a fração das blends de polietileno e ρ_s é a densidade das blends sem o argilomineral.

3.2.6 Determinação da cristalinidade pela densidade

O grau de cristalinidade, fração em massa ($W_{c,d}$), encontrado pela densidade aparente foi realizado utilizando a 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 é a densidade da amostra, ρ_c é a densidade do polietileno totalmente cristalino (1,00 g/cm³) e ρ_a é a densidade do polietileno totalmente amorfo (0,852 g/cm³) [2].

3.2.7 Determinação da resistência à fissuração

O ensaio de determinação de resistência à fissuração foi realizado conforme a norma ASTM D 1693 [45]. Cinco corpos de prova com dimensões de 38 x 13 mm com um entalhe de 19 mm, conforme mostrado na Figura 13

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 100 X) a 50°C, conforme mostrado na Figura 14.

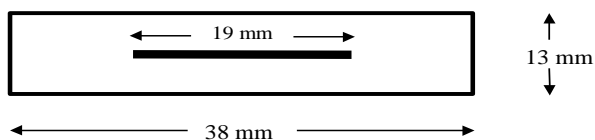


Figura 13 - Representação do corpo de prova para ensaio de resistência à fissuração.

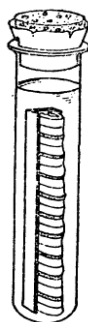


Figura 14 - Representação do sistema de ensaio de fissuração.

O ensaio de fissuração determinou se o tempo de cada material está conforme as especificações do setor elétrico de >72 horas.

3.2.8 Ensaio de Termogravimetria (TGA)

O ensaio de termogravimetria foi realizado de acordo com a norma ASTM E1131 [46] em equipamento de análise térmica simultânea, STA 449 NETZSCH, onde cerca de 16 mg de amostra foram aquecidos a partir de 20°C, em atmosfera de nitrogênio (inerte), a uma taxa de 10°C/min até 550°C, para que o material orgânico seja pirolisado. A seguir, foi introduzida atmosfera de oxigênio, com a mesma taxa de aquecimento elevando a temperatura até

800°C, promovendo a queima de qualquer material orgânico remanescente da pirólise. Este ensaio permitiu observar a temperatura de degradação das amostras.

3.2.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As micrografias foram obtidas em microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM120, com tensão de aceleração de 120 kV. As amostras foram preparadas com auxílio de crio-ultramicrotomo, da marca Riechert-Jung Ultracut. A temperatura da amostra foi de -80°C e a temperatura da faca -65°C, foram obtidas amostras de 30nm de espessura. As micrografias permitiram a observação da dispersão da nanocarga no sistema polimérico.

3.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A imagem foi obtida em microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30.V. As amostras foram metalizadas em aparelho de marca BAL-TEC modelo SCD 005, recobrando toda a superfície com ouro por pulverização catódica. As micrografias permitiram a observação da nanocarga fora do sistema polimérico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação das blendas

Duas metodologias para incorporação do argilomineral no polímero foram utilizadas, com o objetivo de verificar qual a melhor para obtenção das formulações: mistura por solução em solvente e por mistura mecânica.

As composições obtidas pelo processo de solução não apresentaram boa dispersão dos componentes como pode ser observado na Figura 15. Esta falta de homogeneidade pode ter ocorrido devido à pouca solubilidade da argila no solvente e pela alta tendência do polietileno interagir com a própria cadeia para formação de cristais. O material obtido após a evaporação do solvente se apresentou em forma de pó e não formando filme. Para obtenção do filme foi necessário a termoprensagem desse pó.

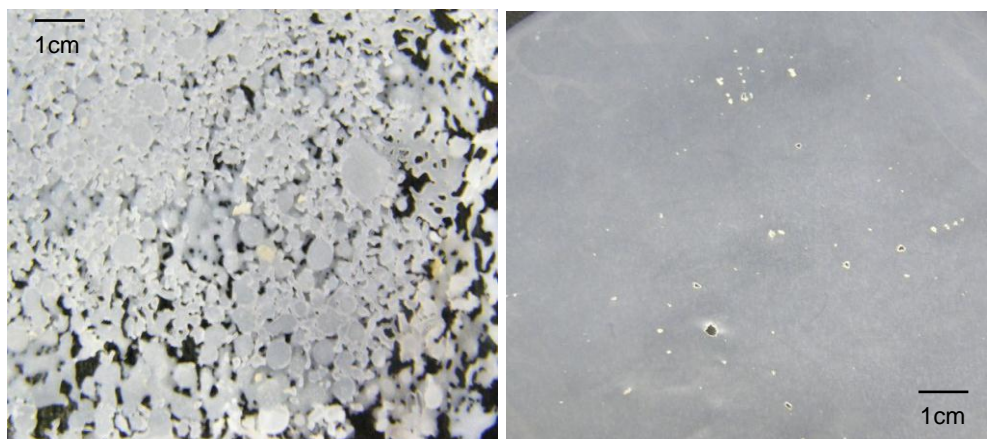
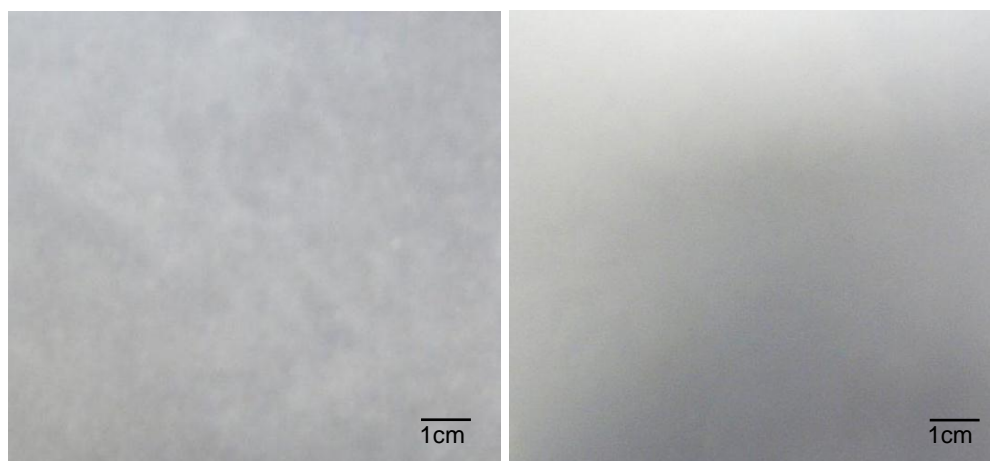


Figura 15- Imagem do filme termoprensado obtido pela mistura pela técnica de solução, apresenta vazios e aglomerados.

Imagens das placas e filmes obtidos pelo processo de mistura mecânica estão apresentados na Figura 16, nota-se que as placas e filmes obtidos são homogêneos e não apresentam os aglomerados de argilomineral.



a)

b)

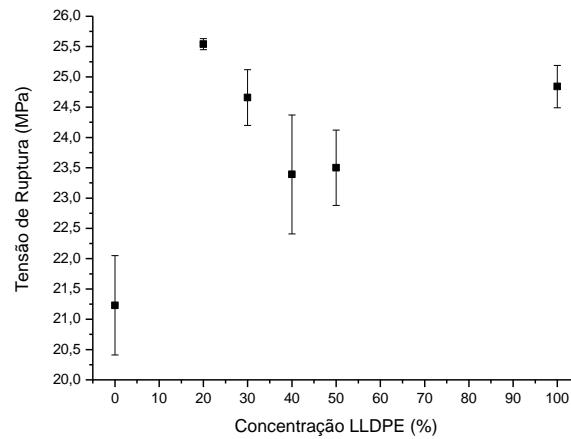
Figura 16- Imagem das amostras obtidas pela técnica de mistura mecânica: a) filme termoprensado obtido; e b) placa termoprensada, os quais não apresentaram aglomerados de argilomineral e são homogêneos.

Foi utilizada a técnica de mistura mecânica devido à maior homogeneidade que o processo apresenta, pelo menor número de etapas, maior quantidade de amostra obtida e também por ser a técnica utilizada em escala industrial.

