

JOSEANE VALENTE GULMINE

**PROCESSOS DE ENVELHECIMENTO E CORRELAÇÕES ESTRUTURA-
PROPRIEDADES DO XLPE.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), Área Engenharia de Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Leni Akcelrud

**CURITIBA
2004**

Gulmine, Joseane Valente

Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE / Joseane Valente Gulmine. - Curitiba, 2004.
xvi, 90 f. : il.

Orientadora: Profa. Dra. Leni Akcelrud
Tese (Doutorado em Engenharia) – Setor de Tecnologia,
Universidade Federal do Paraná.
Inclui Bibliografia

1. Polietileno reticulado. 2. Morfologia. 3. Envelhecimento acelerado. 4. Quantificação por ATR-FTIR. I. Akcelrud, L. II. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 668.423.4



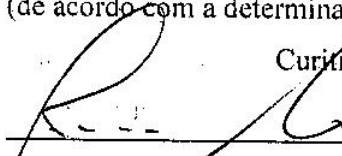
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DOUTORADO

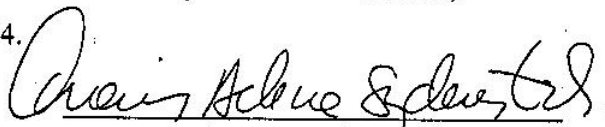
Aos vinte e três dias do mês de julho de 2004, no auditório do CEHPAR no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Oscar Felipe von Meien, coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a sexta defesa de doutorado área de concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores Fernanda Margarida Barbosa Coutinho (UFRJ), Raquel Santos Mauler (UNICAMP), Thais Helena Sydenstricker (UFPR), Carlos Mauricio Lepiensi (UFPR), Leny Akcelrud (UFPR). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata Joseane Valente Gulmine a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada “Processos de Envelhecimento e Correlações Estrutura- Propriedade do XLPE”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca considerou aprovado
com conceito "A" o candidato,
(de acordo com a determinação dos Artigos 62 e 63 da Resolução 62/03 de 22.07.03).

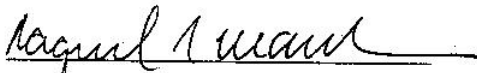
Curitiba, 23 de julho 2004.



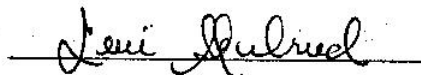
Profa. Dra. Fernanda Margarida Barbosa
Coutinho



Profa. Dra. Thais H. D. Sydenstricker



Profa. Dra. Raquel Santos Mauler



Profa. Dra. Leny Akcelrud



Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi

Os resultados deste trabalho foram parcialmente publicados em: Gulmine, J. V. and Akcelrud, L. Correlations between the processing variables and morphology of crosslinked polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.* v. **94**:1. , p.222-230, 2004.

Ao meu marido Everson e meu filho Gustavo.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Dr.^a Leni Akcelrud pelo apoio, dedicação, valiosos ensinamentos, entusiasmo que contagia e nos impulsiona a aprender cada vez mais e nos tornarmos profissionais responsáveis, criativos e competentes.

Aos amigos cativados ao longo destes anos no Lactec, pela amizade, companheirismo e toda ajuda direta ou indireta que prestaram.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa pela amizade, pelo apoio e ajuda.

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

À Braskem S.A. que gentilmente e prontamente nos cedeu o polímero que foi objeto de estudo.

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

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

À coordenação do PIPE pela dedicação.

Ao meu marido Everson, meu filho Gustavo, meus pais, meus sogros e minha irmã, pela paciência, pelo apoio e carinho.

Ao meu ex-orientador Dr. Paulo Scarpa (*in memoriam*) por tudo que conseguimos realizar no pouco tempo que tivemos.

“Preocupe-se mais com o seu caráter do que com sua reputação, porque o caráter é o que você é e a reputação é o que os outros pensam de você.”

John Wooden

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E UNIDADES	XIV
RESUMO	XVI
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O POLIETILENO	3
2.1.1 Polietileno de baixa densidade (LDPE)	3
2.1.2 Polietileno reticulado (XLPE)	6
2.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL ACELERADO DE POLÍMEROS	10
2.2.1 Simulação de intempérie	10
2.2.2 Foto- e termo-oxidação do polietileno	12
3 OBJETIVOS:	25
4 MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1 MATERIAL	26
4.2 SÍNTESE DO XLPE	26
4.3 ENVELHECIMENTO ACELERADO	26
4.3.1 WOM	26
4.3.2 QUV	27
4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	27
4.4.1 Difractometria de raios-X (XRD)	27
4.4.2 Teor de gel	28
4.4.3 Massa molar média entre pontos de reticulação (\bar{M}_c)	28
4.4.4 Densidade	29
4.4.5 Ensaio Mecânico de Tração	29
4.4.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	29
4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	30
4.4.8 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ..	30
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 CORRELAÇÕES ENTRE MORFOLOGIA E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS RETICULADAS NOVAS	31
5.1.1 Teor de gel	32
5.1.2 Massa molar média entre pontos de reticulação \bar{M}_c	34
5.2 EFEITOS DO ENVELHECIMENTO ACELERADO SOBRE A ESTRUTURA E MORFOLOGIA DE AMOSTRAS DE XLPE	42
5.2.1 Difractometria de raios-X (XRD)	42
5.2.2 Ensaio mecânico de tração	45
5.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)	54
5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	58
5.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ..	62
CONSIDERAÇÕES FINAIS	79
CONCLUSÕES	84
PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre algumas propriedades dos polietilenos.....	9
Tabela 2: Parâmetros usados nos cálculos de \overline{M}_c a partir de dados de inchamento no equilíbrio....	32
Tabela 3: Atribuição de bandas do polietileno e bandas de oxidação no FTIR.....	64
Tabela 4: Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos quantitativos de carbonilas.	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espectros comparativos das emissões solares e produzidas artificialmente.....	11
Figura 2: Aparelho de envelhecimento artificial acelerado WOM.....	27
Figura 3: Aparelho de envelhecimento artificial acelerado QUV.....	27
Figura 4: Variação do teor de gel com a temperatura para várias concentrações de agente reticulante (DCP): (A) 5 minutos de reação, (B) 10 minutos de reação, (C) 15 minutos de reação e (D) 20 minutos de reação.....	33
Figura 5: Correlações entre tempo, temperatura e teor de gel: (A) 0,50 % de DCP, (B) 1,00 % de DCP, (C) 1,25 % de DCP e (D) 1,50 % de DCP.....	34
Figura 6: Variação de \overline{M}_c com a temperatura: (A) 5 minutos de reação, (B) 10 minutos de reação, (C) 15 minutos de reação e (D) 20 minutos de reação.....	35
Figura 7: Correlação entre teor de gel máximo e \overline{M}_c 's mínimos.....	36
Figura 8: Correlações entre tempo, temperatura e \overline{M}_c : (A) 0,50 % de DCP, (B) 1,00 % de DCP, (C) 1,25 % de DCP e (D) 1,50 % de DCP.....	37
Figura 9: Difratoogramas de raios-X para XLPE completamente reticulado (amostras extraídas). Condições de cura: 10 min (a), 15 min (b) e 20 min (c) - DCP 0,50%, 150° C (A), e ajuste de curva por gausseanas para os picos cristalinos e espalhamento amorfo (B).	38
Figura 10: Modelos de cristalização para o polietileno: (A) estrutura lamelar de Flory e (B) cadeia dobrada.....	40
Figura 11: Representação esquemática do modelo morfológico proposto para o XLPE, incorporando elementos dos modelos de Flory e da cadeia dobrada.....	41
Figura 12: Difratoogramas das amostras de XLPE com 84% de teor de gel.....	43
Figura 13: Difratoograma da amostra de XLPE com 84% de teor de gel, mostrando o ajuste dos picos de cristalinidade e espalhamento amorfo obtido por meio de gausseanas (curvas verdes).....	43
Figura 14: Variação de cristalinidade com o tempo de envelhecimento: (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.....	44

Figura 15: Superfície resultante da variação da cristalinidade com o tempo de envelhecimento de amostras envelhecidas: (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.	44
Figura 16: Variação da tensão com a deformação, comparando diferentes amostras submetidas ao mesmo tempo de envelhecimento – (A) amostras novas, (B) WOM 200h, (C) QUV 100 h, (D) WOM 1600 h e (E) QUV 800 h.	47
Figura 17: Variação da tensão com a deformação, comparando diferentes tempos de envelhecimento para uma mesma amostra – (A) LDPE, (B) XLPE 46 % de gel, (C) XLPE 61 % de gel, (D) XLPE 71 % de gel e (E) XLPE 84 % de gel.	48
Figura 18: Variação do módulo elástico com o envelhecimento e teor de reticulação – (A) gráfico bidimensional (B) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em WOM e (C) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em QUV.....	50
Figura 19: Variação da tensão de escoamento com o envelhecimento e teor de reticulação – (A) gráfico bidimensional (B) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em WOM e (C) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em QUV.....	51
Figura 20: Variação da tensão na ruptura com o envelhecimento e teor de reticulação – (A) gráfico bidimensional (B) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em WOM e (C) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em QUV.....	52
Figura 21: Variação do alongamento na ruptura com o envelhecimento e teor de reticulação – (A) gráfico bidimensional (B) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em WOM e (C) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em QUV.....	53
Figura 22: Módulos de armazenamento E' e de perda E'' , em diferentes frequências. Amostra de XLPE com 46% de gel envelhecida por 100h em QUV.....	54
Figura 23: Módulos de armazenamento E' e de perda E'' em diferentes frequências. Amostra de XLPE com 46% de gel envelhecida por 800h em QUV.....	56
Figura 24: Módulo de Armazenamento E' para as amostras novas e envelhecidas: (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.	57
Figura 25: Variação do módulo de Armazenamento E' com o teor de gel e com o tempo de envelhecimento : (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.....	57

Figura 26: Energia de ativação calculada para a relaxação β .	58
Figura 27: Micrografias do LDPE original – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	59
Figura 28: Micrografias do XLPE original com 46% de gel – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	59
Figura 29: Micrografias do XLPE original com 84% de gel – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	59
Figura 30: Micrografias do LDPE envelhecido por 1600 h em WOM – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	60
Figura 31: Micrografias do LPDE envelhecido por 800 h em QUV – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	60
Figura 32: Micrografias do XLPE com 46% de gel envelhecido por 1600h em WOM – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	61
Figura 33: Micrografias do XLPE com 46% de gel envelhecido por 800 h em QUV – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	61
Figura 34: Micrografias do XLPE com 84% de gel envelhecida por 1600 h em WOM – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	61
Figura 35: Micrografias do XLPE com 84% de gel envelhecido por 800 h em QUV – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.	62
Figura 36: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de LDPE – (A) WOM e (B) QUV.	62
Figura 37: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de XLPE com 46% de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV.	63
Figura 38: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de XLPE com 61% de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV.	63

Figura 39: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de XLPE com 71% de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV.....	63
Figura 40: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de XLPE com 84% de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV.....	64
Figura 41: Espectro de infravermelho da faixa total varrida com assinalamento das principais bandas. Amostra de LDPE em WOM 1600h.....	65
Figura 42: Ampliação espectral na região de bandas referentes às absorções do anel benzênico do peróxido de dicumíla.....	65
Figura 43: Espectros resultantes da subtração entre o espectro do XLPE original com 84% de teor de gel e o espectro do LDPE original, mostrando: (A) escala total, (B) região de carbonila da acetofenona em 1692 cm^{-1} e (C) região de outras bandas atribuídas à acetofenona em 1375 e 1263 cm^{-1}	66
Figura 44: Regiões do espectro onde ocorrem absorções dos diferentes produtos de degradação do LDPE envelhecido em QUV por 100h: (A) absorções de OH, (B) absorções de grupos C=C.	67
Figura 45: Variação dos índices de vinilas com o tempo de envelhecimento: (A) WOM e (B) QUV. ...	68
Figura 46: Variação dos índices de hidroxilas com o tempo de envelhecimento: (A) WOM e (B) QUV.	69
Figura 47: Regiões do espectro onde ocorrem absorções dos diferentes grupamentos carbonílicos formados pela degradação do LDPE envelhecido em QUV por 100h.	70
Figura 48: Espectros de FTIR com ampliação da região onde aparecem as bandas dos diferentes tipos de carbonilas para amostras envelhecidas de LDPE – (A) WOM e (B) QUV.....	70
Figura 49: Espectros de FTIR com ampliação da região onde aparecem as bandas dos diferentes tipos de carbonilas para amostras envelhecidas de XLPE com 71 % de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV.....	71
Figura 50: Variação do índice de carbonilas totais com o tempo de exposição para as amostras envelhecidas: (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.	71

Figura 51: Variação do índice de carbonilas totais com o tempo de exposição e teor de reticulação para as amostras envelhecidas : A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.	72
Figura 52: Região do espectro de FTIR utilizado para o ajuste de curva em lorentzianas, separando as áreas das diferentes carbonilas. Curvas em verde representam as áreas separadas, curva em preto é o espectro obtido experimentalmente e curva em vermelho é o ajuste resultante.	73
Figura 53: Variação do índice de carbonila de cetona (1714 cm^{-1}) com o tempo de exposição e teor de reticulação para as amostras envelhecidas: (A) WOM e (B) QUV.	74
Figura 54: Variação do índice de carbonila de éster (1736 cm^{-1}) com o tempo de exposição e teor de reticulação para as amostras envelhecidas: (A) WOM e (B) QUV.	74
Figura 55: Variação do índice de carbonila de γ -lactona (1773 cm^{-1}) com o tempo de exposição e teor de reticulação para as amostras envelhecidas: (A) WOM e (B) QUV.	74
Figura 56: Teor de carbonilas do tipo cetona formadas durante a exposição nas câmaras de envelhecimento acelerado – (A) WOM e (B) QUV.	77
Figura 57: Teor de carbonilas do tipo éster formadas durante a exposição nas câmaras de envelhecimento acelerado – (A) WOM e (B) QUV.	77
Figura 58: Teor de carbonilas do tipo γ -lactona formadas durante a exposição nas câmaras de envelhecimento acelerado – (A) WOM e (B) QUV.	77
Figura 59: Variação da concentração de carbonilas do tipo cetona formadas durante o envelhecimento nas câmaras: (A) WOM e (B) QUV.	78
Figura 60: Variação da concentração de carbonilas do tipo éster formadas durante o envelhecimento nas câmaras: (A) WOM e (B) QUV.	78
Figura 61: Variação da concentração de carbonilas do tipo γ -lactona formadas durante o envelhecimento nas câmaras: (A) WOM e (B) QUV.	78

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E UNIDADES

- LDPE - low density polyethylene, polietileno de baixa densidade
- XLPE - crosslinked polyethylene, polietileno reticulado
- LLDPE - linear low density polyethylene, polietileno linear de baixa densidade
- HDPE - high density polyethylene, polietileno de alta densidade
- \overline{M}_c - massa molar média entre pontos de reticulação
- UV - ultravioleta
- SEM - scanning electronic microscopy, microscopia eletrônica de varredura
- FTIR - Fourier transform infrared, infravermelho com transformada de Fourier
- DMA - dynamic mechanical analysis, análise dinâmico-mecânica
- XRD - X-ray diffraction, difratometria de raios-X
- μm - micrometro
- nm - nanometro
- MPa - Mega pascal
- atm - atmosfera
- K - Kelvin
- $^{\circ}\text{C}$ - graus Celsius
- kPa - quilo Pascal
- A. C. - corrente alternada
- WOM - câmara de envelhecimento weatherometer
- QUV - câmara de envelhecimento usando radiação ultravioleta
- W - watt
- NO - monóxido de nitrogênio
- UHMWPE - ultra high molecular weight polyethylene, polietileno de ultra alta massa molar
- DSC - differential scanning calorimetry, calorimetria diferencial de varredura
- PE - polietileno
- PP - polipropileno
- PA6 - poliamida 6 – nylon 6
- PBT - politereftalato de butileno
- CaCO_3 - carbonato de cálcio
- CG-MS - cromatografia gasosa – espectrometria de massa
- GPC - gel permeation chromatography, cromatografia por permeação em gel
- HALS - hindered amines light stabilizer, estabilizante à luz de aminas estericamente bloqueadas
- SF_4 - tetrafluoreto de enxofre
- TiO_2 - dióxido de titânio
- Al_2O_3 - óxido de alumínio
- ZnO - óxido de zinco
- EPR - electron paramagnetic resonance spectroscopy, espectroscopia de ressonância eletrônica paramagnética
- XPS - X-ray photoelectron spectroscopy, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
- HPLC - high performance liquid chromatography, cromatografia líquida de alto desempenho
- MS - mass spectrometry, espectrometria de massa

TGA - thermal gravimetric analysis, análise termogravimétrica
 OIT - oxidative induction time, tempo de indução para oxidação
 DTA - differential thermal analysis, análise térmica diferencial
 CO - monóxido de carbono
 CO₂ - dióxido de carbono
 m² - metro quadrado
 \overline{M}_w - massa molar médio ponderal
 \overline{M}_n - massa molar médio numérico
 g - grama
 cm - centímetro
 min - minuto
 DCP - dicumyl peroxide, peróxido de dicumila
 m/m - razão massa/massa
 h - hora
 λ - comprimento de onda
 Å - angstrom
 θ - ângulo teta
 mL - mililitro
 P.A. - pureza analítica
 ASTM - american standards for testing and materials
 ZnSe - seleneto de zinco
 KBr - brometo de potássio
 CsI - iodeto de célio
 DTGS - alanina dopada com sulfato de triglicina deuterada em janelas de CsI
 V - volume
 ρ - densidade
 V_r - volume reduzido
 χ - parâmetro de interação polímero-solvente
 V₁ - volume molar do solvente
 R - constante dos gases
 T - temperatura
 M_{solv} - massa do solvente
 ρ_{solv} - densidade do solvente
 T_m - temperatura de fusão
 T_g - temperatura de transição vítrea
 β - relaxação beta
 γ - relaxação gama
 TSC - thermally stimulated current, corrente termicamente estimulada
 DEA - dielectric analysis, análise dielétrica
 E' - módulo de armazenamento
 E'' - módulo de perda
 F - frequência
 A - na equação 3 é uma constante de proporcionalidade
 E_a - energia de ativação
 J - Joule
 cm⁻¹ - unidade de número de onda
 EPL - effective path length, caminho óptico efetivo

RESUMO

A elucidação das mudanças estruturais e morfológicas que ocorrem durante a reticulação do polietileno usado no revestimento de cabos elétricos e a correlação destas mudanças com as propriedades físicas, químicas e resistência ao envelhecimento é muito importante para o entendimento do desempenho tecnológico do material final.