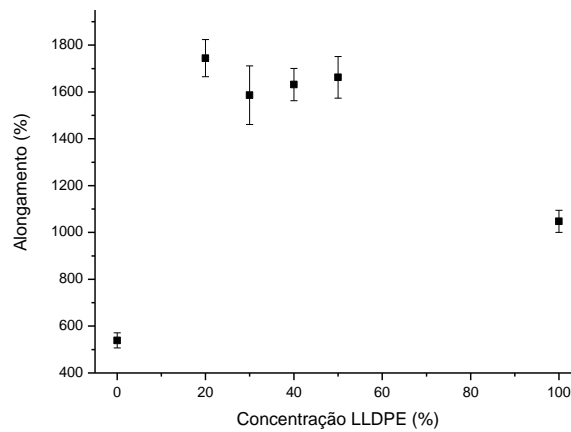
4.2 RESULTADOS OBTIDOS PARA AS BLENDS

Os resultados dos ensaios mecânicos encontrados para as blends sem a adição de nanocarga, o HDPE e o LLDPE podem ser observados na Figura 17 e Figura 18.

De acordo com a Figura 17 observa-se que a tensão de ruptura diminui em função do aumento da concentração do LLDPE. Essa diminuição pode estar relacionada ao aumento no número de ramificações presentes na blenda, que aumentam de acordo com o aumento da concentração do LLDPE. O alongamento apresenta tendência de diminuição.



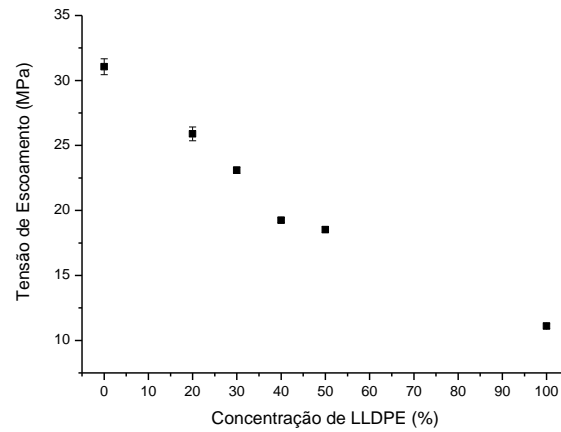
a)



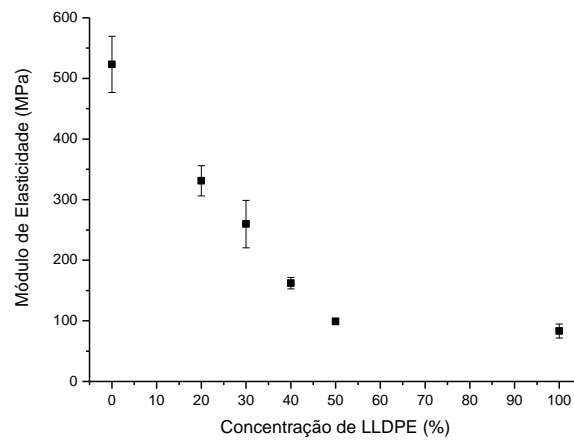
b)

Figura 17 – Resultados obtidos nos ensaios mecânicos para as blendas: a) tensão de ruptura; e b) alongamento.

A tensão de escoamento e o módulo de elasticidade diminuem com o aumento da concentração de LLDPE, devido ao aumento de região amorfa, com a adição do LLDPE, como pode ser observado na Figura 18.



a)



b)

Figura 18- Resultados obtidos nos ensaios mecânicos para as blendas: a) tensão de escoamento; e b) módulo de elasticidade.

O módulo de perdas E'' encontrado através do DMTA para das amostras, pode ser observado na Figura 19. Notam-se três transições do polietileno: transição α , β e γ . A transição α está relacionada com a dimensão do cristalito e a porcentagem cristalina, a transição β por sua vez, com o movimento das ramificações e moléculas de interligação lamelar na região amorfa. A transição γ sempre é observada para o polietileno, indiferentemente da quantidade de ramificações e do grau de cristalinidade, e normalmente é encontrada entre -150 a -120°C , atribuída ao movimento de curto alcance na região amorfa [7].

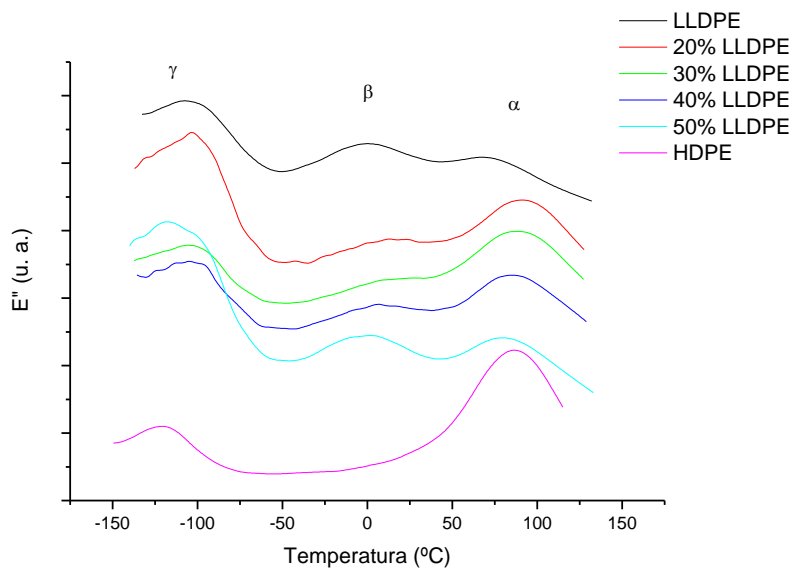


Figura 19 – Módulo de perdas (E'') obtido por DMTA para as blendas.

Para obtenção das temperaturas de transições α e β foi feito ajuste numérico por meio de funções de Gauss [2], conforme Figura 20.

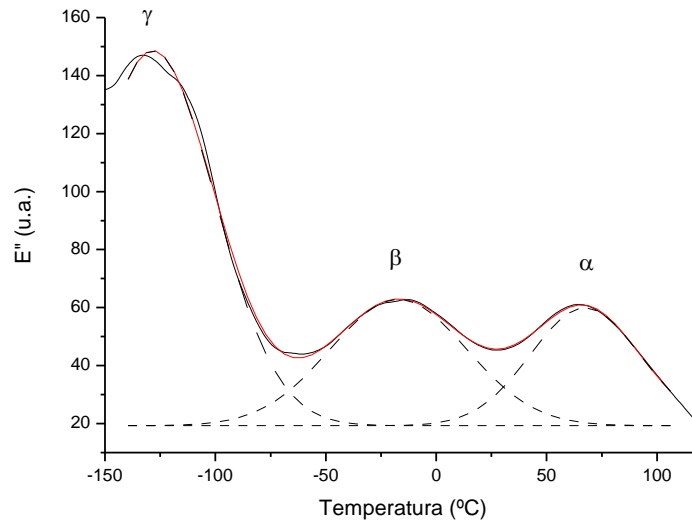
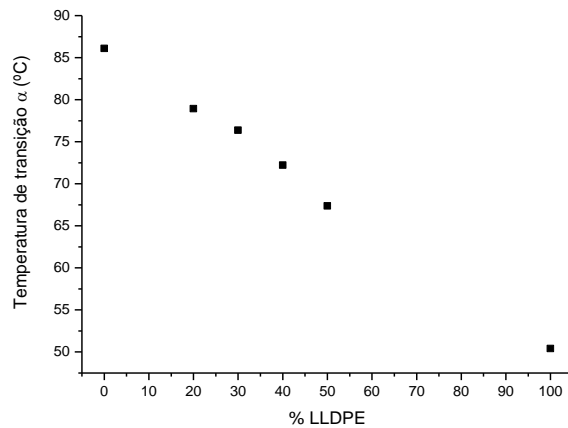
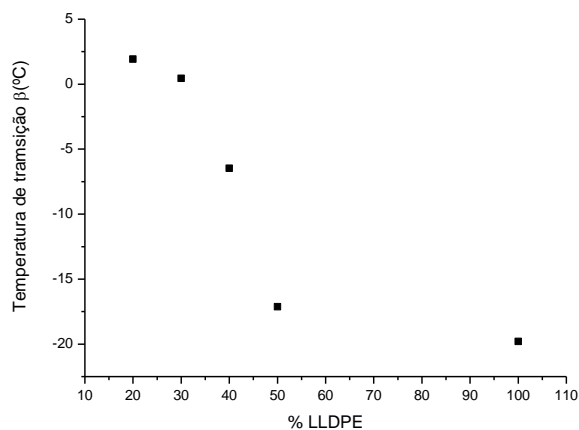


Figura 20 – Ajustes numéricos através das funções de Gauss.

A Figura 21 apresenta as transições α e β obtidas para as blendas. Observa-se que há diminuição nas temperaturas transição de acordo com a adição do LLDPE, o que indica a diminuição dos cristalitos, devido ao aumento da área amorfa com a adição do LLDPE.



a)



b)

Figura 21 – Temperaturas de Transição obtidas para as blends: a) Temperatura de transição α ; e b) Temperatura de transição β .

A Figura 22 mostra a curva de fusão encontrada para as amostras por DSC. Nota-se que de acordo com o aumento da concentração do polietileno ramificado, há a redução da temperatura de fusão, o que pode indicar diminuição do tamanho dos cristalitos, corroborando com o resultado do DMTA, conforme encontrado em estudos anteriores [22] e ainda há a diminuição na área sob a curva que indica a redução da cristalinidade.

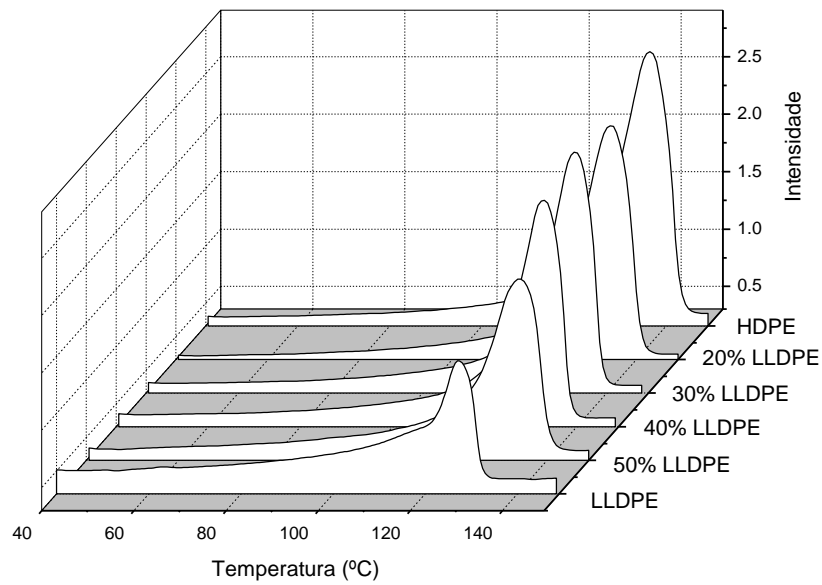


Figura 22 – Curva da fusão das amostras obtida por DSC.

A densidade, observada na Figura 23, também diminui com o aumento da concentração do LLDPE, ou seja, da porção amorfa do material, devido a diminuição da área ocupada pela porção cristalina, em conformidade com os resultados mecânicos.

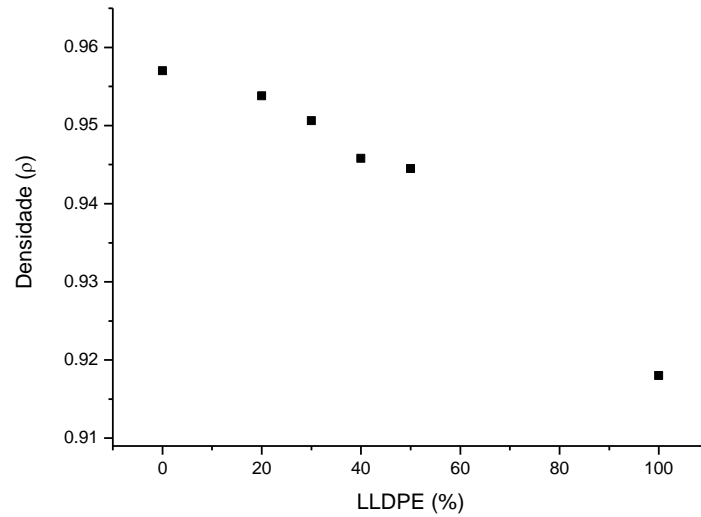


Figura 23 – Densidade das amostras de blendas.

A Figura 24 mostra a cristalinidade obtida através da densidade. Percebe-se que a cristalinidade diminui com a adição do LLDPE, devido ao aumento da área amorfa, corroborando com os ensaios mecânicos.

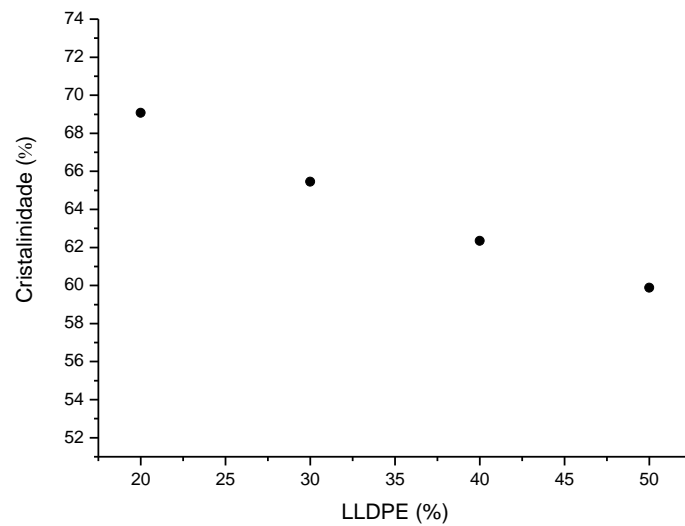


Figura 24 – Cristalinidade obtida através da densidade aparente.

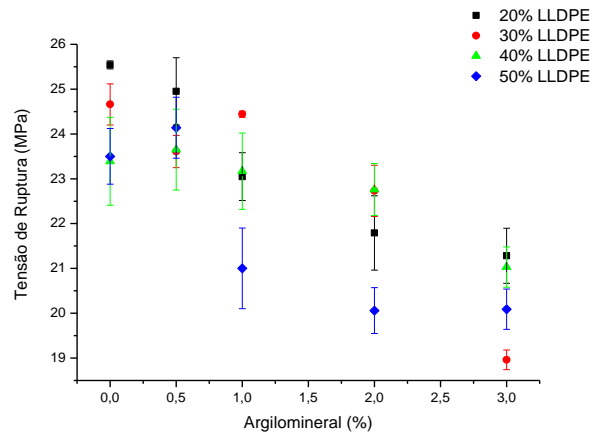
4.3 RESULTADOS OBTIDOS PARA OS NANOCOMPÓSITOS

As blendas obtidas foram de 20, 30, 40 e 50% de LLDPE em HDPE, adicionados de 0,5%, 1%, 2% e 3% de argilomineral e 0,5% de antioxidante.

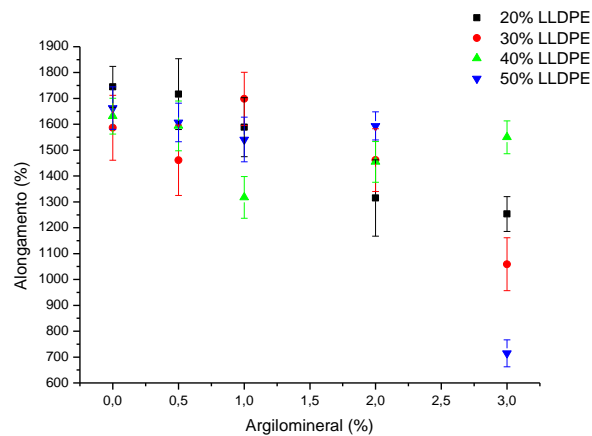
4.4 Determinação da resistência à tração na ruptura

4.4.1 Amostras sem envelhecimento

Os resultados de tensão de ruptura e alongamento encontrados para as amostras sem envelhecimento podem ser observados na Figura 25. A tensão de ruptura tende à diminuir de acordo com a adição do LLDPE e do argilomineral, exceto para a formulação com a blenda de 30% LLDPE na concentração de 1% de argilomineral e de 50% LLDPE com 0,5% de argilomineral. O alongamento também diminui com a concentração de argilomineral, comportamento geralmente observado em nanocompósitos de polímero/argilomineral [47,48]. A redução nessas propriedades pode ser causada pela diminuição da possibilidade do deslizamento entre as cadeias poliméricas, com a adição da argila, provocando a ruptura.



a)