LDPE foi reticulado com variação sistemática dos parâmetros de processamento (concentração do agente reticulante, tempo e temperatura) visando correlacionar estas variáveis com a morfologia resultante. Os materiais foram caracterizados em termos do grau de reticulação (teor de gel), densidade de ligações cruzadas (massa molar média entre pontos de reticulação \bar{M}_c) e cristalinidade. A correlação entre os resultados obtidos com os diferentes métodos permitiu a proposição de um modelo morfológico para o XLPE. A avaliação do comportamento frente ao envelhecimento acelerado dos materiais obtidos foi feita através de ensaios em equipamentos usando lâmpadas de UV e Xenônio com diferentes ciclos de temperatura e umidade, variando tempo de exposição para todos os sistemas. As mudanças na estrutura e propriedades do material foram analisadas através de ensaios mecânicos, microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), densidade, análise dinâmico-mecânica (DMA) e difratometria de raios-X (XRD). Durante a degradação, grupos polares são gerados no polietileno, além dos grupos já existentes, provenientes da reticulação. A presença destes grupamentos conduz à mudanças nos comportamentos térmico e mecânico dos materiais.

ABSTRACT

The elucidation of structural and morphological changes that occur during crosslinking of polyethylene and the correlation of these changes with the physical, chemical and the aging resistance properties is very important for the knowledge of the performance of the final material.

LDPE was crosslinked with systematic variation in the processing parameters (crosslinker concentration, time and temperature) aiming to prepare XLPE with different morphologies. These materials were characterized in terms of the extension of the crosslinking (gel content), density of crosslinking (average molecular weight between crosslinking points \bar{M}_c) and cristallinity. A morphological model was proposed, based on the results obtained. The evaluation of accelerated aging of these different materials with equipments of accelerated aging was carried out using UV or Xenon radiation with different cycles of temperature and humidity, varying time of exposition for all the systems. The changes in the structure and properties of the materials were analyzed by tensile tests, scanning electronic microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR), density, dynamic-mechanical analysis (DMA) and X-ray diffraction (XRD). During the degradation process polar groups are generated in polyethylene, apart from the groups already formed during crosslinking. The presence of these groups leads to changes in the thermal and mechanical behavior of the materials.

1 INTRODUÇÃO

O polietileno reticulado (XLPE) combina as boas propriedades dielétricas dos outros tipos de polietileno com a melhoria no comportamento térmico e mecânico devido ao entrecruzamento das cadeias. Um aspecto importante é que o XLPE se mantém com propriedades mecânicas adequadas em temperaturas onde o LDPE já está em processo de amolecimento. Este conjunto de características é responsável pelo uso cada vez maior do XLPE, substituindo os polietilenos de alta e baixa densidade em revestimento de cabos elétricos¹⁻³. Os processos empregados para que ocorra a reticulação do polímero podem ser baseados em reações químicas onde peróxidos são termicamente decompostos em radicais livres, os quais promovem reações intercadeias ou pela graftização de grupos silano na cadeia principal. Processos fotoquímicos utilizando radiação como feixe de elétrons de alta energia ou ultravioleta para promover o surgimento de radicais livres nas cadeias, são também empregados^{3,4}.

Além de exercer papel fundamental nas propriedades mecânicas e térmicas, a morfologia tem uma influência notável no desempenho elétrico do XLPE, tal como a resistência do material ao surgimento de defeitos em cabos subterrâneos e aéreos que lembram o formato de árvores ou arbustos, por isso chamados de arborescências. Nestes defeitos, a água pode difundir através da camada isolante do cabo, constituída em sua maioria por polietileno, preenchendo microcavidades com estrutura semelhante a galhos de árvores. Estas arborescências (“water trees”) atingem dimensões da ordem de 1µm ou mais¹⁻³ e constituem a principal causa da ruptura do isolante em cabos de média voltagem. Evidentemente, a avaliação da influência que a morfologia exerce no fenômeno deve partir de uma descrição morfológica detalhada do polímero original^{3,5-7}. É bem estabelecido que pequenas modificações nas condições de processamento podem exercer um forte efeito nas propriedades finais do polímero. No entanto, uma descrição sistemática da morfologia correlacionada com o processamento não é encontrada na literatura.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo do processo de reticulação por peróxido do LDPE para a produção do XLPE, correlacionando as variáveis de processamento (tempo, temperatura e quantidade de reticulante) com a estrutura e propriedades do material obtido. O desempenho do polímero foi testado

através de ensaios de envelhecimento acelerado simulando a intempérie. As correlações entre variáveis de processamento e características de desempenho permitem a seleção das condições que conduzem a materiais com as melhores respostas às solicitações operacionais e de durabilidade. O entendimento dos mecanismos operantes nas diversas condições de processamento e morfologias resultantes fornece a chave para o projeto de materiais com características pré-desenhadas (sob medida).

O processo de envelhecimento envolve vários mecanismos simultâneos e aparentemente independentes e por isso o acompanhamento da evolução de determinada variável com o tempo não descreve adequadamente o comportamento da amostra frente às condições de envelhecimento acelerado. Durante a exposição podem ocorrer fenômenos como variações na cristalinidade, cisão de cadeias, reticulação e oxidação, para citar os mais relevantes. Este conjunto de variações estruturais e morfológicas tornam o estudo particularmente complexo e muitas vezes o acesso a cada uma das variáveis separadamente é extremamente difícil, e pode ainda não reproduzir os efeitos esperados, pois o sinergismo entre elas não deve ser negligenciado. Estas razões levaram à exposição dos dados usando gráficos tridimensionais, para melhor visualizar a variação das propriedades de desempenho medidas com a variação dos parâmetros de processamento. Dessa forma pretende-se tornar mais compreensível e visível a tendência de comportamento global do material.

É apresentada, inicialmente, uma revisão bibliográfica abordando aspectos do polímero utilizado como matéria-prima, do material reticulado, do envelhecimento acelerado de polímeros em equipamentos e de trabalhos publicados correlacionados com o estudo aqui descrito. Em seguida está a descrição dos materiais e metodologias empregados, os resultados obtidos pelas diferentes análises e discussão das diferentes estruturas e morfologias resultantes das diversas condições de processamento, as alterações observadas com o envelhecimento e por final tem-se a conclusão do trabalho, interligando estrutura, propriedades e processamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

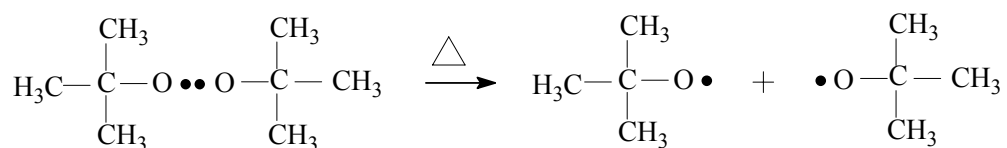
2.1 O POLIETILENO

2.1.1 Polietileno de baixa densidade (LDPE)

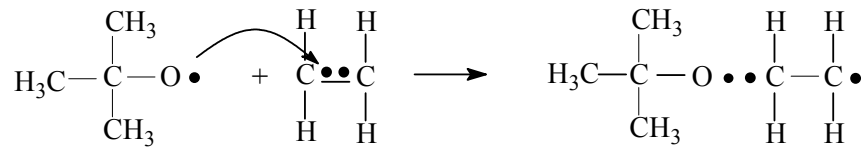
O polietileno de baixa densidade é um termoplástico semicristalino, onde as regiões cristalinas têm uma estrutura esferulítica formada por lamelas que crescem radialmente. Esses esferulitos têm um diâmetro típico na ordem de 10 μm e apresentam um padrão de cruz de malta sob luz polarizada. A cristalinidade desse polímero situa-se geralmente em torno de 30 a 40%. Isto se deve ao fato de que as ramificações das cadeias causam um impedimento estérico a uma maior aproximação intermolecular, diminuindo o empacotamento, reduzindo a possibilidade de maior ordenamento, responsável pela formação das regiões cristalinas. A estrutura cristalina típica do LDPE é a ortorrômbica com os seguintes parâmetros de rede: $a = 0,742 \text{ nm}$, $b = 0,494 \text{ nm}$ e $c = 0,255 \text{ nm}$ ^{1,2,8}.

Os grupos $-\text{CH}_2-$ formam longas cadeias ramificadas que contêm grupos terminais $-\text{CH}_3$ (metilas) ou $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (vinilas). O LDPE tem boa resistência química à maioria das solicitações, absorve pouca umidade, tem baixo custo e é de fácil processamento⁹.

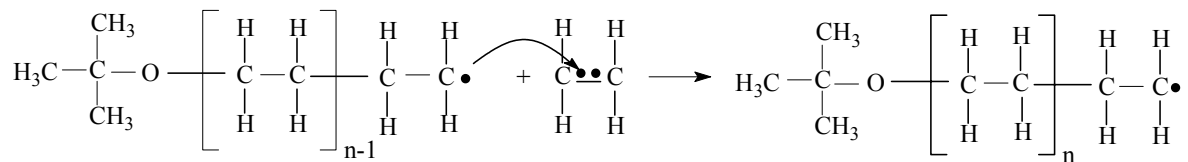
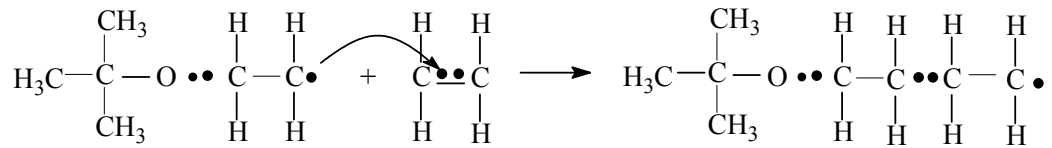
Convencionalmente o LDPE é manufacturado por processo contínuo (reator tubular) ou em batelada (autoclave), através de polimerização via radicais livres (poliadição). Em ambos os processos, etileno de alta pureza é polimerizado sob alta pressão (103,5 MPa a 276 MPa $1,02 \times 10^3 \text{ atm}$ a $2,72 \times 10^3 \text{ atm}$) em temperaturas na faixa de 420-530 K (148°C - 260°C) com um iniciador. A iniciação se dá pela cisão homolítica de oxigênio ou de um peróxido orgânico, como o peróxido de *terc*-butila representado abaixo:



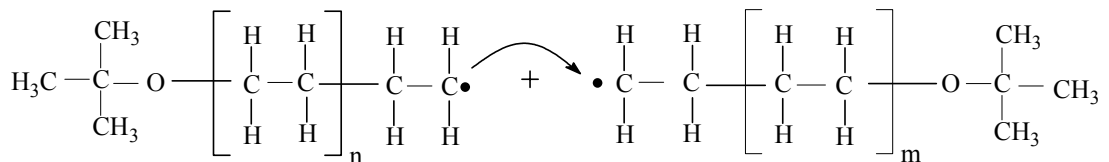
Uma vez formado, o radical iniciante ataca uma molécula de monômero:



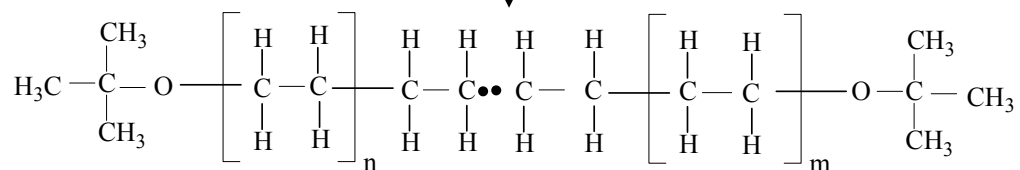
A propagação da reação se dá pela adição sucessiva de moléculas de etileno aos radicais formados na iniciação:

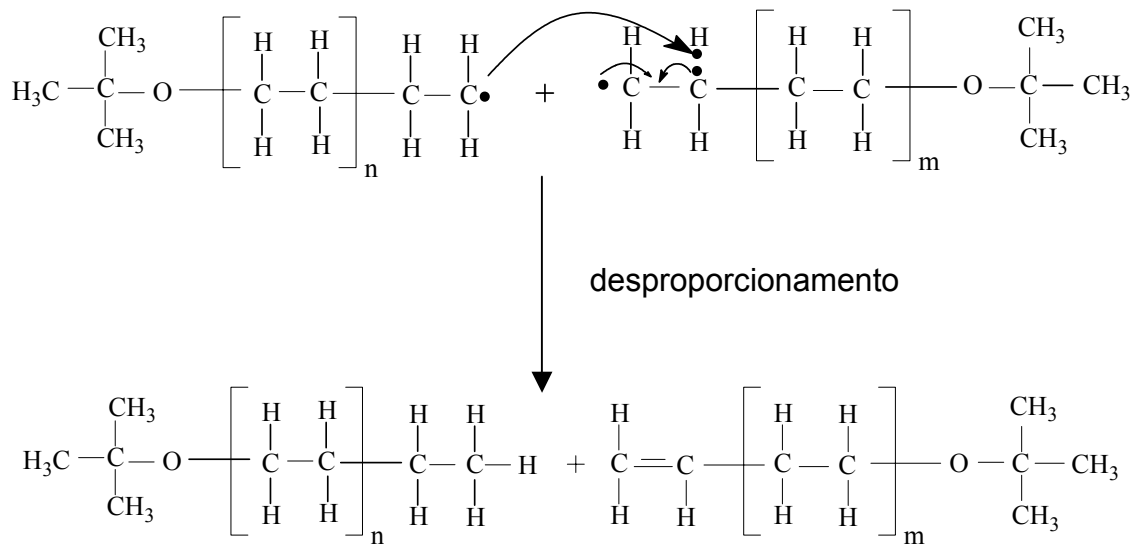


O término da reação se dá por combinação de dois radicais ou por desproporcionamento.