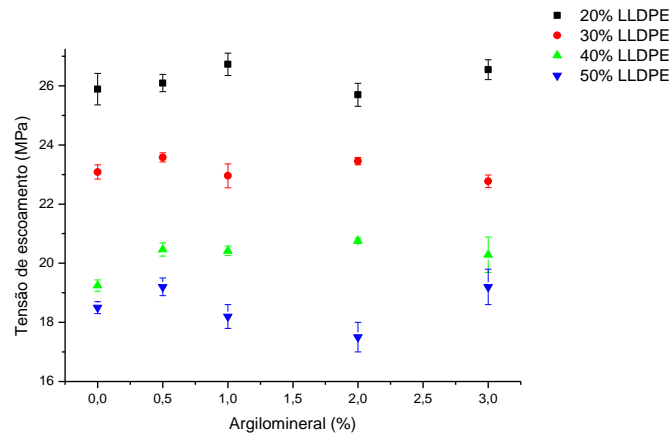


b)

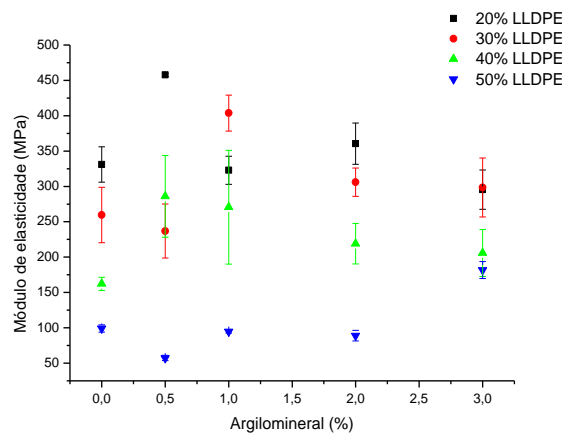
Figura 25 - Resultados dos ensaios mecânicos: a) tração de ruptura e b) alongamento.

A Figura 26 apresenta os resultados de tensão de escoamento e módulo de elasticidade. Não foi percebida variação significativa na tensão de escoamento para as blendas de 20 %, 30% de LLDPE com a adição do nano aditivo, em relação às blendas sem o argilomineral. Na concentração de 40% de LLDPE e 50% de LLDPE com 0,5% e 3% de argilomineral, observou-se aumento da tensão de escoamento indicando aumento da rigidez do material, esse fato pode ter ocorrido pela melhor dispersão da argilomineral pela maior região de área amorfa apresentada nessa blenda.

O módulo de elasticidade apresentou aumento para a blenda com 20% LLDPE com a concentração de 0,5% de argilomineral, 30% LLDPE ocorreu aumento para as concentrações a partir de 1%, 40% de LLDPE os valores apresentaram melhora em todas as concentrações e para a blenda de 50% de LLDPE apresentou melhora apenas a formulação com 3% de argilomineral.



a)



b)

Figura 26 - Resultados dos ensaios mecânicos: a) tensão de escoamento e b) módulo de elasticidade.

4.4.2 Amostras após envelhecimento em câmara de intemperismo por 500 horas

Amostras das formulações de 20%, 30% e 40% de LLDPE foram expostas em câmara de intemperismo durante 500 horas.

Os resultados dos ensaios mecânicos para as amostras sem a adição do argilomineral, sem o envelhecimento em câmara de intemperismo e após o envelhecimento de 500 horas, podem ser observados na Figura 27:

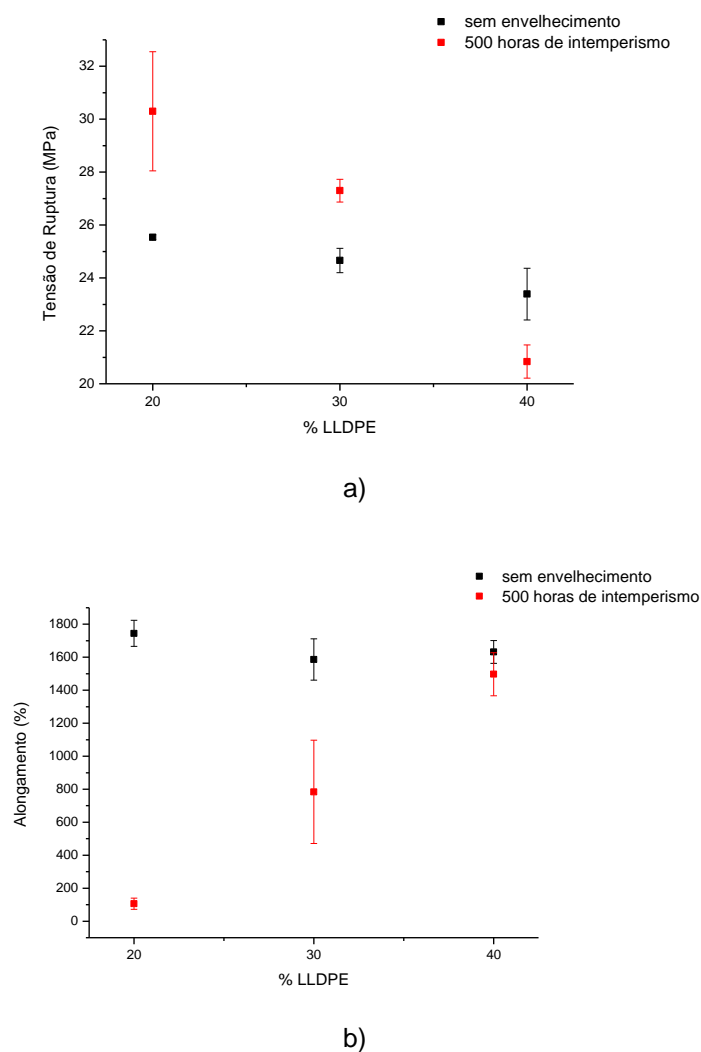


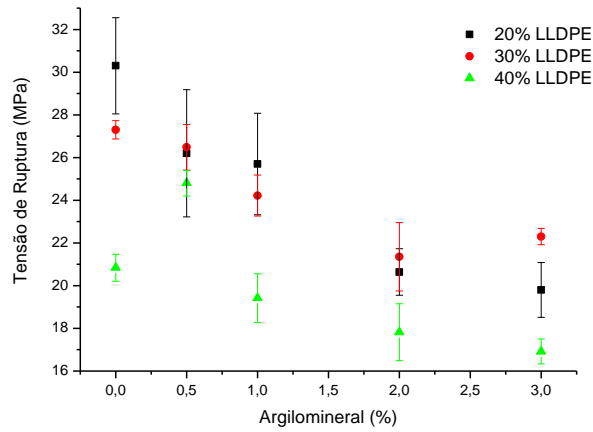
Figura 27 – Resultados dos ensaios mecânicos obtidos para as blendas: a) tração de ruptura em função da concentração de LLDPE e b) alongamento em função da concentração de LLDPE.

Observa-se que para as blendas sem o argilomineral envelhecidas, a tensão de ruptura aumenta em relação às amostras não envelhecidas, para as composições com 20 e 30% de LLDPE e diminui para concentração de 40%. O alongamento apresentou redução abrupta para a blenda com 20% de LLDPE e redução menor para as outras duas blendas. Estes fatos podem ser devido o comportamento que os polímeros apresentam durante a fotodegradação, onde dois processos principais acontecem: a cisão de cadeia e entrecruzamento [49-50]. A cisão de cadeia ocorre na região amorfa onde o oxigênio apresenta maior facilidade de difusão, é iniciada pelos radicais livres gerados. O entrecruzamento também ocorre na reação de cisão de cadeia e é favorecido por sistemas pobres em oxigênio [51]. A literatura mostra que para o HDPE a cisão de cadeia é favorecida, por apresentar pequena quantidade de região amorfa interlamelar dificultando o entrecruzamento e reduzindo a região amorfa [51], conforme representação esquemática da Figura 28, fazendo com que ocorra redução do alongamento e aumento de tensão de ruptura. Com o aumento de região amorfa observa-se que entrecruzamento passa a ser favorecido [50], permitindo que o alongamento seja maior.

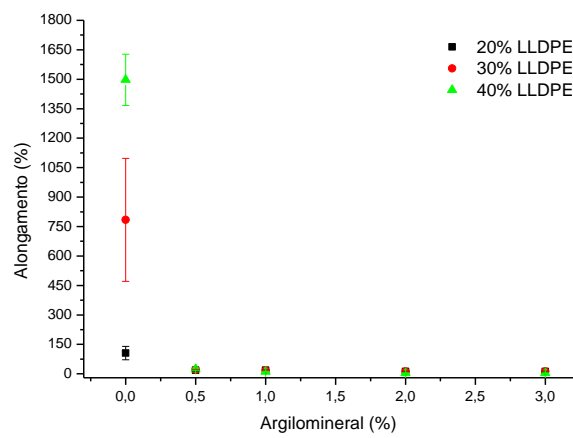


Figura 28 – Ilustração da diminuição das ligações na região amorfa, após o envelhecimento e aplicação de uma força [51].