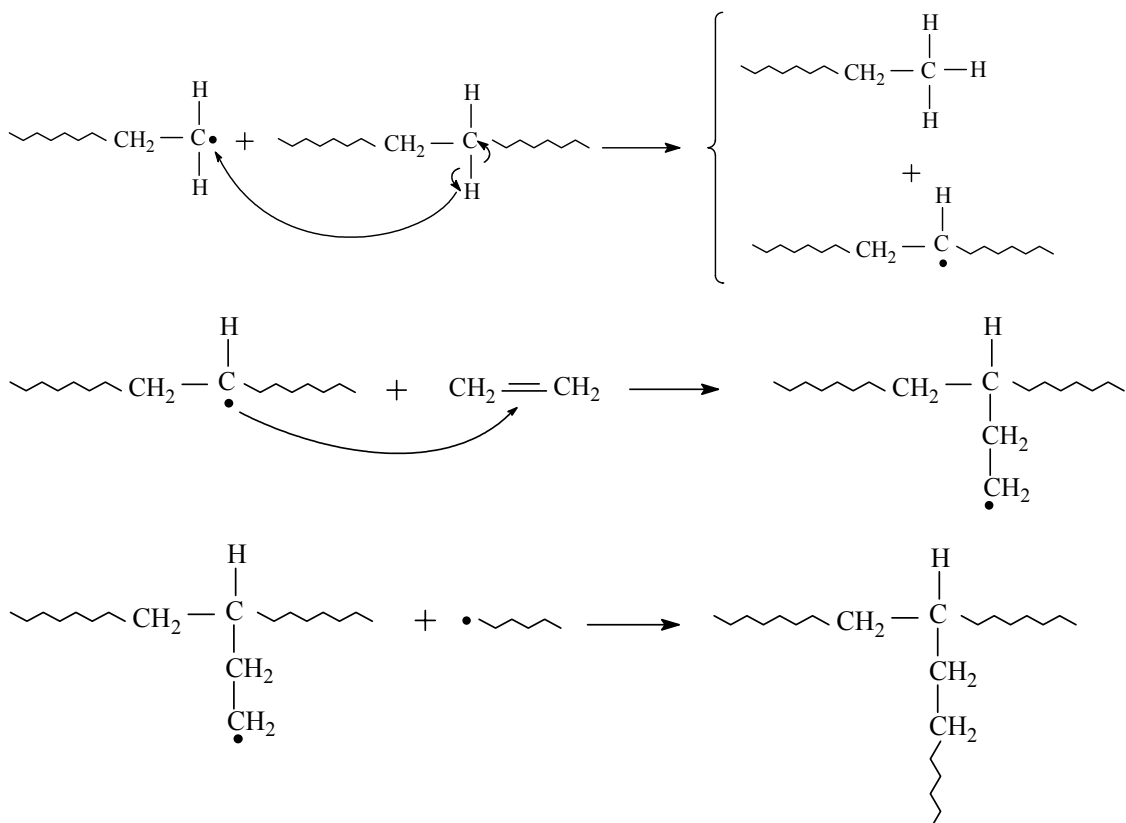
combinação de macrorradicais



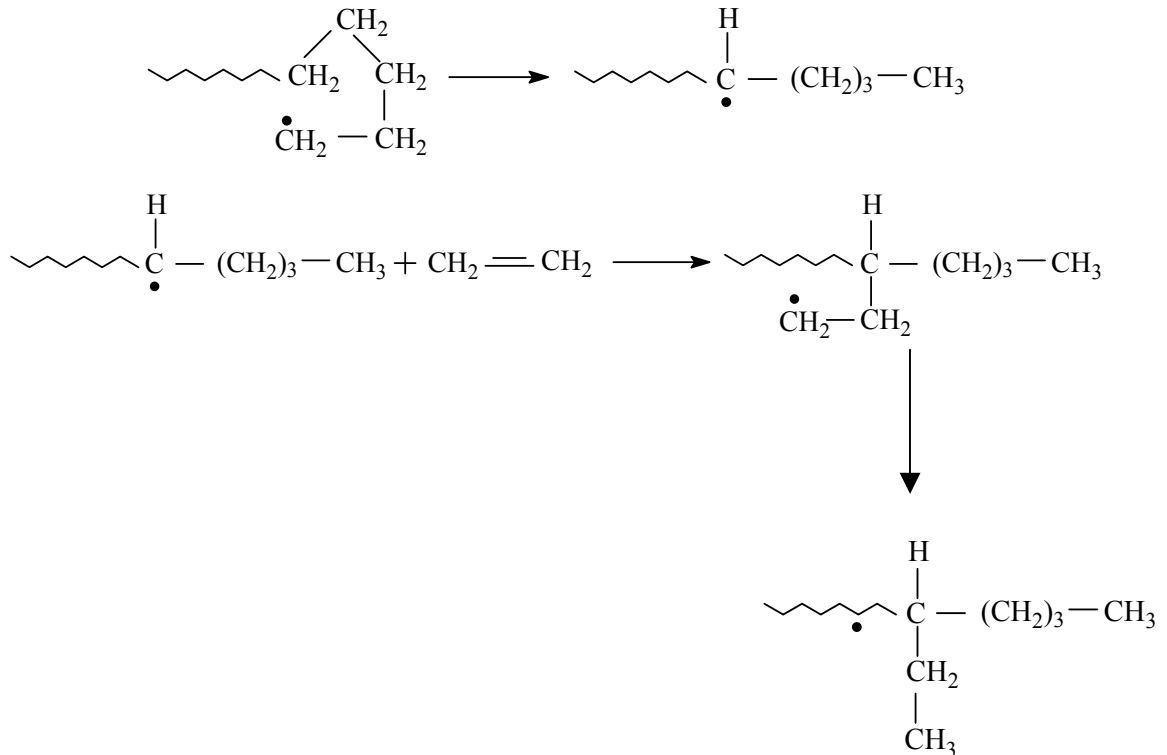


O polímero resultante tem uma estrutura ramificada devido à reações de transferência de cadeia inter- e intramoleculares^{2,9,10}. Estas ramificações conferem ao LDPE propriedades de flexibilidade, podendo ser processado por extrusão, injeção, sopro, entre outros.

O mecanismo de transferência de cadeia intermolecular para a formação de ramificações está representado abaixo:



O mecanismo de transferência de cadeia intramolecular para a formação de ramificações está representado a seguir:

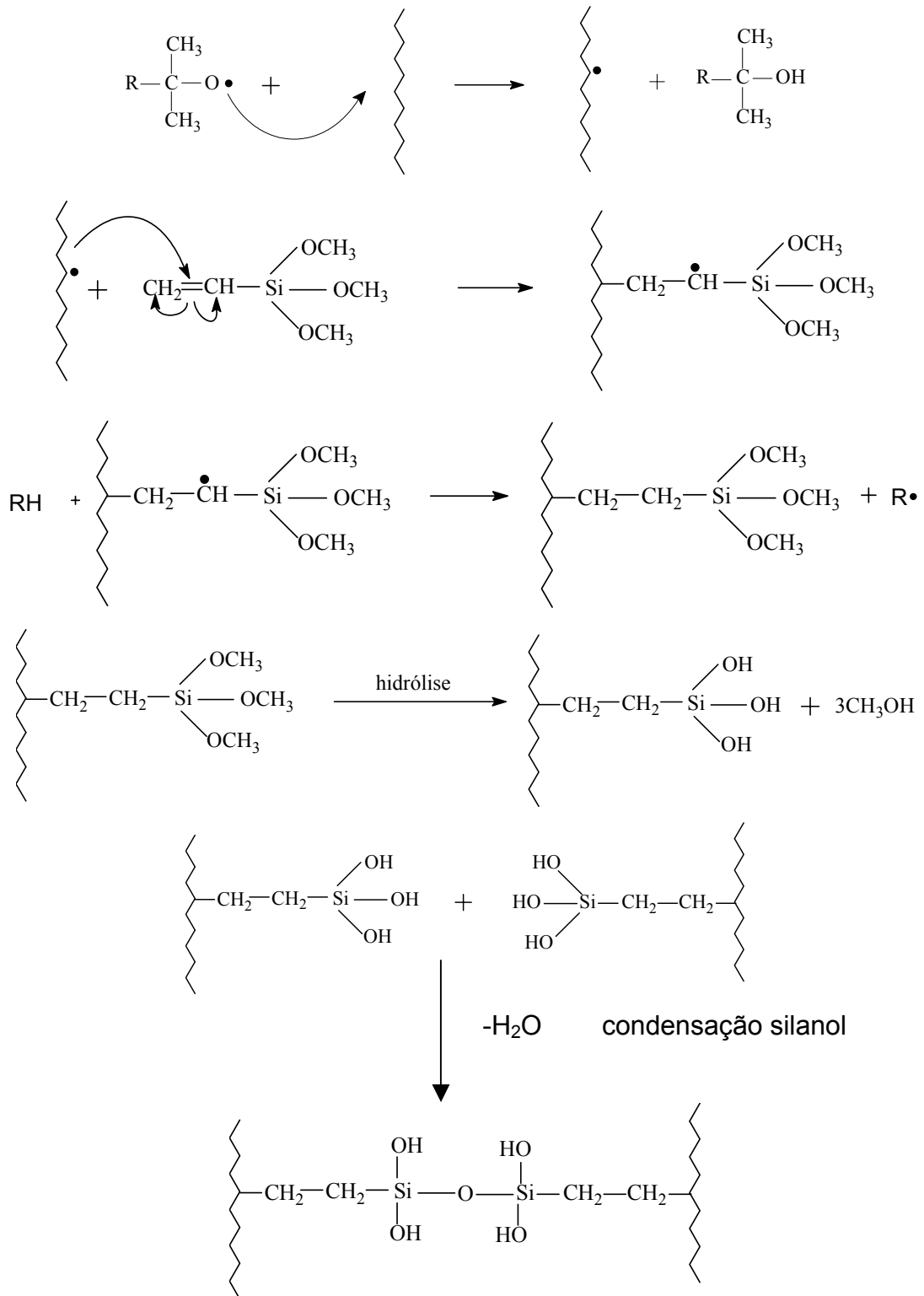


As principais aplicações tecnológicas do LDPE encontram-se na indústria de embalagens para alimentos e produtos para agricultura, construção, medicamentos, além de ser utilizado para revestir fios e cabos elétricos e de telecomunicação, devido às suas excelentes propriedades elétricas tais como baixa constante dielétrica, alta resistividade, baixa permissividade (a baixas e altas frequências) e resistências química e à abrasão^{2,9}.

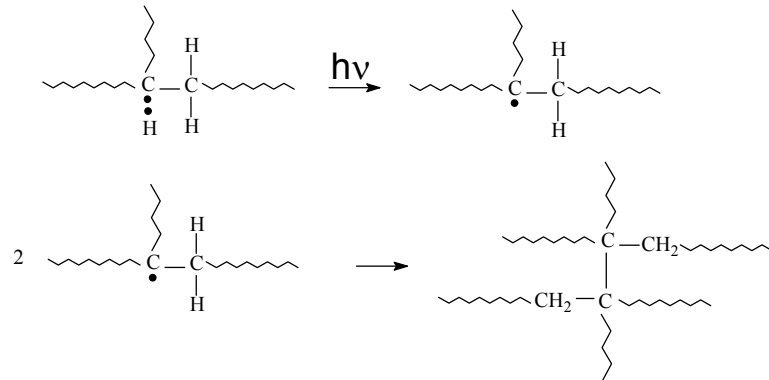
2.1.2 Polietileno reticulado (XLPE)

O polietileno reticulado (XLPE) exibe uma estrutura semicristalina similar à do LDPE, embora o tamanho dos esferulitos seja consideravelmente menor¹¹. Ele é geralmente obtido a partir do LDPE por reticulação (formação de ligações covalentes entre as macromoléculas), também conhecida na indústria de plásticos como *cura* ou *endurecimento*. O processo é feito principalmente por três métodos diferentes. No primeiro, viniltrióxissilano ou viniltrimetóxissilano são graftizados na cadeia polimérica

com o auxílio de pequenas quantidades de peróxido como iniciadores, seguido pela hidrólise do silano e reação de condensação do silanol¹²⁻¹⁹. As reações químicas correspondentes estão representadas abaixo:

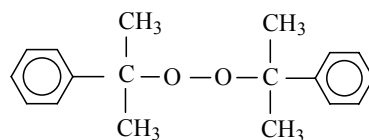


No segundo processo a radiação proveniente de feixe de elétrons ou radiação ultravioleta ($h\nu$) provoca a formação de radicais livres nas cadeias e estes se unindo promovem a ligação química entre cadeias.



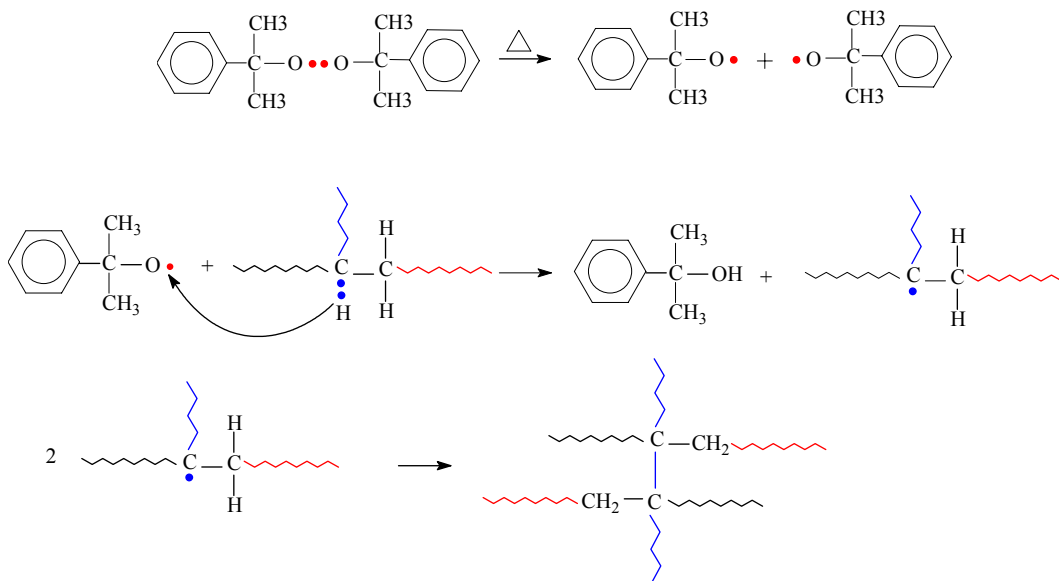
Neste último processo o grau de reticulação é limitado pela profundidade de alcance do feixe de elétrons ou radiação ultravioleta ao longo da espessura do material. No processo com silano a permeação de água para o interior do polímero promovendo a hidrólise dos grupos alcoxi-silanos é a etapa determinante da velocidade do processo. Em ambos os casos o material final tem um gradiente de densidade de ligações cruzadas volumétrico, sendo maior nas regiões mais próximas da superfície.

O terceiro método utiliza peróxidos orgânicos, sendo que o mais largamente empregado é o peróxido de dicumila (DCP), sólido cristalino com energia de ativação para a decomposição de 37 kcal/mol (154,81 kJ/mol)² e tempo de meia vida de 14 minutos a 150° C²⁰. Sua fórmula molecular é representada abaixo:



A reação se dá pela decomposição térmica homolítica do peróxido, produzindo radicais livres. Esses radicais atacam uma molécula do polímero formando um radical, pela abstração de hidrogênio. Em seguida ocorre a formação de ligações entre dois radicais, conforme ilustrado a seguir. Em geral incorpora-se em torno 2% de peróxido (m/m) ao polietileno, antes da extrusão, e submete-se a mistura a temperaturas superiores a 150°C (423 K) e pressões acima de 14,80 atm (1,50 MPa)². O produto final apresenta propriedades mecânicas, físicas e químicas

superiores ao LDPE.



O uso de peróxidos permite uma distribuição mais uniforme das interconexões das cadeias por todo o volume do material. Por outro lado, os subprodutos gerados durante a decomposição do peróxido tais como acetofenona, α -metil estireno e álcool cumílico, podem exercer um efeito deletério no desempenho elétrico do XLPE, mesmo em pequena quantidade, em condições de corrente AC²¹⁻²⁵.

O XLPE vem substituindo o polietileno convencional na área de distribuição de energia elétrica por apresentar propriedades mecânicas e térmicas superiores, sem grandes alterações nas suas propriedades dielétricas. Uma comparação de propriedades entre os polietilenos não reticulados e o XLPE pode ser vista na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação entre algumas propriedades dos polietilenos²⁶.

Propriedade	HDPE	LDPE	XLPE
Campo de ruptura (kV/mm)	100	75	50
Constante dielétrica	2,3	~2,3	2,4
Resistividade volumétrica (Ω .cm)	5×10^{17}	5×10^{17}	$\sim 10^{16}$
Tan δ a 1 MHz	10^{-3}	2×10^{-4}	10^{-3}
Condutividade térmica (W/k.m)	0,4	0,3	0,3
Coefic. linear de expansão térmica ($\times 10^{-6}$ /k)	150	320	320
Resistência à tração (N/mm ²)	15	12	20
Módulo elástico (kN/mm ²)	0,7	0,15	0,1

2.2 ENVELHECIMENTO ARTIFICIAL ACELERADO DE POLÍMEROS

2.2.1 Simulação de intempérie

Devido à grande utilização de polímeros nas mais diversas aplicações ao ar livre, surgiu a necessidade de estudar sua resistência às intempéries, não somente por aspectos estéticos, como descoloração ou perda de brilho, mas também por mudanças nas suas propriedades. O estudo do envelhecimento é de grande importância para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e de aditivos que forneçam maior vida útil aos polímeros, principalmente para o setor elétrico onde a substituição de cabos, além de ser onerosa, causa a interrupção do fornecimento de energia. Com esse intuito foram criados vários métodos de envelhecimento ao ar livre e também equipamentos de envelhecimento acelerado em laboratório, sendo estes últimos preferencialmente utilizados quando se deseja um diagnóstico do material em um tempo mais curto de exposição. Uma desvantagem dos métodos acelerados é que nem sempre os processos ocorridos nestas câmaras levam aos mesmos resultados encontrados na exposição natural. Em geral, se obtém uma correlação de fator de aceleração entre 5 a 10 vezes, ou seja, para se obter resultados próximos aos conseguidos por envelhecimento natural é necessário expor a amostra por um tempo 5 a 10 vezes menor no envelhecimento acelerado^{27,28}. É possível se obter resultados reprodutíveis, controlando-se alguns parâmetros importantes tais como radiação, umidade e o aquecimento nas câmaras²⁹.