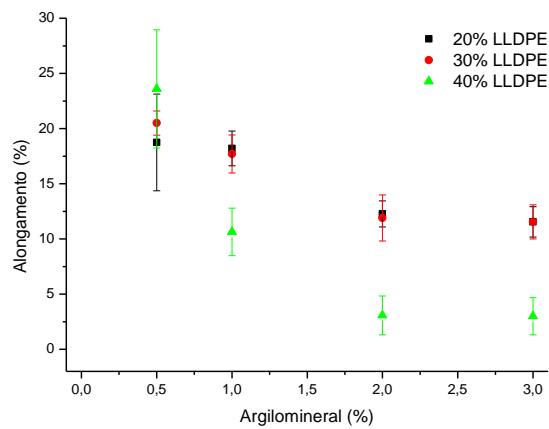
As propriedades mecânicas obtidas para as amostras com argilomineral podem ser observadas na Figura 29. Observa-se que para as amostras com argilomineral e envelhecidas, ocorre alteração nas propriedades mecânicas com a adição do argilomineral para todas as amostras. O alongamento apresenta variação abrupta nas formulações com argilo mineral envelhecidas e nota-se, pela Figura 29c, que essa propriedade reduz com o aumento da carga.



a)



b)



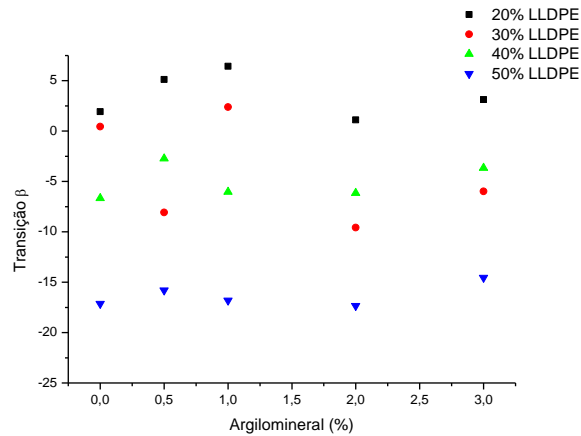
c)

Figura 29 – Resultados dos ensaios mecânicos para as amostras que foram expostas em câmara de intemperismo por 500 horas: a) Tensão de ruptura; b) Alongamento de todas as amostras e c) Ampliação dos valores de alongamento.

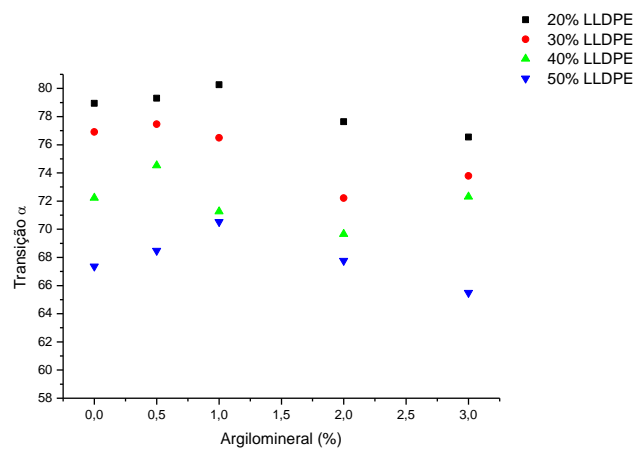
A modificação superficial das argilas tem o objetivo de torná-las compatíveis com o polímero e é feita geralmente por sais de amônio [23,29]. Essa substância pode induzir maior degradação do material com argilomineral envelhecido em comparação à blenda sem o aditivo[52]. A argila modificada utilizada neste trabalho não tem sua modificação feita por sais de amônio, o que poderia não acelerar o processo de fotodegradação, porém foi observado a redução das propriedades mecânicas indicando processos de degradação maiores que nas blends sem a adição da argila modificada. Neste caso o modificador tem efeito semelhante aos sais de amônio ou os componentes de argila, como ferro, são os aceleradores dos processos de degradação.

4.5 Análise termodinâmico mecânica (DTMA)

As temperaturas de transição α e β , encontradas pelo módulo de perdas (E''), para as blends pode ser observado na Figura 30. Observa-se que a transição β apresenta diminuição para a blenda de 30% de LLDPE com 0,5, 2 e 3% de argilomineral, o que pode indicar que nessas concentrações a região amorfa pode estar aumentando devido a diminuição do tamanho dos cristalitos, o que proporciona o aumento da quantidade de moléculas de interligação lamelar o que facilita o movimento das cadeias, diminuindo a energia necessária para movimentá-las [22]. As formulações de 40% e 50% de LLDPE não apresentaram alteração significativa, o que pode ser devido a menor influência da nanocarga na fase cristalina, pelo aumento da fase amorfa.



a)



b)

Figura 30 – Transições encontradas no ensaio de DTMA para as blendas: a) Transição β e b) Transição α.

A Figura 30b apresenta os valores de temperatura de transição α encontrados para as formulações. As composições apresentam tendência de diminuição da temperatura de transição α com concentração de 2 e 3% de argilomineral, o que pode indicar a diminuição do tamanho dos cristalitos, assim o argilomineral pode estar influenciando na formação dos mesmos.

4.6 Determinação da resistência à fissuração

O resultado do ensaio de resistência à fissuração para as blendas de está apresentado na Tabela 3. Pode se observar que não houve alteração nas características do material nos ensaios de fissuração para as blendas de 20% de LLDPE. Esse comportamento pode ser devido às características de permeabilidade [27,28] do polímero com o argilomineral e a própria blenda com 20% de LLDPE, que não apresenta tempo de ensaio de resistência à fissuração satisfatório e conforme especificações do setor elétrico o tempo mínimo de resistência à fissuração deve ser de 72 horas.

Tabela 3 – Resultado do ensaio de resistência à fissuração para as blendas.

	20% LLDPE	30% LLDPE	40% LLDPE	50% LLDPE
0	<21 horas	<117 horas	<789 horas	<1128 horas
0,5	<21 horas	<21 horas	<94 horas	<1968 horas
1	<21 horas	<165 horas	>2200 horas	>2200 horas
2	<21 horas	<94 horas	<1799 horas	>2200 horas
3	<21 horas	<165 horas	>2200 horas	>2200 horas

As blendas com 30%, 40% e 50% de LLDPE apresentaram comportamento similar, porém o tempo de resistência à fissuração foi de até 2200 horas, o que pode indicar que essas concentrações de LLDPE aditivado com o argilomineral apresentam resultados satisfatórios e apontar aumento da região amorfa.

4.7 Determinação da Densidade

A Figura 31 mostra o resultado do ensaio de densidade e de densidade teórica. Observa-se que a curva da densidade é menor em relação à teórica, o que pode ter ocorrido devido à diminuição da cristalinidade do material, este relaciona-se ao resultado encontrado no DMTA ou ainda, a expansão da montmorilonita, o que pode reduzir a densidade do material [53].

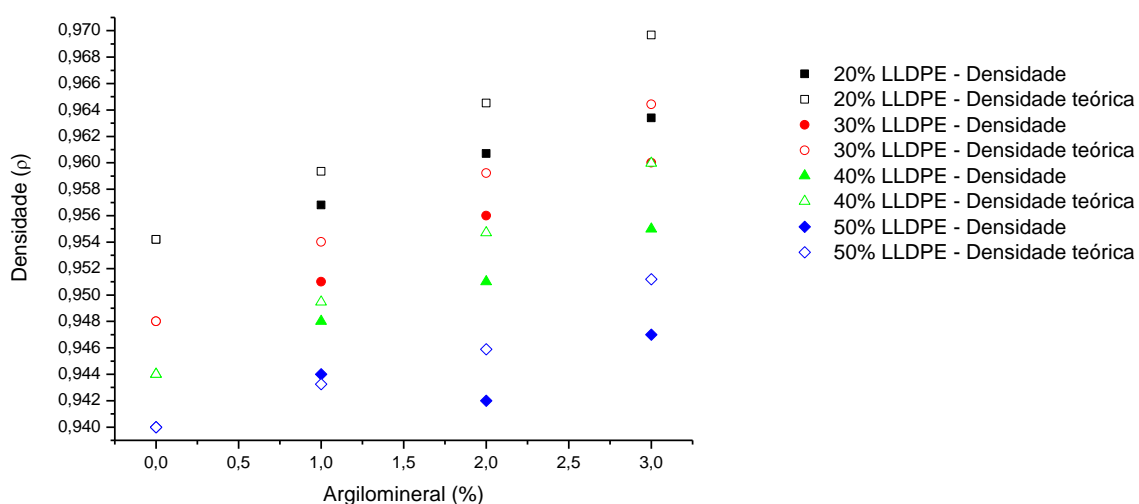


Figura 31 – Valores de densidade e densidade teórica obtidos para as formulações de blendas.