O tipo de lâmpada utilizado na câmara de envelhecimento acelerado, determina a irradiância espectral (energia da radiação em $W/m^2.nm$) e o comprimento de onda das radiações que atingem as amostras. Os equipamentos que trabalham com lâmpadas do tipo arco-xenônio são as que melhor simulam o espectro da luz solar. Já as lâmpadas fluorescentes de UV-B e arco-carbono exibem espectros de irradiância diferentes do espectro da luz solar, com máximos de energia em 313 nm e 390 nm, respectivamente. A Figura 1 apresenta os espectros de energia (W/m^2) das radiações emitidas pela luz solar, em comparação com as emitidas pelas câmaras de envelhecimento artificial, ilustrando as diferenças energéticas que ocorrem nos processos acelerados. O espectro da luz solar é

visualizado em cor amarela. O espectro em verde claro pertence à radiação emitida pela lâmpada de xenônio do equipamento “*Weatherometer*” (WOM), utilizado neste trabalho. O espectro em vermelho pertence à radiação da câmara de QUV que opera com lâmpada fluorescente UV-B, também utilizada neste trabalho.

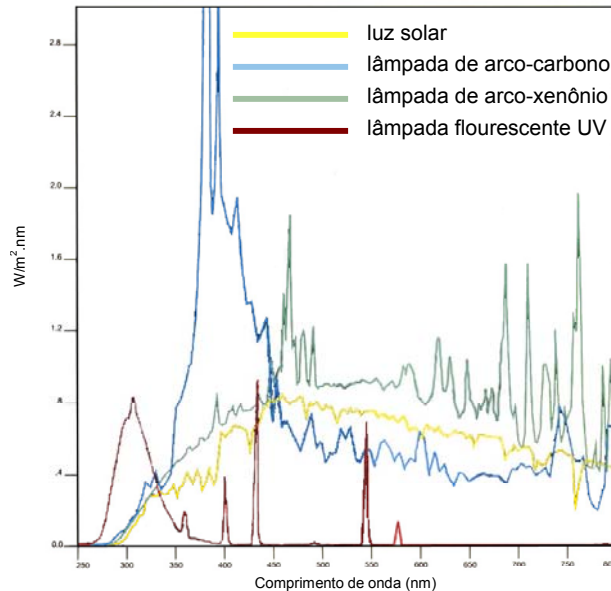


Figura 1: Espectros comparativos das emissões solares e produzidas artificialmente.
Fonte: www.atlas-mts.com

O aquecimento dos corpos de prova deve ser também monitorado durante o envelhecimento em laboratório, pois com um aumento de cerca de 10°C estima-se que a velocidade das reações decorrentes da exposição seja duplicada. Além disso, nos polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos, a temperatura de transição vítrea tem um papel muito importante na mobilidade das cadeias, difusão de oxigênio, entre outros. O controle da temperatura nestes experimentos, é realizado pelo chamado painel negro que é um dispositivo constituído por um corpo negro que absorve energia da radiação, elevando sua temperatura. Essa energia térmica é então transformada em pulso elétrico pelo circuito acoplado ao sistema, permitindo a medida e o controle da temperatura na câmara²⁹.

A umidade pode ter duas ações diferentes nos mecanismos de degradação de materiais poliméricos. O primeiro seria provocar a tensão mecânica pelo inchamento e contração do material, causados pela flutuação do conteúdo de água. O segundo seria sua participação nas reações químicas do polímero tais como hidrólise direta da cadeia, ou indireta, formando radicais hidroxila e peroxila²⁹.

2.2.2 Foto- e termo-oxidação do polietileno

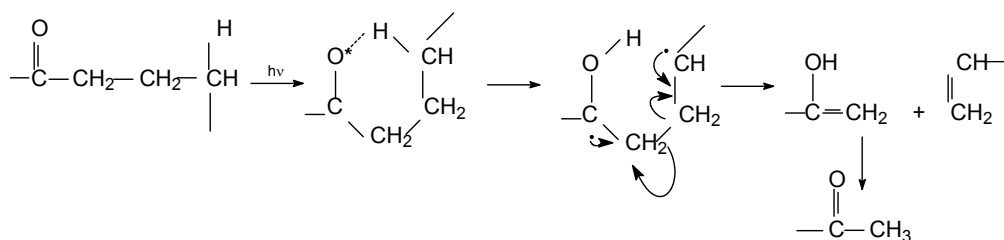
A grande demanda de polietilenos no mercado mundial vem de seu baixo custo, excelentes propriedades elétricas e mecânicas, boa resistência química e fácil processabilidade. Isso justifica a grande quantidade de publicações a respeito de suas propriedades, e mudanças dessas propriedades com o inevitável envelhecimento sofrido em condições de serviço. Em geral, a velocidade da degradação depende de condições ambientais tais como radiação solar, temperatura, umidade, poluentes atmosféricos, incidência de chuvas, ciclos térmicos e conteúdo de oxigênio no ar. No trabalho de Satoto et. al.³⁰, HDPE foi envelhecido naturalmente em duas regiões de diferentes latitudes: Bandung (Indonésia) com clima tropical e Tsukuba (Japão) em zona temperada. As mudanças químicas foram monitoradas por FTIR e observou-se um crescimento constante de carbonilas durante todo o ano na zona tropical. Em Tsukuba, o crescimento do índice de carbonilas sofreu aceleração somente no verão em cerca de 4 vezes superior comparado com Bandung. Em ambos os lugares a variação de carbonila parece estar correlacionada com a temperatura e não diretamente com a dose de radiação solar. Por DSC foi determinado um ligeiro aumento de cristalinidade do polímero, sugerida pelo aumento na área de integração da entalpia de fusão.

Tentando simular e obter alguma correlação com o envelhecimento natural, muitos trabalhos têm sido efetuados em câmaras, visando conseguir resultados no menor tempo possível. O estudo de Kurtz et. al.³¹ foi conduzido para testar a reprodutibilidade e repetibilidade de ensaios acelerados de envelhecimento por oxidação do UHMWPE (polietileno de ultra alta massa molar - ultra high molecular weight polyethylene), segundo norma ASTM F 2003-00. Foram produzidos bastões do polímero por extrusão que posteriormente sofreram cortes com micrótomo para obtenção de filmes de 200 μm de espessura. Estas amostras novas e envelhecidas foram enviadas a 12 laboratórios diferentes para análise por FTIR e comparação de resultados. Obteve-se um índice de oxidação pela divisão da área de carbonila por bandas do polímero em 1370 ou 2033 cm^{-1} . Foi feito um tratamento estatístico com os resultados e foram encontrados valores altos de incerteza.

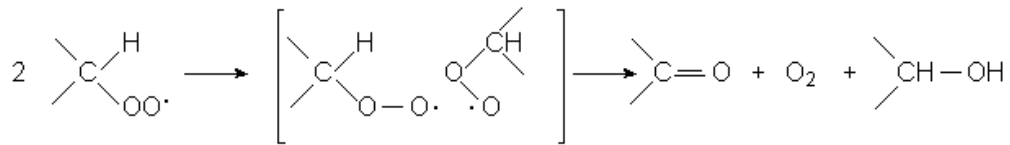
Carrasco e colaboradores³² realizaram envelhecimento acelerado do HDPE em equipamento tipo WOM com lâmpada de irradiância máxima em 350 nm. Estes

autores monitoraram o aparecimento e desaparecimento de bandas nos espectros de FTIR, concluindo que ocorreram cisão de cadeias, ramificações e reticulações. Também avaliaram o aumento de cristalinidade do material por FTIR, através da razão entre bandas características da fase amorfa e cristalina. Avaliando ainda as propriedades mecânicas, observaram que com o aumento do índice de carbonila houve uma diminuição do alongamento na ruptura, isto é, a rigidez do polímero aumentou.

Já no trabalho de Tidjani³³ foi feita a comparação entre envelhecimento natural e foto-envelhecimento artificial acelerado (câmara de WOM). Foi feita a análise dos produtos de degradação através de FTIR e derivação química onde os materiais sofreram reação entre SF₄ e os ácidos carboxílicos, produzindo ácido fluorídrico que absorve em 1848 cm⁻¹. Para a região de absorção de grupos –OH em 3400 cm⁻¹, foi feita a reação com NO (monóxido de nitrogênio), formando nitritos e nitratos que absorvem em 1276 cm⁻¹ e 1645 cm⁻¹, respectivamente. Segundo o autor, a formação de ácidos carboxílicos, álcoois secundários e ésteres independe do modo de irradiação. Já na formação de hidroperóxidos secundários, vinilas e cetonas há uma dependência relacionada com o modo de envelhecimento. Os resultados levaram a uma proposta de rotas alternativas de formação dos produtos de degradação, por recombinação de radicais formados durante o processamento e/ou envelhecimento. É ainda reportado que grupamentos vinílicos são produzidos por reação de Norrish II de cetonas, cujo mecanismo é ilustrado a seguir. Por este mecanismo o grupamento cetona é excitado fotoquimicamente, passando por um estado de transição de seis membros. Este por sua vez forma um birradical com posterior cisão β de cadeia, levando à formação de um grupo vinila e um enol que, por equilíbrio cetoenólico, gera uma metilcetona. Caso esta metilcetona sofra novamente reação de Norrish tipo II^{34,35}, será gerado outro grupamento vinílico e acetona que é perdida por evaporação.

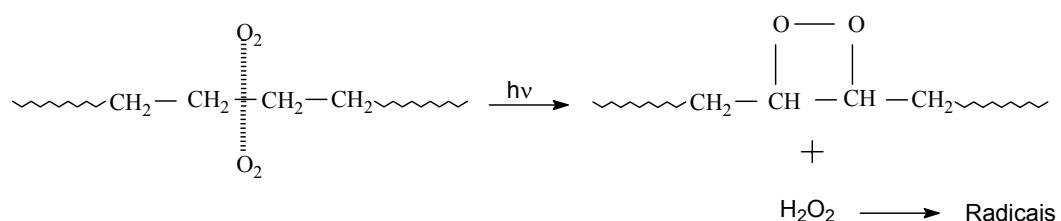


Para a formação de cetonas e álcoois, Tidjani³³ acredita que esteja ocorrendo o mecanismo Russel³⁵, representado abaixo, onde há uma reação bimolecular de radicais peroxila.



O autor propõe com base nos dados de alongamento na ruptura e FTIR que no envelhecimento artificial forma-se uma grande quantidade de radicais, sendo assim possível ocorrer reticulação e cisão de cadeia simultaneamente. No envelhecimento natural havendo menos radicais disponíveis, estes são oxidados preferencialmente, predominando cisão de cadeias.

Gijisman et. al.²⁸ também realizaram envelhecimentos acelerado e natural em polietileno. Os autores reportaram que no primeiro a taxa de aceleração dependia do parâmetro medido. Para o consumo de oxigênio, por exemplo, o fator é de 2,5 vezes, já para o índice de carbonila é de 7 a 10 vezes. O envelhecimento natural é acelerado pelas estações do ano, sendo mais rápido na primavera e verão. Os autores propõem ainda que nos testes acelerados o oxigênio consumido leva à formação de vários tipos de produtos por meio de reações radiculares que se propagam, como consequência da maior energia da radiação incidente. Em exposição natural o oxigênio é consumido inicialmente via complexo de transferência de carga, cujo mecanismo está representado a seguir. Um decréscimo da temperatura nessas câmaras ou aumento da pressão de oxigênio levam a uma correlação mais próxima entre envelhecimentos natural e acelerado.



Jin e colaboradores³⁶ realizaram o envelhecimento foto-mecânico do LDPE com radiação ultravioleta UVA (340 nm), utilizando em algumas amostras pigmentos

foto-ativos. Foram observados resultados diferenciados para as propriedades na direção transversal e longitudinal dos filmes soprados. A tensão aplicada acelerou a degradação. Trincas ocorreram mais precocemente na direção do sopro e o índice de carbonila foi menor longitudinalmente. Por subtração de espectros foi feita uma avaliação do aparecimento e desaparecimento de bandas no FTIR.

Barkhudaryan³⁷ em seu trabalho sobre alterações nas características moleculares do LDPE, tais como massa molar, ramificações e reticulação, devido ao envelhecimento por UV, concluiu que cisão e reticulação ocorrem simultaneamente. Reticulação prevalece no estágio inicial, mas em seguida a razão entre os dois processos se mantém constante. Em amostras mais espessas observou-se que o aumento de massa molar é desproporcionalmente maior do que o aumento da viscosidade intrínseca. Este fato foi atribuído ao aumento do grau de ramificações. A fotodegradação é limitada às camadas mais superficiais. Com o emprego de irradiação γ a degradação parece ser limitada pela difusão de oxigênio, mas para a radiação UV é limitada tanto pela difusão do oxigênio como pela penetração da radiação.

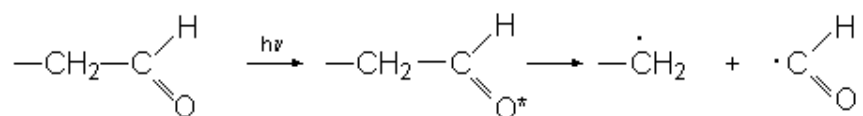
Além das condições ambientais que influenciam a velocidade da degradação do polietileno, também alguns fatores intrínsecos ao processamento podem contribuir para sua mais rápida oxidação, tais como a presença de insaturações (provenientes da polimerização)^{38,39}, íons metálicos (do processamento e manufatura)^{39,40}, carbonilas^{41,42}, hidroperóxidos^{38,43} e aromáticos polinucleares^{44,45}. Além disso, há os fatores de estrutura e morfologia como espessura, densidade, ramificações e cristalinidade que exercem um papel importante na estabilidade e na taxa de oxidação⁴⁶.

Allen e colaboradores⁴⁷ trabalharam com HDPE, LLDPE e polietileno metalocênico. Os autores realizaram medidas de UV-Vis., FTIR, fluorescência e fosforescência dos três polietilenos. Foi observada a presença de insaturações vinílicas, carbonilas, hidroperóxidos e outros cromóforos (revelados por emissão de fluorescência). Foi comprovada a importância desses grupamentos na estabilidade oxidativa dos três polímeros, bem como a influência da presença de íons metálicos, sendo que o papel destes últimos merece estudos mais aprofundados.

Gijsman et. al.⁴⁸ também tentando compreender a influência de grupos cromóforos na foto-oxidação de polímeros, estudaram o comportamento de PE

(polietileno), PP (polipropileno), PA6 (poliamida 6 – nylon 6) e PBT (politereftalato de butileno). A estabilidade parece seguir a ordem PP < PBT < PA6 < PE. Também os mecanismos de oxidação foram diferenciados. Para PE e PP a oxidação é iniciada com um complexo de transferência de carga entre polímero e oxigênio. Para PA6 e PBT ocorre a fotólise direta dos grupos amida e éster, respectivamente. A degradação de PP e PBT é heterogênea frente à radiação UV, devido à limitação de difusão de oxigênio no caso do PP e devido à absorção da luz UV no caso do PBT.