4.8 Análise termogravimétrica

Na Figura 32 observa-se a temperatura de degradação encontrada na análise termogravimétrica para as blendas. As amostras apresentam tendência de aumento na temperatura de degradação, assim o argilomineral pode estar melhorando a resistência das blendas à termodegradação, o que pode ser justificado pela característica de barreira de proteção da argila no polímero [54].

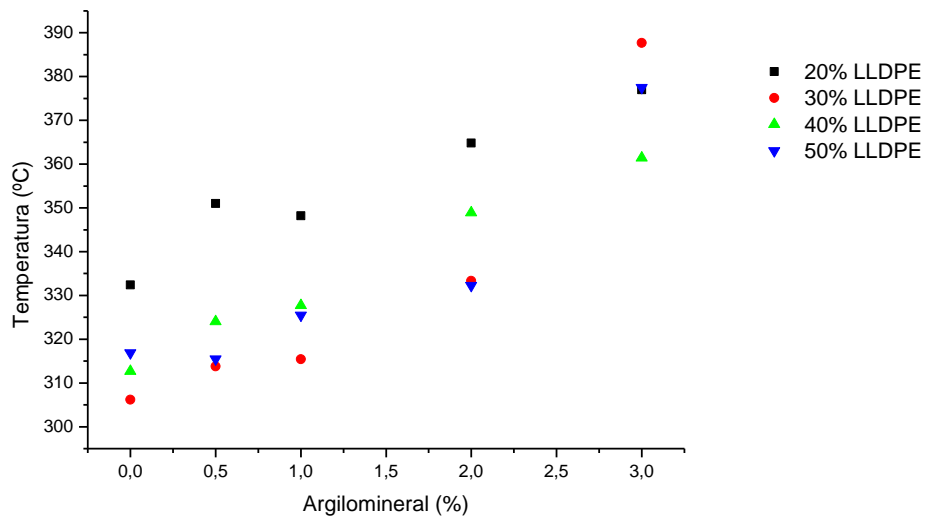


Figura 32 – Temperatura de degradação encontrada na análise termogravimétrica para as blendas.

4.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura

Por meio de microscopia eletrônica de varredura foi obtida a imagem do argilomineral sem incorporá-lo nas blendas. A imagem observada na Figura 33 mostra a estrutura do argilomineral aglomerada com partículas de diferentes tamanhos, que durante a preparação da blenda por cisalhamento, se tornaram menores como pode ser observado nas imagens obtidas por MET, da Figura 34 à Figura 37.

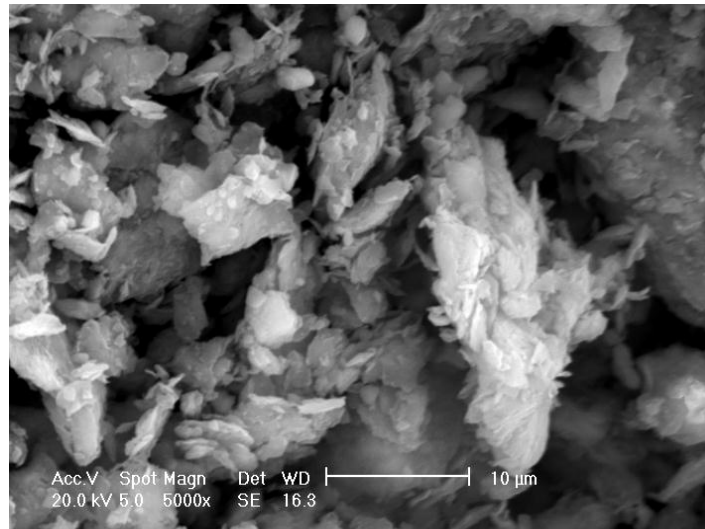


Figura 33 – Micrografia obtida por MEV do argilomineral.

Foram obtidas por MET micrografias das composições de 30% e 40% de LLDPE com 2% e 3% de argilomineral, que podem ser observadas na Figura 34 a Figura 37.



Figura 34- Micrografia obtida da amostra 30% LLDPE com 2% de argilomineral: ampliação de 100 nm.

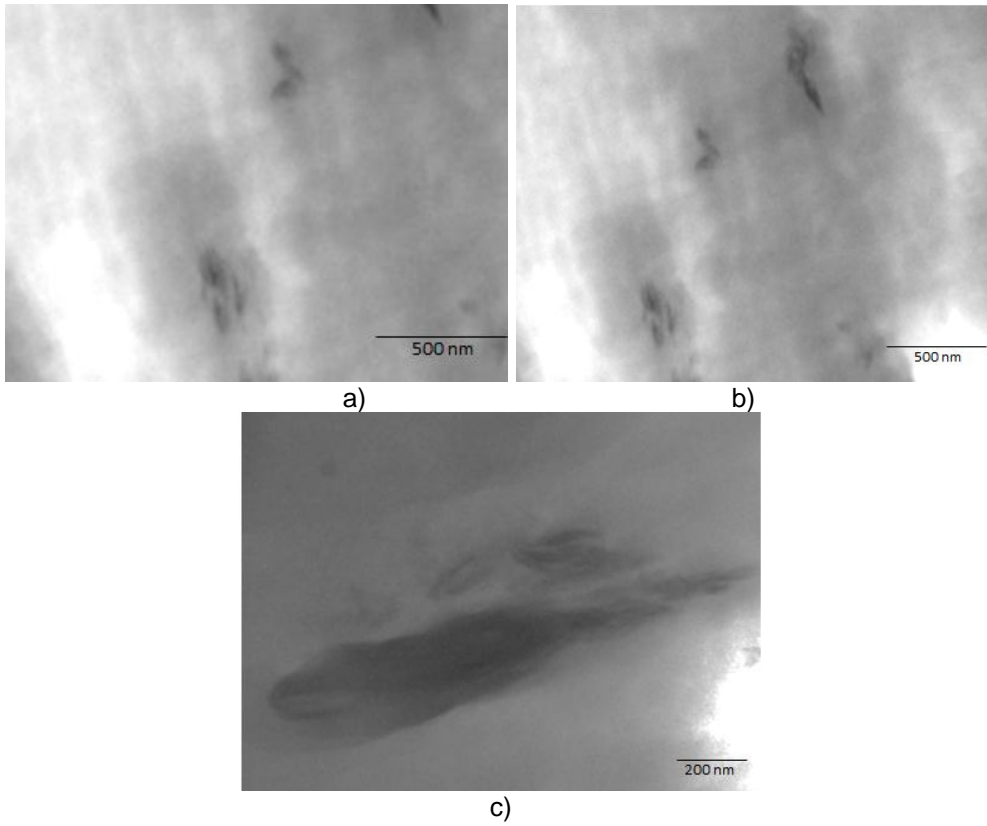


Figura 35- Micrografias obtidas da amostra 30% LLDPE com 3% de argilomineral: a) ampliação de 25.000 vezes; b) ampliação de 25.000 vezes e c) ampliação de 53.000 vezes.

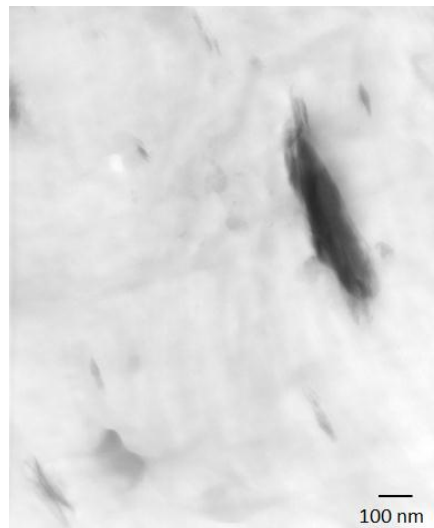


Figura 36- Micrografia obtida da amostra 40% LLDPE com 2% de argilomineral: ampliação de 100 nm.

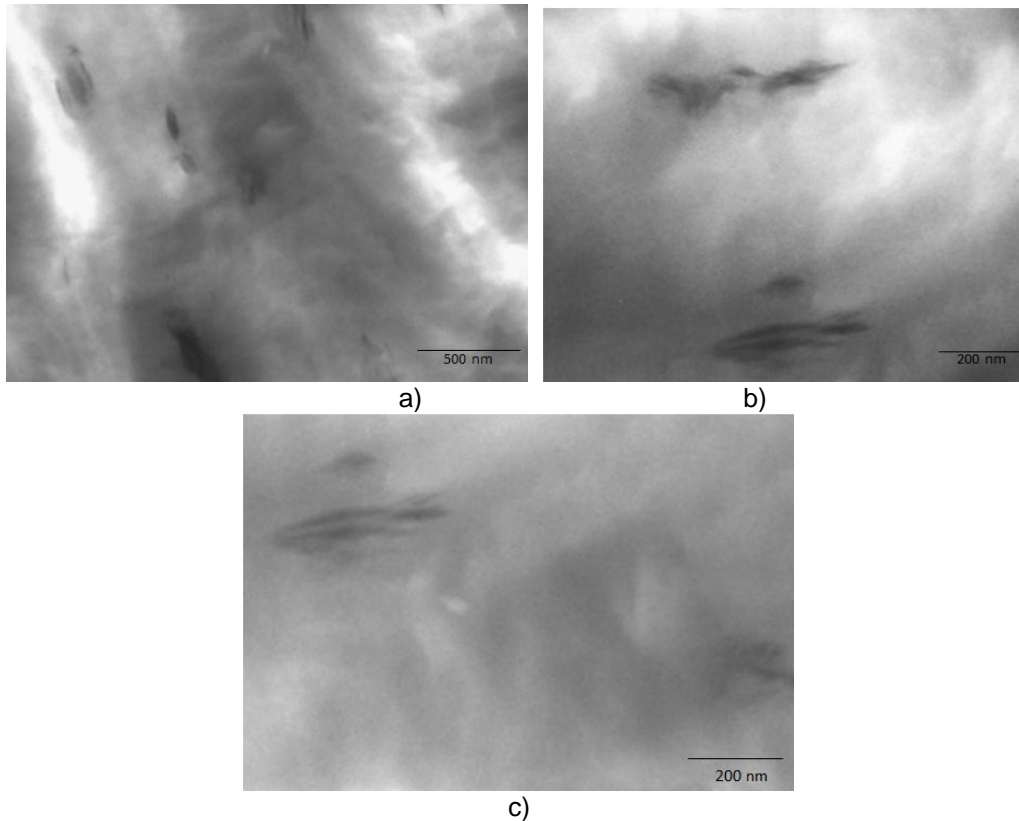


Figura 37- Micrografias obtidas da amostra 40% LLDPE com 3% de argilomineral: a) ampliação de 25.000 vezes; b) ampliação de 53.000 vezes e c) ampliação de 53.000 vezes.

Na Figura 36, onde se apresenta uma micrografia da amostra de 40% de LLDPE e 2% de argilomineral, são observadas partículas de tamanho menor que 100 nm, indicando a formação de um material nanocompósito.

Nas demais micrografias são observadas a formação de tactóides, constituídos de regiões escuras que podem representar as partículas de argila empilhadas e regiões mais claras que representam o polímero [55], indicando pode ter acontecido a abertura parcial das lamelas com penetração do polímero, mantendo ainda uma estrutura organizada [29]. Percebe-se uma maior dispersão dos silicatos nas composições com 40% de LLDPE, o que sugere que devido à maior área amorfa.

5 CONCLUSÃO

Foram desenvolvidas formulações de blendas de 20%, 30%, 40% e 50% de LLDPE em HDPE, adicionados de 0,5%, 1%, 2% e 3% de argilomineral e 0,5% de antioxidante.

A melhor forma de incorporação da blenda de polietileno e o argilomineral foi por mistura mecânica, devido à má dispersão dos componentes pela mistura em solução e pela maior quantidade de amostra obtida por esse processo.

Observou-se nas blendas sem a adição da nanocarga, que o aumento da concentração de LLDPE, aumenta a região amorfa das blendas, diminuindo o módulo de elasticidade, a tensão de escoamento, tensão de ruptura e alongamento, devido ao aumento das ramificações presentes.

A diminuição do tamanho dos cristalitos foi evidenciada pela diminuição nas temperaturas de transição α e β e pela redução na temperatura de fusão, que também indicou redução na cristalinidade do material, esta em conformidade aos ensaios de densidade.

Os ensaios mecânicos para as formulações com o argilomineral apresentaram tendência de diminuição para o alongamento e a tensão de ruptura. A tensão de escoamento não apresentou variação significativa e o módulo de elasticidade apresentou aumento para a blenda com 20% LLDPE com a concentração de 0,5% de argilomineral, 30% LLDPE para as concentrações a partir de 1%, 40% de LLDPE os valores apresentaram melhora em todas as concentrações e para a blenda de 50% de LLDPE apresentou melhora apenas a formulação com 3% de argilomineral. Essas

concentrações podem ter apresentado melhor interação entre o argilomineral e o polímero.

Para as blendas sem o argilomineral envelhecidas em câmara de intemperismo, percebe-se que aumento na tensão de ruptura em relação às amostras não envelhecidas, para as composições com 20 e 30% de LLDPE e diminuição para a concentração de 40% de LLDPE, o que sugere que a cisão de cadeia e o entrecruzamento, influenciaram nessas propriedades, devido à variação da porção amorfa do material.

Nas amostras com argilomineral e envelhecidas por 500 horas em câmara de intemperismo, observou-se a diminuição nas propriedades mecânicas com a adição do argilomineral para todas as amostras.

As temperaturas de transição α e β apresentaram diminuição com algumas concentrações de argilomineral, o que pode indicar aumento da região amorfa devido a diminuição do tamanho dos cristalitos, assim esse aditivo pode estar influenciando na morfologia das blendas. A diminuição da cristalinidade do material também foi percebida nos ensaios de densidade.

As blendas a partir de 30% de LLDPE apresentaram melhora no tempo de fissuração, devido à melhor interação com o argilomineral e aumento da região amorfa e há aumento da estabilidade térmica das composições com a adição do argilomineral.

A estrutura observada pela microscopia de transmissão para as blendas com argilomineral foi parcialmente intercalada e a melhor dispersão ocorreu para blendas com maior região amorfa.

Apesar das estruturas obtidas não apresentarem completa esfoliação, as concentrações de 30% LLDPE a partir de 1% de argilomineral e todas as

formulações de 40% LLDPE, são formulações que podem ser utilizadas no setor elétrico, devido aos ensaios mecânicos e de fissuração apresentarem resultados dentro das especificações desse setor.

6 TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o comportamento das formulações utilizando compatibilizantes como anidrido maleico, que podem melhorar a interação entre o argilomineral e o polímero.
2. Verificar se a argila modificada sem sais de amônia possui características benéficas quando comparadas às argilas modificadas com amônia em blendas poliméricas, principalmente quanto à estabilidade a degradação.
3. Avaliar se a forma de processamento dos compósitos influencia nas características finais das blendas com argilomineral.
4. Avaliar a estabilidade térmica das composições por envelhecimento térmico para observar qual o comportamento do argilomineral.
5. Analisar todas as composições por microscopia de transmissão para avaliar as estruturas formadas, assim como por raios-X.
6. Acrescentar aditivos e caracterizar as formulações aditivadas.
7. Caracterizar dielectricamente as blendas obtidas.