Com o intuito de prolongar o tempo de serviço dos materiais poliméricos, são incorporados cargas e aditivos que possam melhorar sua resistência contra a foto-degradação. No trabalho de Valadez-Gonzalez e colaboradores⁴⁹, HDPE com carga de carbonato de cálcio e sem carga, foi submetido ao envelhecimento acelerado em radiação ultravioleta UVB (313 nm). Os autores observaram aumento de cristalinidade por meio de DSC e o aparecimento de ombros no pico de fusão, atribuídos à fusão de novos cristais formados durante o envelhecimento. Através de medidas de viscosimetria e teor de gel foram determinados quedas de massa molar e aumentos no teor de reticulação com o aumento do tempo de exposição. Por meio de análises de FTIR e derivação química, foram caracterizados os produtos formados como sendo hidroperóxidos, carbonilas de ácido, cetona, éster e γ -lactona. Também foi proposto que a degradação ocorre em três estágios, sendo o primeiro a oxidação da fase amorfa. No segundo estágio é observada a estabilização da quantidade de carbonilas (devido aos mecanismos Norrish I e II) e aumento na formação de hidroperóxidos. Também ocorre a formação de gel (indício de reticulação). O terceiro estágio é acompanhado de queda acentuada de massa molar, mostrando que a degradação é governada pelo mecanismo Norrish I onde aldeídos sofrem cisão homolítica, como ilustrado abaixo:



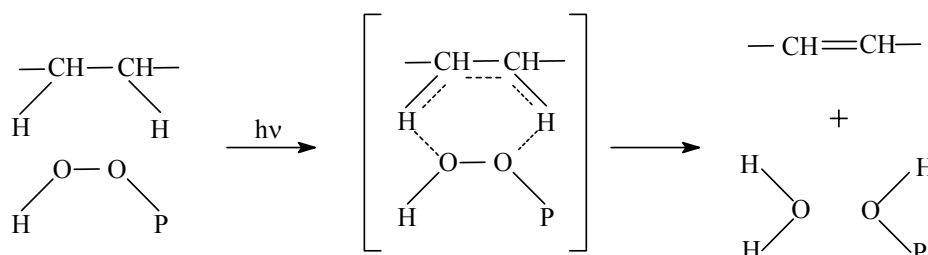
Para o HDPE com carga mineral a foto-degradação ocorre em dois estágios. No primeiro há a decomposição de cetonas por Norrish II formadas durante o processamento, ocorrendo quebra de cadeias, ao mesmo tempo em que a fase

amorfa é oxidada. No segundo estágio uma vez exaurida a oxidação da fase amorfa, os índices de hidroperóxidos e carbonilas são estabilizados, sugerindo que a carga está atuando como barreira de proteção. Neste sistema não houve formação de γ -lactona, o que segundo o autor, é devido ao acoplamento dos grupos $-OH$ dos álcoois com a carga mineral, protegendo estes grupos que seriam os precursores das γ -lactonas. Fazendo ainda o envelhecimento natural⁵⁰, os autores observaram que a diferença entre envelhecimento natural e acelerado foi a formação de fração insolúvel reticulada na exposição artificial. Foi sugerido que o efeito poderia ser provocado pela alta intensidade da emissão da lâmpada de UVB em 313 nm que não é atingida pela luz solar. Novamente, não houve formação de γ -lactonas no HDPE com $CaCO_3$. Aparentemente, em condições ambientais, a temperatura tem um papel mais importante do que a umidade relativa.

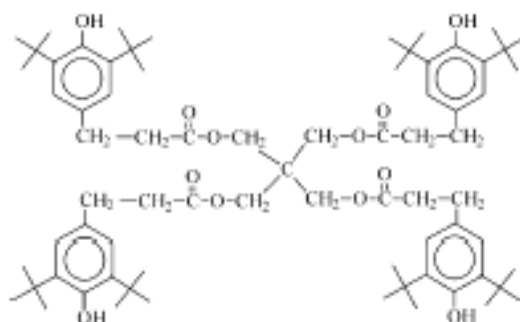
Khabbaz et. al.⁵¹ realizaram envelhecimento térmico no LDPE puro, com a adição de amido de milho (material biodegradável), fotosensibilizadores (cromóforos) e pró-oxidantes (íons metálicos que catalisam a degradação). Amostras com pró-oxidantes mostraram a mais alta sensibilidade para a degradação, em seguida foram as amostras de LDPE com amido e pró-oxidantes. LDPE somente com amido de milho sofreu pouca degradação durante o período de exposição. Utilizando CG-MS (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa) foram identificados os principais produtos voláteis formados: o LDPE contendo pró-oxidante deu origem a ácidos, o LDPE contendo amido e pró-oxidante produziu ácidos e aldeídos e o LDPE contendo amido ou LDPE puro deram origem a ésteres. Houve aumento de cristalinidade para todas as amostras, evidenciado por meio de DSC. Surgiram ombros no pico de fusão que foram atribuídos à cristalização secundária. Ocorreu, como era de se esperar, diminuição da massa molar. Um grande aumento do índice de carbonila foi observado na amostra com pró-oxidante. Tudo parece indicar que prevalece a cisão nos carbonos terciários, reduzindo o grau de ramificação e aumentando a cristalinidade.

Ainda estudando a influência de cargas nos polímeros, Sólis e Estrada⁵² incorporaram areia proveniente de pedreiras e de praia no LDPE e submeteram à foto-degradação acelerada. As modificações sofridas foram acompanhadas por ensaios mecânicos, GPC (cromatografia por permeação em gel - gel permeation chromatography) e FTIR. A incorporação da areia não alterou significativamente as

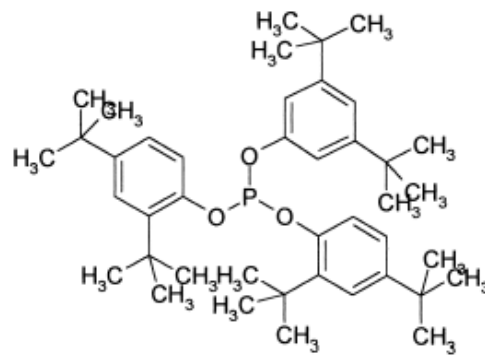
entre grupamentos hidroperóxido e a cadeia, conforme mostrado a seguir. Todos os produtos de degradação (insaturações e carbonilas) tiveram aumento de seus índices com o aumento do tempo de envelhecimento. Os sistemas de antioxidante e HALS foram eficientes na estabilização do polímero, comparados com o HDPE puro.



Peña J. M. et. al.⁵⁶ estudaram o sinergismo e o antagonismo entre antioxidantes, HALS e negro de carbono para o LDPE, foto-envelhecido com lâmpada de Hg / W (acima de 300nm). Foi observado que antioxidantes primários tais como Irganox 1010[®] (Tetrakis [metileno (3,5-di-t-butil- 4-hidroxi-hidrocinamato)] metano), cuja estrutura está representada a seguir, proporcionaram baixa foto-estabilidade ao polímero. Na maioria das misturas estabilizantes HALS e antioxidantes mostraram efeitos antagônicos, não se obtendo o efeito esperado, ou acelerando a degradação. O mesmo ocorreu quando se utilizou HALS e negro de carbono. A maior eficiência foi observada com o emprego de misturas de negro de carbono e antioxidantes primários e secundários (exemplo – Irgafos 168[®] - Tris [2,4-di-t-butilfenil]fosfito, estrutura apresentada a seguir).

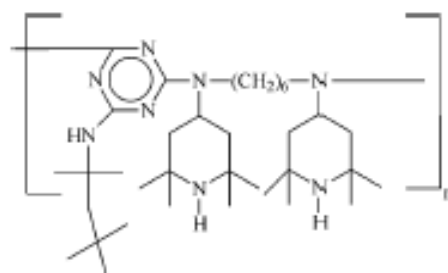


Estrutura química do Irganox 1010



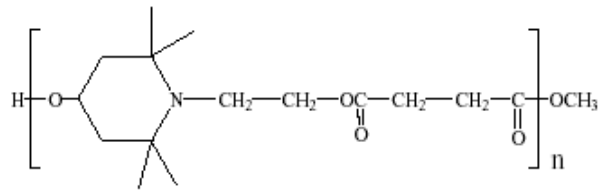
Estrutura química do Irgafos 168

No trabalho de Haider⁵⁷ é focado o estudo do perfil de desorção do estabilizante Chimassorb 944[®] (Poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-1,3,5-triazina-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil] imino]-1,6-hexanodiil[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]]), representado a seguir, quando o LDPE é envelhecido, simulando a condição de descarte em depósito de lixo. A importância desse estudo se deve ao fato do Chimassorb 944[®] ser considerado tóxico quando liberado no meio ambiente. O estabilizante que permaneceu no polímero durante o envelhecimento, foi retirado por banho de ultra-som com clorofórmio, que foi analisado por UV. A técnica de ATR-FTIR foi usada para analisar a degradação do polímero, monitorando as regiões de carbonila e hidroxila. O material também foi analisado por cromatografia de exclusão por tamanho, verificando variações de massa molar com a degradação. A microscopia eletrônica de varredura revelou mudanças na aparência após o envelhecimento. Foi feito um estudo cinético sobre a migração do estabilizante, variando tempo e temperatura. Obteve-se uma correlação de primeira ordem entre a quantidade de estabilizante que migrou e a variação do tempo de envelhecimento; e uma correlação do tipo Arrhenius entre a quantidade de estabilizante perdida e a variação de temperatura.



Estrutura química do Chimassorb 944

Scoconi et. al.⁵⁸ usaram dois tipos de estabilizantes HALS (Chimassorb 944[®] e Tinuvin 622[®]) em LDPE envelhecido naturalmente. Os autores monitoraram o consumo dos estabilizantes por FTIR, UV, e EPR (espectroscopia de ressonância eletrônica paramagnética – “electron paramagnetic resonance spectroscopy”). O gráfico da perda de concentração dos aditivos versus tempo de exposição apresentaram perfis similares, mostrando que ambos os estabilizantes atuavam juntamente na estabilização, sendo consumidos ao mesmo tempo.



Estrutura química do Tinuvin 622

Nos trabalhos de Liauw^{59,60} foram realizados estudos da interação entre sílica, o antioxidante Irganox 1010[®] e os estabilizantes HALS Chimassorb 944[®], na foto- e termo-degradação do LLDPE. Uma formulação correta pode contribuir para uma melhora na eficiência dos sistemas estabilizantes.

Como pode ser observado nos trabalhos até aqui mencionados a técnica de FTIR tem sido a mais aplicada para monitorar a degradação sofrida pelos polímeros, seja por campo elétrico, foto- ou termo-degradação. Com o auxílio da espectroscopia na região do infravermelho e com a ajuda de algumas reações de derivação química dos produtos de degradação, tem sido possível propor rotas de formação desses produtos. Um exemplo é o trabalho de Lacoste e Carlsson³⁵ que realizaram a derivação das carbonilas e hidroperóxidos com SF₄ (tetrafluoreto de enxofre) e NO (monóxido de nitrogênio). Foram resolvidas (separadas) as bandas em 1720 cm⁻¹ (carbonilas) e 3400 cm⁻¹ (grupos -OH), com a formação de subprodutos que absorvem em regiões distintas do espectro. Foi feito o envelhecimento do LLDPE sob radiação gama, UV e termo-degradação. Os produtos formados mostraram-se independentes do tipo de exposição. Apenas as insaturações eram formadas por radiação UV, predominando a formação de vinilas. Vários mecanismos de reação foram propostos.

Tidjani³³ também utilizou FTIR combinado com derivação química em seus

estudos para elucidar e propor os mecanismos de formação dos subprodutos, como já foi descrito anteriormente.

O UHMWPE é bastante utilizado como componente de implantes médicos e por isso há uma grande preocupação que contaminantes de processamento e degradação, causada pela esterilização com radiação gama, venham a acarretar problemas inflamatórios, ou até ocorrências mais sérias em pacientes portadores desses implantes. Lee e colaboradores⁶¹ envelheceram amostras de UHMWPE sob temperatura, ambiente oxidante, ambiente salino e condições fisiológicas simuladas. Foram feitas análises de FTIR com diferentes técnicas – reflectância difusa (pó), transmitância e ATR (filmes), XPS, HPLC, extração de impurezas e subprodutos com solventes e MS. Os autores constataram que os produtos de oxidação podem se soltar no ambiente celular, influenciando seu comportamento biológico.

No trabalho de McLaughlin L. et. al.⁶² foi dosada a absorção de radiação pelo HDPE, monitorando a formação de insaturações tipo trans-vinileno por FTIR. Filmes do material irradiado e não irradiado foram analisados através da absorbância da banda em 965 cm^{-1} , proveniente do grupamento trans-vinileno. Utilizando a absorvidade molar desta banda, foi feita a correlação do teor dessa insaturação com a dose de radiação absorvida, obtendo-se um comportamento linear.

Guadagno et. al.⁶³ acompanharam a evolução da degradação do LLDPE frente à radiação UV por FTIR e XRD. Os autores observaram a formação de hidroperóxidos, carbonilas e vinilas. Por meio de análise de XRD foram comprovados os aumentos de cristalinidade e das dimensões dos cristais, que foram atribuídos à cisão de cadeias.

Todo trabalho desenvolvido por Gugumus, que consta de vários artigos publicados enfocando estudos de estabilização por antioxidantes⁶⁴ e HALS^{65,66}, termo-oxidação⁶⁷⁻⁸⁰, foto-oxidação^{34,81}, oxidação termo-mecânica⁸²⁻⁸⁴, com propostas de mecanismos para as reações de formação dos produtos de degradação e o tratamento cinético para LDPE, LLDPE, HDPE e PP baseou-se em dados de FTIR dos produtos formados.

Um estudo cinético feito por Colin⁸⁵ para determinar o tempo de indução na termo-oxidação do polietileno, foi desenvolvido com base em absorção de oxigênio. O autor concluiu que o comportamento é quase universal, não importando as

ramificações, as irregularidades estruturais ou a cristalinidade. Isto reforça o mecanismo de oxidação por radicais livres, iniciado pela decomposição de hidroperóxidos.

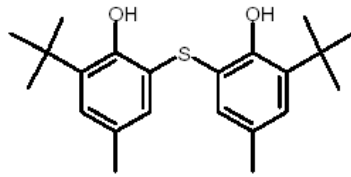
Alguns trabalhos vêm utilizando TGA (análise termogravimétrica) para a determinação de energia de ativação e ordem global de reação⁸⁶⁻⁹⁰.

Apesar da simplicidade da estrutura química do polietileno, muito se tem publicado a seu respeito. Os trabalhos aqui mencionados, referentes principalmente à última década, oferecem uma visão global do tratamento dado ao assunto. No entanto, apenas uma pequena parcela destes trabalhos tem sido devotada a estudos de foto- e/ou termo-envelhecimento do polietileno quimicamente reticulado (XLPE).

Uhniat e colaboradores⁹¹ fizeram um estudo sobre a resistência do LDPE à oxidação através de OIT (tempo de indução oxidativa) (isotermas DTA - análise térmica diferencial). Os autores verificaram a influência da presença de Irganox 1081[®] (0,1-0,5 % m/m) e peróxido de dicumila (DCP) (2% m/m) no polímero na forma de placas, antes e após a reticulação. A mistura dos compostos foi feita em moinho de bolas a 130° C por 7-10 min. A reticulação foi conduzida a 180° C por 20 min sob pressão de 5 MPa. Observou-se que a oxidação do LDPE contendo somente Irganox apresenta uma cinética de ordem zero. Quando se faz a homogeneização do polímero com o Irganox e DCP, a cinética não satisfaz mais a ordem zero, sugerindo que ocorreram mudanças químicas acentuadas durante a homogeneização e reticulação.

Uhniat e colaboradores⁹², na segunda parte de seu estudo, investigaram as mudanças químicas do LDPE por FTIR. Os autores trabalharam com filmes para possibilitar o uso da técnica de transmitância. Foi feita a mistura do LDPE com Irganox 1081[®] (6,6'-di-tert-butyl-2,2'-thiodi-p-cresol) (0,1-0,3 % m/m), cuja estrutura é apresentada a seguir, e 1% m/m de DCP. A quantidade de DCP foi reduzida porque primeiramente foram confeccionados discos da mistura dos três componentes. Parte dos discos foi reticulada e todos os corpos de prova, reticulados ou não, foram novamente prensados a quente para reduzir a espessura e formar filmes. Se fossem usados 2% de DCP, o disco resultante não seria mais moldável. Os autores apresentaram espectros dos compostos puros (LDPE, DCP e Irganox 1081[®]) e de misturas deles, assinalando as bandas encontradas nos espectros puros e

discutindo o espectro da mistura.



Estrutura química do Irganox 1081

Wu e colaboradores⁹³ estudaram o XLPE obtido por foto-reticulação de placas finas de LDPE na presença de benzofenona. O material foi submetido a um foto-envelhecimento acelerado, visando comparar dois métodos de estabilização: adição de HALS e pré-irradiação. Os principais produtos de degradação identificados por FTIR utilizando a técnica de transmitância foram hidroperóxidos e grupamentos carbonílicos. O índice de carbonila foi obtido pela razão entre as áreas da banda de carbonila em 1716 cm^{-1} e a banda do polímero em 1895 cm^{-1} . Há uma proposta mecanística para formação de produtos de oxidação.

Celina e George¹² estudaram a reticulação feita por peróxido e por silano, variando as quantidades de ambos os agentes reticulantes. As amostras reticuladas por silano foram mais sensíveis à foto-oxidação por UV nos testes acelerados. Foi feita a caracterização por teor de gel, inchamento no equilíbrio e ensaios mecânicos.