7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. F. Rocha, Mais Eficiência em Menor Espaço, **Revista GTD – Geração, Transmissão e Distribuição**, 2008.
- [2] M. Munaro, **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico** – Tese de doutorado do programa interdisciplinar de pós graduação em engenharia e ciência de materiais, Setor de Tecnologia da UFPR, Curitiba, 66p, 2007.
- [3] G. C. Silva, Comportamento elétrico e dielétrico de cabos de potencia extrudados utilizados em redes de distribuição de energia elétrica – Dissertação de mestrado do programa interdisciplinar de pós graduação em engenharia e ciência de materiais, Setor de Tecnologia da UFPR, Curitiba, 122p, 2000.
- [4] LIU, S. P.; TU, L. C. Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix. **Heat and Mass Transfer**, v. 38, 879-886, 2011.
- [5] S. Canevarolo, **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, ed. Artliber, São Paulo, 2002.
- [6] L. Akcelrud, **Fundamentos da ciência dos polímeros**, ed. Manole, São Paulo, 2007.
- [7] H. Wiebeck, J. Harada, **Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações**. , ed. Artliber, São Paulo, 2005.
- [8] F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, L. C. de Santa Maria, Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, n 1, p. 1-13, 2003.
- [9] J. R. D. Marinho, **Macromoléculas e Polímeros**, 1 ed., Editora Manole, São Paulo, 2005.
- [10] J. J. Cheng; M. A. Polak; A. Penlidis, Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene, **Tunnelling and underground space technology**, vol. 26, p. 582-593, 2011.
- [11] W. D. Callister Jr, **Material Science and Engineering – An introduction**, 3 ed., John Willey & Sons, New York, 1994.
- [12] X.M. Zhang; S. Elkoun; A. Aji, M.A. Huneault. Oriented structure and anisotropy properties of polymer blown films: HDPE, LLDPE and LDPE, **Polymer**, vol. 45, p. 217–229, 2004.

- [13] C. France; P. J. Hendra; W. F. Maddams; H. A. Willis. A study of linear low-density polyethylenes branch content, branch distribution and crystallinity, **Polymer**, vol. 28, p. 710-712, 1987.
- [14] **Polymer data handbook**, Edited by James E. Mark, Oxford Inc., 1994.
- [15] M. Matsui, M. Munaro, L. Akcelrud, Chitin/polyurethane blends: a thermal and morphological study, **Polymer International**, vol. 59, p. 1090-1098, 2010.
- [16] E. A. C. Quental, F. P. Carvalho, E. S. Tada, M. I. Felisberti, Blendas de PHB e seus copolímeros: miscibilidade e compatibilidade, **Química Nova**, vol.33, p. 438-446, 2010.
- [17] E. N. Ito et al., Desenvolvimento morfológico da blenda polimérica PBT/ABS, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, p. 83-92, 2004.
- [18] E. Hage Jr, L.A. Pessan, **Blendas poliméricas, apostila do curso de aperfeiçoamento em plásticos**, módulo 8, São Carlos, 2002.
- [19] M. Matsui, M. Munaro, L. C. Akcelrud, Chitin- polyurethane networks: correlations between physical properties and composition, **Journal Polymer Research** , vol. 18, p. 2255–2264, 2011.
- [20] J. Scheirs, **Compositional and Failure Analysis of Polymers**, John Wiley & Sons, England, 2000.
- [21] J. J. Cheng, M. A. Polak, A. Penlidis, A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance, **Journal of Macromolecular Science**, vol.45, p. 599–611, 2008.
- [22] M. Munaro, L. Akcelrud. Correlations between composition and crystallinity of LDPE/HDPE blends. **Journal Polymer Research**, vol. 15, p. 83-88, 2008.
- [23] S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides, A review on polymer–layered silicate nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, vol. 33, p. 1119–1198, 2008.
- [24] N. Durán, L. H. C. Mattoso, P. C. Morais, **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, 1 Ed., Artliber, São Paulo, 2006.
- [25] Q. Yuana, R. Gudavalli , R.D.K. Misra, Nanoparticle effects on the crystallization of polyethylene at elevated pressures, **Materials Science and Engineering**, vol. 492, p. 434–442, 2008.
- [26] L. E. Nielsen, R. F. Landel, **Mechanical properties of polymers and composites**, Ed CRC Press, 2 edição, 1994.

- [27] P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, K. Okamoto. New Poly(lactide)/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays, **Chemistry of Materials**, vol. 14, p.4654, 2002.
- [28] K. J. Yao, M. Song, D. J. Hourston, D. Z. Luo. Polymer/layered clay nanocomposites: 2 polyurethane nanocomposites, **Polymer**, vol. 43, p.1017, 2002.
- [29] S. Bhattacharya, R. Gupta, M. Kamal, **Polymeric Nanocomposites, theory and practice**, Hanser, 2008.
- [30] A. C. V. Coelho; P. S. Santos; H. S. Santos, Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão, **Quim. Nova**, Vol. 30, p. 1282-1294, 2007.
- [31] L. B. Paiva, et al, Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de PP e Montmorilonita Organofílica, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, p. 136-140, 2006.
- [32] S. S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, **Progress in Polymer Science**, vol. 28, p. 1539–1641, 2003.
- [33] G. Beyer, Ethylene-vinyl acetate (EVA), enhanced with very low loading levels of nanofillers, provides an efficient system for flame retardant cables. **Wire & Cable Technology International**, 2003.
- [34] X. D. Chena, Z. Wanga , Z. F. Liaob, Y. L. Mai, M. Q. Zhang, Roles of anatase and rutile TiO₂ nanoparticles in photooxidation of polyurethane, **Polymer Testing**, vol. 26, p. 202-208, 2007.
- [35] R. Yang, Y. Li, J. Yu, Photo-stabilization of linear low density polyethylene by inorganic nano-particles. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 88, p. 168-174, 2005.
- [36] H. Song, Z. Dang, J. Lv, S. Yao, J. Zha, Y. Yin, Enhanced Electrical Properties in Percolative Low-density Polyethylene/Carbon Nanotubes Nanocomposites, **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, vol. 17, n. 3, 2010.
- [37] 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. 894–902, 2005.
- [38] M. Munaro, L. Akcelrud, Polyethylene blends: A correlation study between morphology and environmental resistance, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 9, p. 43-49, 2008.

- [39] Standard test method for tensile properties of plastics, ASTM D638, printed in Easton, 1991.
- [40] Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non Metallic Materials, ASTM G155, printed in Easton, 1991.
- [41] Standard test method for plastics: dynamics mechanical properties: In tension, ASTM D5026-01, printed in Easton, 1991.
- [42] Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, ASTM D3418, printed in Easton, 1991.
- [43] Standard test method for density and specific gravity (relative density) of plastics, ASTM D792, printed in Easton, 1991.
- [44] Standard test method for Density (Relative Density) of Solid Pitch (Pycnometer Method), ASTM D2320, printed in Easton, 1991.
- [45] Standard test method for environmental stress-cracking of ethylene plastics, ASTM D1693, printed in Easton, 1991.
- [46] Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, ASTM E1131, printed in Easton, 1991.
- [47] C. Jo; H. E. Naguib, Constitutive modeling of HDPE polymer/clay nanocomposite foams, **Polymer**, vol. 48, p. 3349-3360, 2007.
- [48] M. A. Osman, J. E.P. Rupp, U. W. Suter, Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites, **Polymer**, vol. 46, p. 1653–1660, 2005.
- [49] J. F. Rabek, **Photodegradation of polymers: Physical characteristics and applications**, Ed. Springer, 1 edição, 1996.
- [50] J. R. White, A. V. Shyichuk, Macromolecular scission and crosslinking rate changes during polyolefin phot-oxidation, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 92, p.1161-1168, 2007.
- [51] Y. Hsu, M. P. Weir, R. W. Truss, C. J. Garvey, T. M. Nicholson, P. J. Halley, A fundamental study on photo-oxidative degradation of linear low density polyethylene films at embrittlement, **Polymer**, v.53, p. 2385–2393, 2012.
- [52] E. Fanton, J. L. Gardette, N. T. Dintcheva, F. P. L. Mantia, V. Malatesta, Photochemical stabilization of linear low-density polyethylene/clay nanocomposites: Towards durable nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, vol. 93, p.1776-1780, 2008.

[53] A. E. Zanini, M. Embiruçu, P. C. Fernandes, S. M. L. Silva, L. H. Carvalho, Purificação de uma argila bentonita usando a Lei de Stokes. Anais do 9º Congresso Brasileiro de Polímeros –**CBPOL**.

[54] R. Barbosa, E. M. Araújo, T. J. A. de Melo, E. N. Ito, Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte 2: Comportamento de Inflamabilidade, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 2, p. 104-112, 2007.

[55] A. W. Rodrigues, M. I. Brasileiro, W. D. Araújo, E. M. Araújo, G. A. Neves, T. J. A. de Melo, Desenvolvimento de Nanocompósitos Polipropileno/Argila Bentonita Brasileira: I Tratamento da Argila e Influência de Compatibilizantes Polares nas Propriedades Mecânicas, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 17, nº 3, p. 219-227, 2007.