Langlois^{94, 95} realizou a foto-reticulação do polietileno e submeteu o material obtido à termo-degradação. O autor observou que após o período de indução, ocorria a formação de grupos carbonilados na superfície do material e a profundidade da degradação era dependente da temperatura e controlada pela difusão de oxigênio. A densidade aumentava com a oxidação e com o encolhimento da amostra. Foi observada também perda de massa, provavelmente pela liberação de CO e CO₂. Com curtos tempos de envelhecimento (até 400 h) ocorria uma pós-reticulação e mudança na morfologia cristalina das amostras envelhecidas acima da temperatura de fusão. Com longos tempos de envelhecimento (acima de 400h) ocorria uma mudança do comportamento mecânico, de dúctil para frágil, atribuída à cisão de cadeias e à oxidação.

3 OBJETIVOS:

A contribuição da presente tese de doutorado vem no sentido de :

1. desenvolver um estudo detalhado sobre a morfologia e estrutura do polietileno reticulado quimicamente com peróxido de dicumila, com variação sistemática dos parâmetros de reticulação (tempo, temperatura quantidade de agente reticulante).
2. Propor um modelo que represente a morfologia do XLPE, levando em conta fase amorfa e cristalina, reticulada e não-reticulada.
3. Correlacionar a morfologia do material com suas propriedades e desempenho no envelhecimento acelerado por WOM e QUV.
4. Efetuar os estudos sem a utilização de aditivos, antioxidantes ou estabilizantes, para a observação direta do comportamento apresentado pelo material puro e a influência dos subprodutos de reticulação no desempenho do XLPE.
5. Avaliar a evolução das propriedades mecânicas, comportamento dinâmico-mecânico, formação dos produtos de degradação com o tempo e tipo de envelhecimento.
6. Desenvolver um método de ajuste de curvas para a região de bandas dos grupamentos carbonílicos nos espectros de FTIR para obter índices de cada tipo formado separadamente.
7. Obter as concentrações de cada tipo de grupamento carbonílico com o tempo de envelhecimento e tipo de câmara.
8. Correlacionar estas concentrações com os diferentes estágios de degradação durante os processos de envelhecimento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

O LDPE que serviu como matéria-prima para realização da parte experimental desta tese foi gentilmente fornecido por Braskem S.A. e segundo o fabricante tem as seguintes características: $\overline{M}_w = 135.000$, $\overline{M}_n = 15.000$, densidade = $0,921 \text{ g/cm}^3$ e índice de fluidez = $3,8 \text{ g/10 min}$.

4.2 SÍNTESE DO XLPE

LDPE previamente moído e peneirado, contendo as quantidades requeridas de DCP (0,50; 1,00; 1,25 % e 1,50 % m/m), foi termoprensado em uma prensa SHULZ, modelo PHS 15. As amostras com o formato de discos de 11 cm de diâmetro e 0,1 cm de espessura foram moldadas em moldes de alumínio e recobertas com folhas de acetato de celulose. A termomoldagem foi realizada sob uma carga de 4 ton, durante 5, 10, 15 ou 20 min a 150, 160, 170 ou 180° C.

4.3 ENVELHECIMENTO ACELERADO

Estes ensaios foram feitos em dois aparelhos: Weatherometer (WOM) e Ultravioleta (QUV).

4.3.1 WOM

O WOM utilizado foi o equipamento da marca ATLAS modelo CI65 (Figura 2). Foi usada a norma ASTM G26/94, procedimento 1 ou método A. Este equipamento trabalha com uma lâmpada de xenônio com 6500 W de potência, irradiância de $0,35 \text{ W/m}^2$ (a 340 nm), imitando a luz solar da Flórida às 12:00h, com ciclos de 102 minutos de luz incidindo a 90° com temperatura de 63°C e umidade relativa de 60%; e 18 minutos de luz e spray de água deionizada com temperatura de 50°C e umidade de 80%. Foram realizados envelhecimentos das amostras na forma de discos de 11 cm de diâmetro e 1 mm de espessura, nos tempos de 200, 400, 800 e 1600 horas⁹⁶.

4.3.2 QUV

O QUV utilizado foi o equipamento QUV Weathering Tester modelo QUV Spray UV40 mostrado na Figura 3, segundo a norma ASTM G56/96, com lâmpada fluorescente UVB, irradiância de $0,60 \text{ W/m}^2$ (a 313 nm), ciclos de 8 horas com radiação UV a 60°C e 4 horas de spray de água deionizada a 50°C , incidência de 90° . Foram realizados envelhecimentos das amostras na forma de retângulos com 10 cm de comprimento, 7 cm de largura e 1mm de espessura, nos tempos de 100, 200, 400, e 800 horas⁹⁷. Estas amostras foram encaixadas em porta-amostras padrão do equipamento.



Figura 2: Aparelho de envelhecimento artificial acelerado WOM.

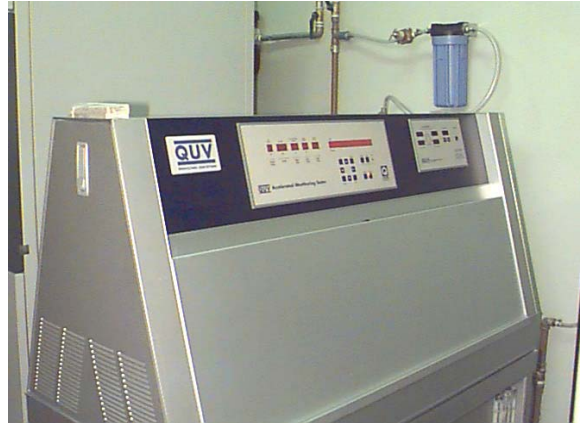


Figura 3: Aparelho de envelhecimento artificial acelerado QUV.

4.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.4.1 Difratometria de raios-X (XRD)

Os espectros de XRD foram varridos usando a radiação $\text{Co K}\alpha$ ($\lambda = 1,79026 \text{ \AA}$) em um equipamento convencional com eixo Phillips X' Pert, com uma velocidade de varredura de $1^\circ/\text{min}$ entre $2\theta = 3^\circ$ e 60° . A cristalinidade (% crist) foi calculada pelo ajuste da curva em três gausseanas utilizando o programa Origin 6.0 e a seguinte relação:

$$\%_{\text{crist}} = \frac{\text{área2} + \text{área3}}{\text{área1} + \text{área2} + \text{área3}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

onde área₁ corresponde ao espalhamento amorfo e as áreas 2 e 3 correspondem aos picos cristalinos a $2\theta = 21,22^\circ$ e $2\theta = 23,63^\circ$, respectivamente.

As amostras novas e envelhecidas foram cortadas na forma de discos com 2 cm de diâmetro, com o auxílio de um vazador.

4.4.2 Teor de gel

As amostras picadas foram pesadas em porções de 0,1g e colocadas em balão de fundo redondo de 100 mL contendo 20 mL de decalina (Vetec P.A.), conectado a um condensador e permaneceram sob refluxo (190°C) durante 6 h. Transcorrido este tempo, o conteúdo do balão foi filtrado e a porção retida no papel de filtro foi pesada após secagem até peso constante (cerca de 16 h) a 70°C . A fração de material reticulado foi calculada a partir das massas final e inicial.

4.4.3 Massa molar média entre pontos de reticulação (\bar{M}_c)

Inchamento a temperatura ambiente

Após a extração como descrito no item anterior, as amostras pesadas foram imersas em 30 mL de decalina Vetec P. A. Foram realizadas pesagens periódicas para verificar se o peso estava constante. Para esse procedimento, as amostras eram retiradas do frasco, secas com papel absorvente e pesadas para calcular a quantidade de solvente absorvida. Os frascos foram agitados a cada 24h e mantidos no escuro por 2 meses a temperatura ambiente. Após este tempo não houve mais alteração de massa.

Inchamento a quente realizado a 190°C

Imediatamente após a extração, as amostras quentes foram rapidamente filtradas para remoção da fração solúvel e o conteúdo do papel de filtro foi pesado em frasco selado. Esta pesagem forneceu a massa inchada. Em seguida as

amostras foram secas até peso constante (ao redor de 16 h) em estufa a 70° C, para obter o valor de massa inicial. A diferença entre as massas inchada e seca foi usada para os cálculos. O \bar{M}_c obtido a partir dos inchamentos tanto a quente como a frio foi calculado a partir da equação de Flory-Rehner (Equação 2, item 5.1).

4.4.4 Densidade

Determinação da densidade foi realizada de acordo com a norma ASTM D792/91⁹⁸, empregando o conceito de empuxo dos corpos em meio líquido, utilizando uma balança analítica SARTORIUS modelo BP210S e acessório específico modelo YDK01. Como meio líquido foi usado isopropanol (P. A. NUCLEAR 99,5%) com densidade de 0,78336 g/cm³ a 22° C.

4.4.5 Ensaio Mecânico de Tração

Foi efetuado no equipamento Instron modelo 4467, com temperatura de 22° C, umidade relativa do ar de 62%, velocidade de 50mm/min. Os resultados foram obtidos a partir de 5 corpos de prova na forma de gravatas para cada amostra com as dimensões segundo a norma NBR 6241/80⁹⁹. Estas gravatas foram confeccionadas cortando as amostras com o auxílio de um molde.

4.4.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os ensaios foram realizados no equipamento da marca NETZSCH modelo DMA 242, com tensão estática de 2350 N/m² e tensão dinâmica de 1750 N/m². As varreduras foram feitas de -150° C a 100° C, com velocidade de 3 K/min, nas freqüências de 1, 2, 5 e 10 Hz. As amostras foram cortadas com o auxílio de um molde e bisturi, fornecendo corpos de prova com aproximadamente 4 cm de comprimento e 3 mm de largura.

4.4.7 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As amostras cortadas em forma de discos de 2 cm de diâmetro foram metalizadas no aparelho marca BAL-TEC modelo SCD 005, recobrando a superfície com ouro por pulverização catódica. A microscopia foi realizada no equipamento PHILIPS modelo XL30, com ampliações entre 50x e 500x e tensão de aceleração de 12 kV e 20 kV, respectivamente.

4.4.8 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se o equipamento BOMEM modelo DA8, com resolução de 2,0 cm^{-1} , apodização Bartlet, 128 acumulações (varreduras) de 5000 a 650 cm^{-1} , e amostras analisadas sob vácuo (pressão < 3,0 torr), detector DTGS (alanina dopada com sulfato de triglicina deuterada em janelas de CsI), divisor de feixe de KBr (brometo de potássio). Os espectros foram obtidos por Reflectância Total Atenuada (ATR) com o auxílio do acessório de ângulo variável de 30° a 60° SPECTRA TECH modelo 300, com ângulo de incidência de 45° e cristal de ZnSe (índice de refração de $n = 2,43$ em 2000 cm^{-1}). As amostras foram cortadas em retângulos com 5 cm de comprimento e 1 cm de largura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CORRELAÇÕES ENTRE MORFOLOGIA E CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS RETICULADAS NOVAS

Em processos de entrecruzamento de cadeias poliméricas por peróxido, a concentração do reticulante, o tempo de cura e a temperatura são as principais variáveis determinantes da extensão da reticulação (teor de gel) e da densidade das ligações cruzadas, ou seja, da morfologia resultante. A extensão da reticulação é determinada pela medida da fração de material não extraído por solvente e expressa o número de cadeias que estão efetivamente interconectadas e o número de pontos de entrecruzamento dessas cadeias. No XLPE industrial o teor de gel está situado entre 60-85%. No trabalho de Celina et. al.¹² foi mostrado que estes níveis de reticulação são alcançados com concentrações em torno de 2% de DCP. Tendo em mente que os subprodutos do DCP são deletérios para o desempenho elétrico do material, nós nos restringimos a concentrações de peróxido entre 0,50 – 1,50% (DCP/ LDPE original, m/m). A determinação da densidade de ligações cruzadas das redes tridimensionais formadas após a reticulação, ou seja, o comprimento médio de segmentos de cadeia entre pontos de interconexão, foi feita por meio do método clássico baseado na teoria de Flory-Rehner¹⁰⁰⁻¹⁰² em condições de inchamento no equilíbrio. A massa molar média de segmentos de cadeia entre pontos de entrecruzamento (\bar{M}_c) foi determinada através da Equação 2. O método tem sido extensivamente aplicado para borrachas vulcanizadas¹⁰³⁻¹⁰⁵ mas para o XLPE poucas referências foram encontradas^{12,106-108}.

$$v = \rho / \bar{M}_c = -[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2] / \rho V_1 (V_r^{1/3} - V_r / 2) \quad \text{Equação 2}$$

onde v é a densidade de ligações cruzadas ou o número efetivo de cadeias ligadas por unidade de volume; ρ é a densidade do polímero, \bar{M}_c é a massa molar média entre pontos de interconexão; V_r é o volume reduzido (volume da amostra inchada / volume da amostra seca); χ é o parâmetro de interação polímero-solvente (parâmetro de Flory-Huggins) e V_1 é o volume molar do solvente. Os valores usados

nos cálculos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros usados nos cálculos de \overline{M}_c a partir de dados de inchamento no equilíbrio.

Parâmetro	Dados
M_{solv}	138,25 g
ρ_{solv}	0,88 g/cm ³
V_1	157,1023 cm ³
R	1,987 cal/K.mol
T	298 K - inchamento a temperature ambiente 463 K – inchamento a quente
χ	0,34 (298 K) - calculado ^a 0,01 (463 K) ²⁰
ρ	0,927 g/cm ³ (298 K) – medido experimentalmente 0,7536 g/cm ³ (463 K ¹⁰⁸)

^a $\chi = \chi_x + \chi_h = \chi_x + \left(V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \right)$, onde $\chi_x = 0,3-0,5 \approx 0,34$, termo entrópico do parâmetro de interação polímero-solvente, χ_h = termo entálpico do parâmetro de interação polímero-solvente, $\delta_1 = 8,8$ (kcal/cm³)^{1/2} (parâmetro de solubilidade do solvente), $\delta_2 = 8,79$ (kcal/cm³)^{1/2} (parâmetro de solubilidade do polímero).

5.1.1 Teor de gel

As Figuras 4 (A) a (D) descrevem a variação do teor de gel em função da temperatura de reticulação, para as concentrações de agente reticulante de 0,50; 1,00 ;1,25 e 1,50% (m/m). O tempo de residência na prensa foi de 5, 10, 15 e 20 minutos para os dados das Figuras 4(A) a (D), respectivamente. A principal informação que pode ser tirada destes resultados refere-se aos valores máximos de reticulação alcançados para todos os tempos e temperaturas empregados: 59%, 75%, 79% e 84% para as concentrações de DCP de 0,50%, 1,00%, 1,25% e 1,50%, respectivamente. Acima de 10 minutos e 160° C todas as amostras alcançaram valores de teor de gel em torno do máximo possível nas condições de processamento. Nessas condições, aumentos no tempo, temperatura ou mesmo concentração de peróxido não resultam em maiores densidades de ligações cruzadas ou no aumento do teor de gel. Nos primeiros 10 minutos de reticulação a 160° C um platô é alcançado para todas as concentrações de reticulante, não sendo necessário maiores tempos de residência na prensa. Em conclusão, qualquer

variação nos parâmetros de processamento só fazem sentido em condições abaixo de 160° C/10 min.

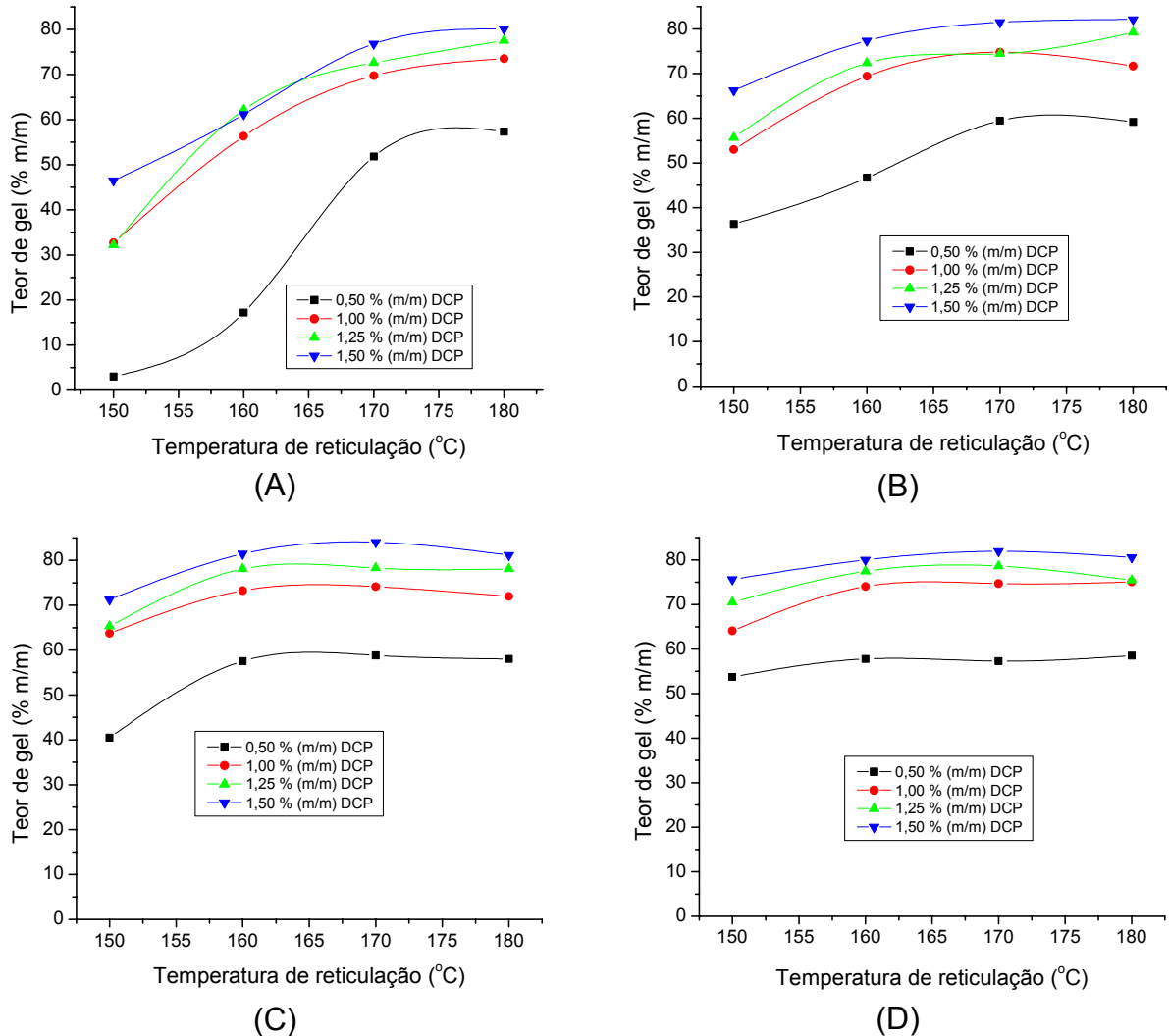


Figura 4: Variação do teor de gel com a temperatura para várias concentrações de agente reticulante (DCP): (A) 5 minutos de reação, (B) 10 minutos de reação, (C) 15 minutos de reação e (D) 20 minutos de reação.

Estes resultados são melhor visualizados nos gráficos 3D das Figuras 5 (A) a (D), onde o tempo, a temperatura e o teor de gel são variados simultaneamente. Verifica-se uma tendência à estabilização do teor de gel a partir de 10 min/160° C, para todas as concentrações de peróxido. Visto que o tempo de meia vida do DCP é de 14 min a 150° C¹⁰⁹, provavelmente o aumento de viscosidade do meio reacional foi o fator determinante para a ocorrência de um patamar para os diferentes conteúdos de DCP. Conclui-se com os resultados obtidos que para a obtenção de XLPE nos níveis comerciais (60 a 85% de teor de gel) é necessária uma concentração de DCP acima 1,0%.

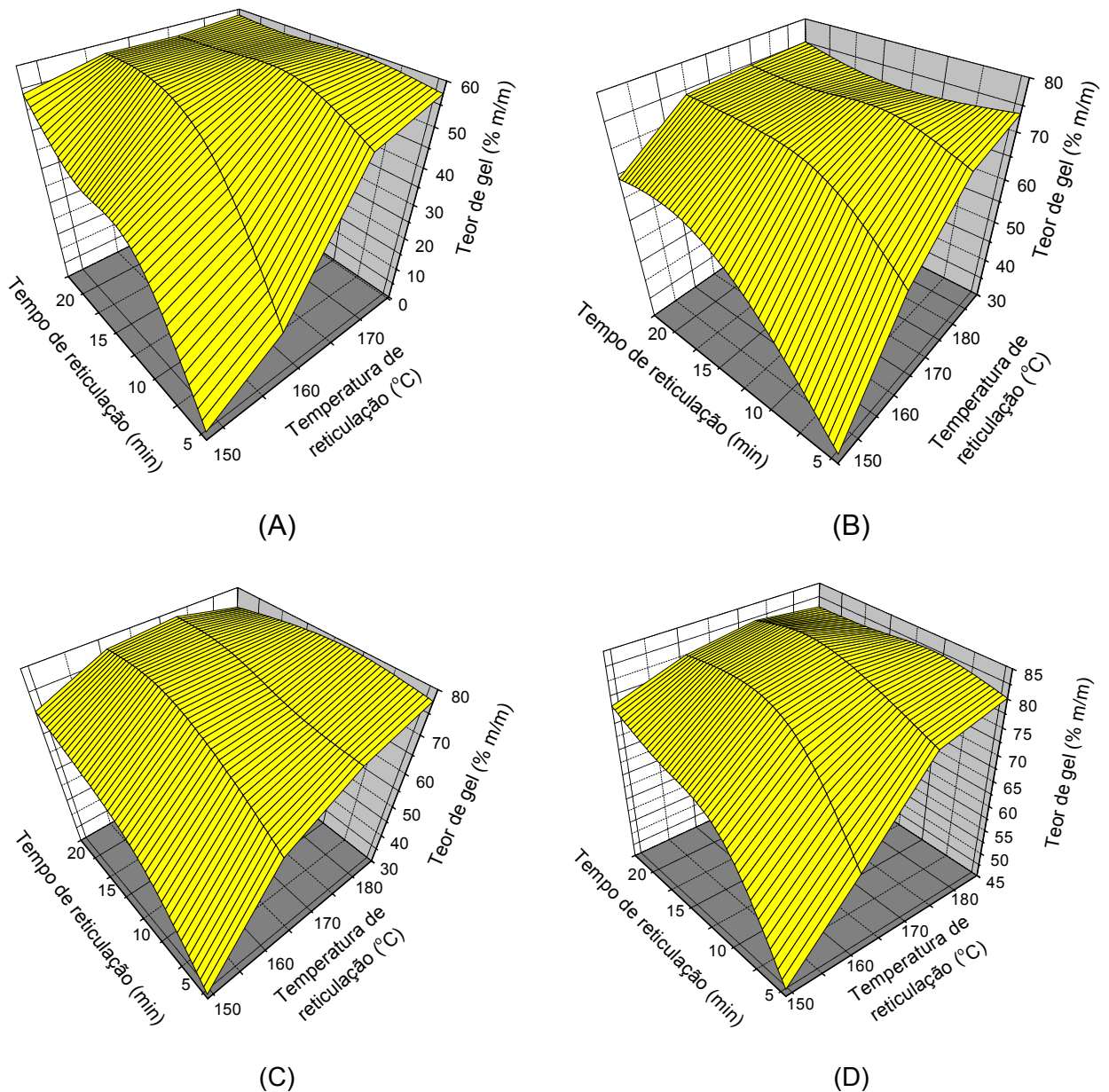


Figura 5: Correlações entre tempo, temperatura e teor de gel: (A) 0,50 % de DCP, (B) 1,00 % de DCP, (C) 1,25 % de DCP e (D) 1,50 % de DCP.

5.1.2 Massa molar média entre pontos de reticulação \bar{M}_c

Ensaio de inchamento a 190° C

As Figuras 6 (A) a (D) descrevem a variação da massa molar média entre pontos de interconexão com a concentração do agente reticulante, para os tempos de residência na prensa de 5, 10, 15 e 20 minutos.

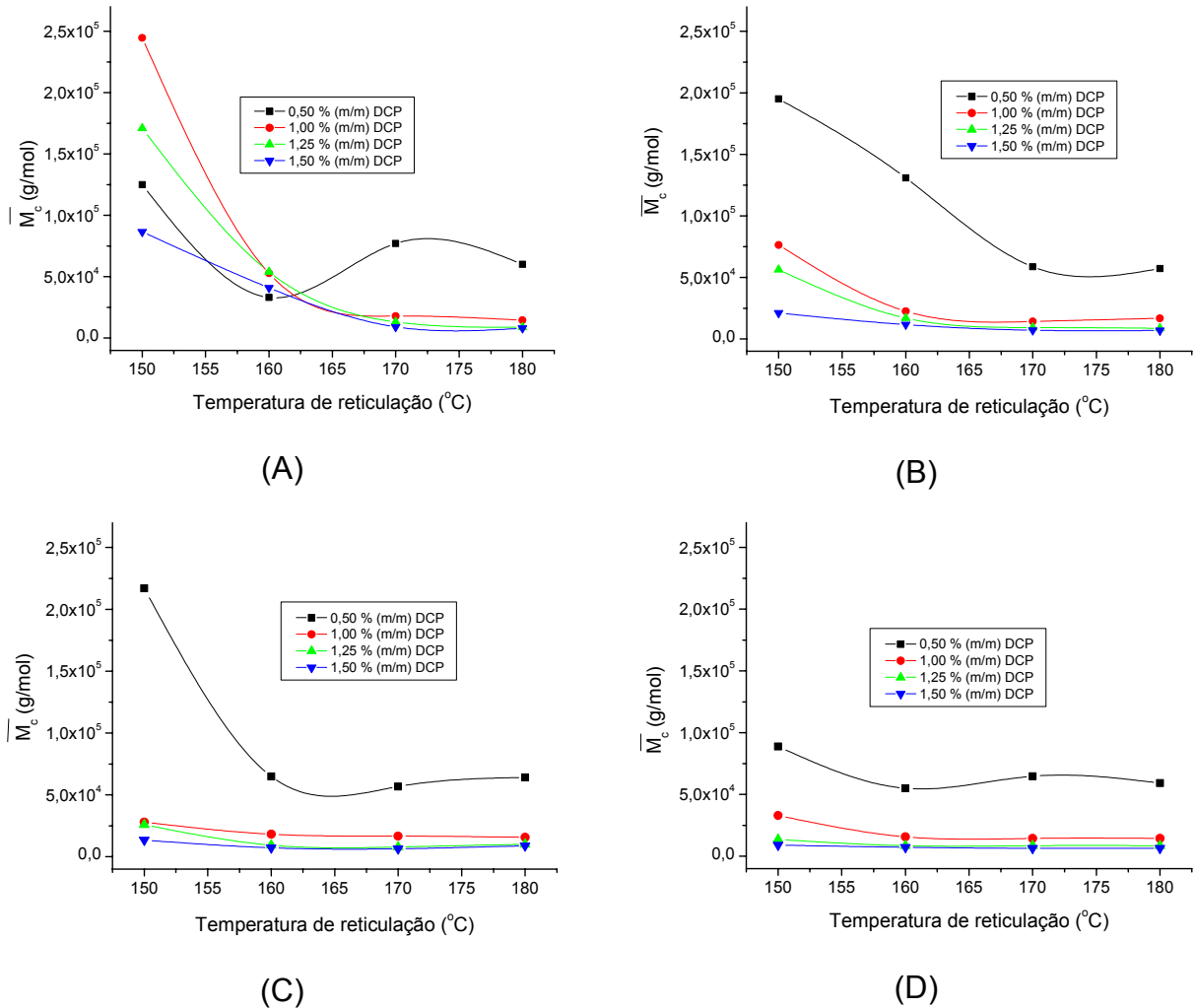


Figura 6: Variação de \bar{M}_c com a temperatura: (A) 5 minutos de reação, (B) 10 minutos de reação, (C) 15 minutos de reação e (D) 20 minutos de reação.

Os altos valores de \bar{M}_c inicialmente observados se devem ao acoplamento de vinilidenos de cadeias vizinhas, que são sítios mais reativos do que carbonos terciários¹⁰⁷, fato que foi comprovado pela diminuição significativa da banda de FTIR em 888 cm^{-1} (ver item 5.2.5). Como discutido anteriormente para o teor de gel, pode-se resumir os principais resultados da seguinte forma: os valores máximos de \bar{M}_c obtidos foram: 57.000, 14.000, 8.000 e 6.400 g/mol para as concentrações de DCP de 0,50, 1,00; 1,25 e 1,50% respectivamente. A maior parte do processo de reticulação ocorre nos primeiros 5 minutos de reação. O decréscimo de \bar{M}_c neste intervalo depende da temperatura. Por exemplo: a 150°C , este valor cai de 240.000 para 76.000 g/mol, para amostras contendo 1,00 % de DCP. Para temperaturas maiores a queda não é tão drástica, por exemplo, de 53.000 para 22.600 g/mol a

160° C com a mesma concentração de peróxido. Isto é devido ao grande número de radicais livres formados a altas temperaturas, levando a um menor \overline{M}_c . Analogamente ao comportamento no teor de gel, um platô é alcançado após 10 minutos de reação a temperatura de 160° C, mesmo com grandes concentrações do agente reticulante

Os resultados parecem indicar que teor de gel e \overline{M}_c estão diretamente relacionados, não existindo a possibilidade de um mesmo teor de gel estar associado a diferentes valores de \overline{M}_c .

Na Figura 7 é apresentada a correlação entre estes dois parâmetros, com valores médios máximos para teor de gel e mínimos para \overline{M}_c , conforme a quantidade de peróxido incorporada para a reticulação.

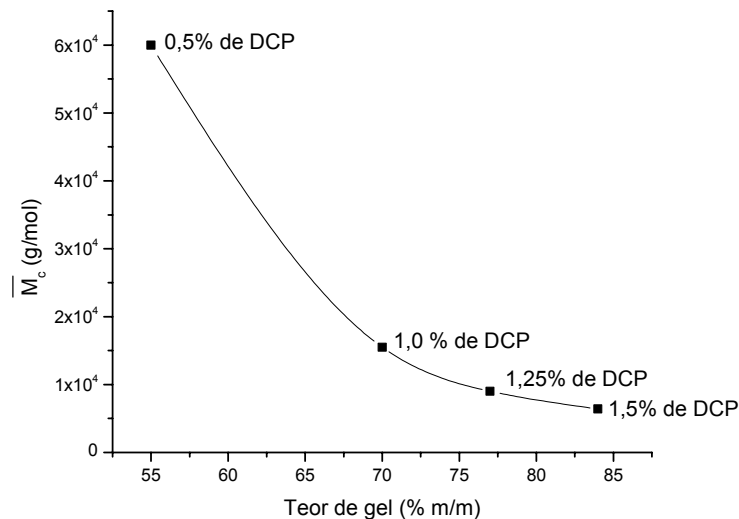


Figura 7: Correlação entre teor de gel máximo e \overline{M}_c 's mínimos.

O efeito de estabilização dos valores de massa molar a partir de 10 minutos e 160° C é claramente evidenciado nos gráficos 3D das Figuras 8 (A) a (D), onde são colocados em gráficos \overline{M}_c , temperatura e tempo de reticulação.

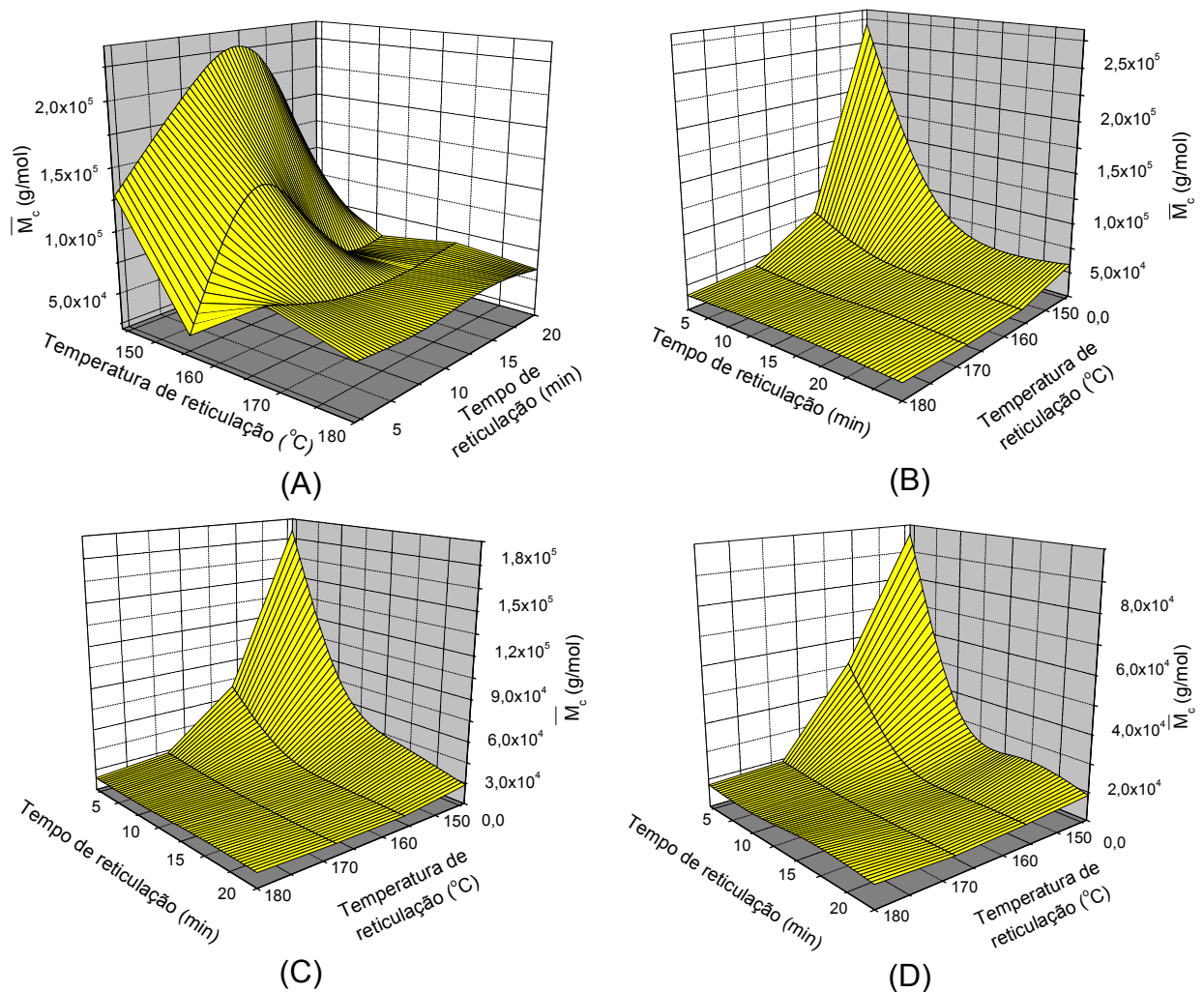
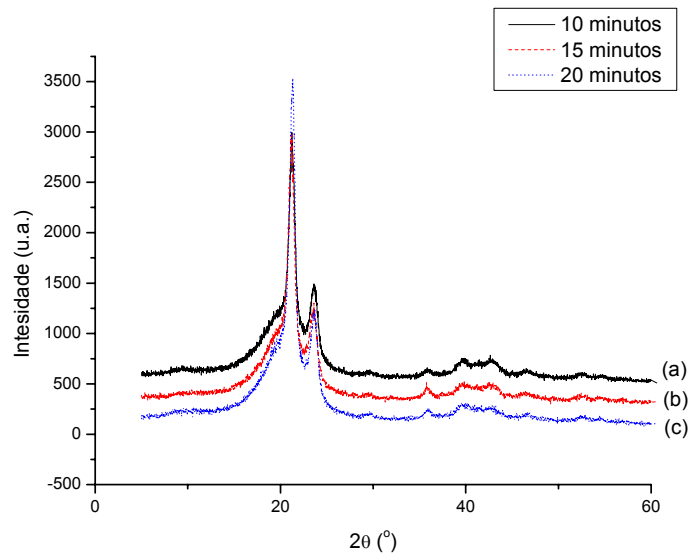


Figura 8: Correlações entre tempo, temperatura e \overline{M}_c : (A) 0,50 % de DCP, (B) 1,00 % de DCP, (C) 1,25 % de DCP e (D) 1,50 % de DCP.

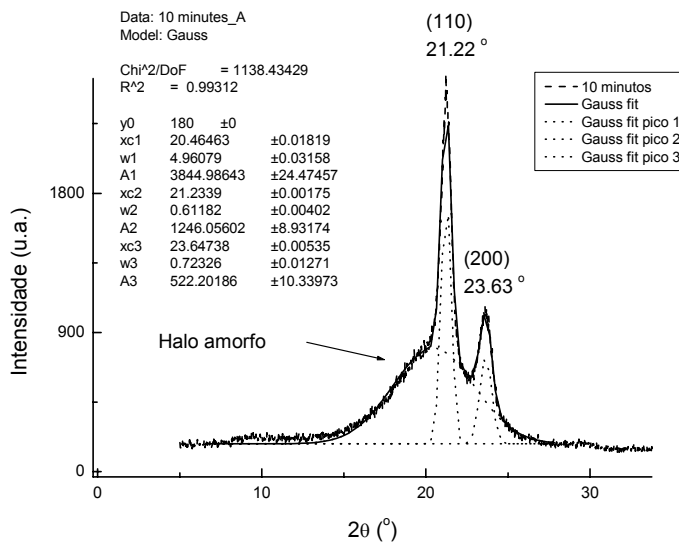
Ensaio de inchamento a temperatura ambiente

Os resultados obtidos através dos testes de inchamento a temperatura ambiente, representam o comportamento da fase amorfa somente, pois o solvente não consegue penetrar a frio nas regiões cristalinas. As amostras reticuladas tiveram a porção solúvel extraída e a distinção entre fases amorfa e cristalina foi estabelecida usando os dados de difratometria de raios-X, com o objetivo de considerar apenas a massa amorfa nos cálculos de \overline{M}_c . É importante mencionar que a fase totalmente reticulada apresenta uma cristalinidade de cerca de 32%, mostrando que o processo de reticulação permite a cristalização, verificando-se um nível de cristalinidade inferior em comparação com o LDPE original (44%). Os

difratogramas correspondentes são mostrados na Figura 9.



(A)



(B)

Figura 9: Difratogramas de raios-X para XLPE completamente reticulado (amostras extraídas). Condições de cura: 10 min (a), 15 min (b) e 20 min (c) - DCP 0,50%, 150° C (A), e ajuste de curva por gausseanas para os picos cristalinos e espalhamento amorfo (B).

Os valores de \bar{M}_c obtidos nos testes de inchamento conduzidos a temperatura ambiente foram muito mais baixos do que os realizados a quente. Tipicamente o valor médio de \bar{M}_c 's foi de 190 g/mol, para as amostras reticuladas com 1,0% de DCP durante 5 minutos. Os resultados levantaram a seguinte questão: se os cristalitos não podem acomodar os pontos de reticulação, como os dois

processos simultâneos e aparentemente independentes (reticulação e cristalização) interferem um no outro? Uma hipótese é que antes da reticulação a amostra esteja completamente fundida, amorfa e homogênea ($T_m = 116^\circ \text{C}$) e que após a decomposição do peróxido (150°C por exemplo), a interligação entre as cadeias ocorreria de forma homogênea e a cristalização subsequente se daria de forma tal que os pontos de reticulação ficariam fora dos cristalitos. Nestas condições, o \bar{M}_c deveria ser o mesmo tanto nas medidas a temperatura ambiente quanto a quente. Uma segunda hipótese é que mesmo no estado fundido, devido à grande viscosidade da massa, algumas regiões manteriam no fundido certo grau de ordenamento presente no LDPE original, e estes sítios ordenados atuariam como agentes nucleantes para uma cristalização heterogênea. Estas regiões não estariam acessíveis aos radicais livres. Além disso, a viscosidade começa a aumentar drasticamente com a reticulação antes que a quantidade máxima de radicais seja gerada a 150°C , tornando difícil uma homogeneidade no estado fundido.

A situação resultante nesta segunda hipótese é a existência de duas faixas de valores de \bar{M}_c de retículos: longos segmentos de cadeias lineares que participam dos cristalitos e segmentos curtos confinados na fase amorfa. Este modelo justificaria as diferenças encontradas para o \bar{M}_c determinado a temperatura ambiente e no estado fundido e uma cristalinidade de 32% numa fase totalmente reticulada, constituída por fase amorfa e cristalina totalmente interconectada. Neste contexto o modelo de cristalização lamelar proposto por Flory parece mais próximo da realidade do que o modelo de cadeia dobrada, como discutido no trabalho Hendra et. al.¹⁰⁷. O modelo de Flory propõe que o polímero fundido, composto de espécies enoveladas aleatoriamente, na solidificação formam lamelas por um processo que envolve o mínimo movimento de cadeias durante o processo de cristalização (Figura 10 A).

No modelo de cadeia dobrada é considerado que durante a cristalização, considerável mobilidade existe dentro do polímero fundido. Esta mobilidade permite que as cadeias envolvidas no processo de cristalização se dobrem em períodos regulares e se adicionem sucessivamente umas sobre as outras formando lamelas. No polietileno a dobra de cadeia requer cinco átomos de carbono, isto é, a cada cinco seqüências metilênicas a cadeia reverte sua direção. No estado fundido as

lamelas se ramificam em todas as direções, resultando em um crescimento esférico, formando os esferulitos¹¹⁰. O material não cristalizável fica segregado entre as fitas lamelares. A estrutura resultante está representada na Figura 10 B. Cálculos teóricos de dinâmica e cinética de cristalização e também previsões de modelo estrutural favorecem o modelo de cadeia dobrada¹⁰⁷. Ambos os modelos foram desenvolvidos para moléculas lineares e ramificadas, mas não consideram a reticulação.

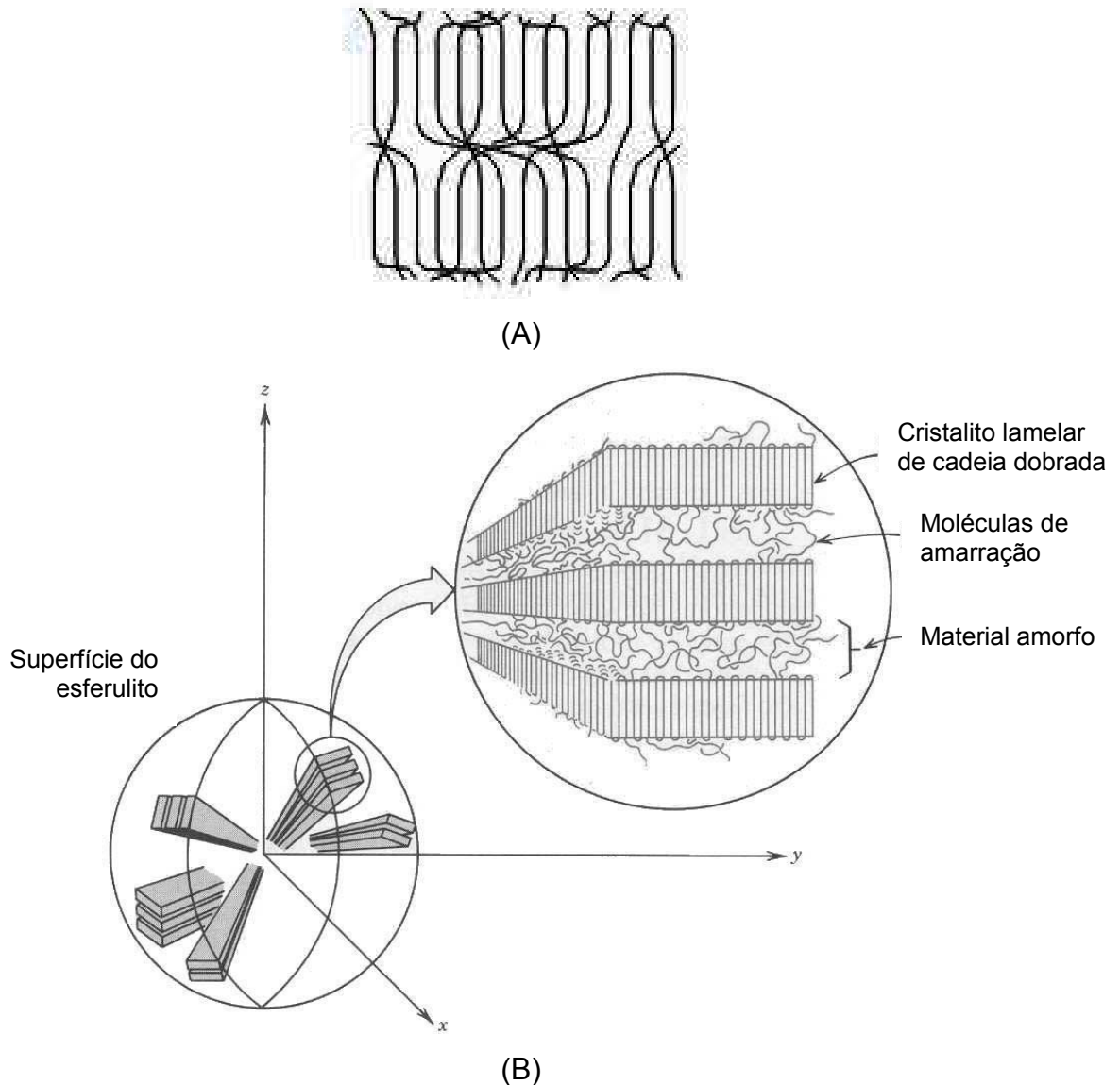


Figura 10: Modelos de cristalização para o polietileno: (A) estrutura lamelar de Flory e (B) cadeia dobrada.

Complementando as idéias discutidas, os resultados obtidos levam a uma proposta de um esquema morfológico para o XLPE: regiões cristalinas esferulíticas interconectadas via cadeias lineares ou cadeias de amarração ligadas e embebidas numa matriz amorfa reticulada. A Figura 11 ilustra esta idéia.

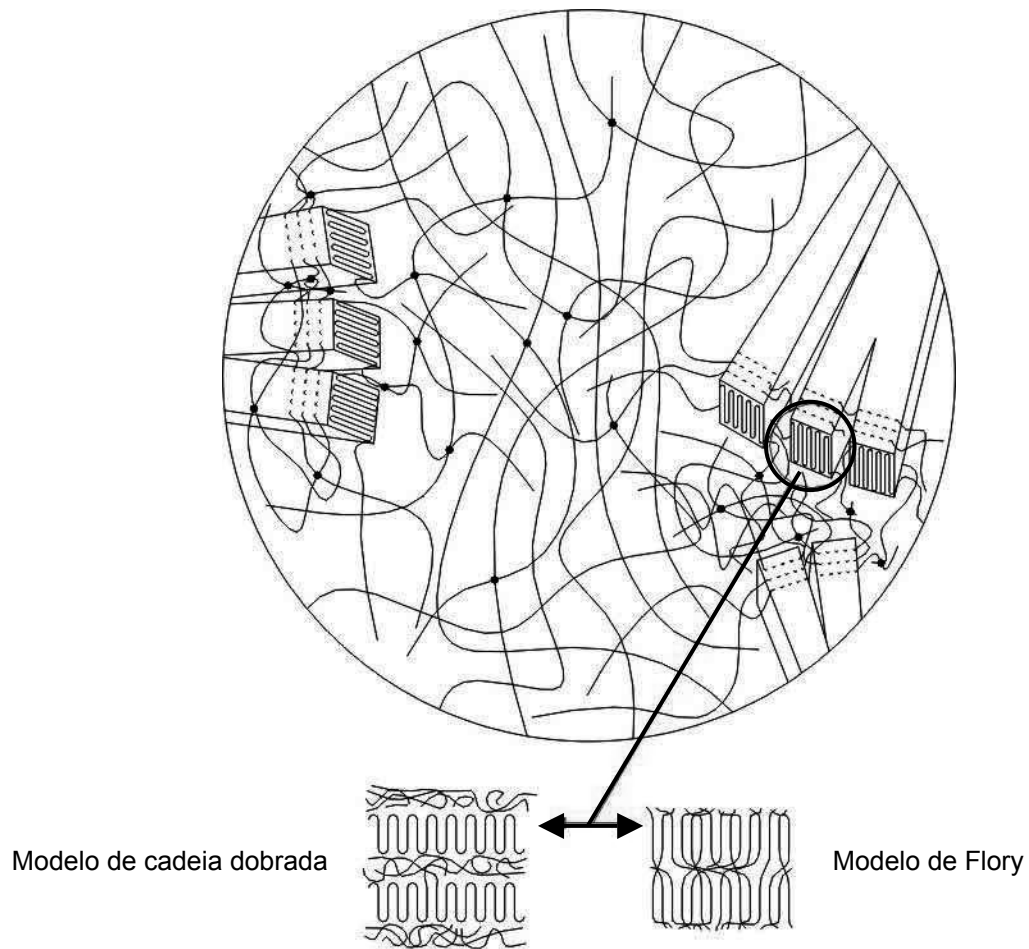


Figura 11: Representação esquemática do modelo morfológico proposto para o XLPE, incorporando elementos dos modelos de Flory e da cadeia dobrada.

5.2 EFEITOS DO ENVELHECIMENTO ACELERADO SOBRE A ESTRUTURA E MORFOLOGIA DE AMOSTRAS DE XLPE

WOM

Estes ensaios foram realizados imitando a luz solar da Flórida às 12:00h, com ciclos de 102 minutos de luz incidindo a 90° com temperatura de 63°C e umidade relativa de 60%; e 18 minutos de luz e spray de água deionizada (simulação de chuva) com temperatura de 50°C e umidade de 80%. Os envelhecimentos foram realizados nos tempos de 200, 400, 800 e 1600 horas.

QUV

Estes ensaios foram realizados com ciclos de 8 horas com radiação UV (irradiância máxima em 313 nm) a 60°C e 4 horas de spray de água deionizada a 50°C, incidência a 90°. As amostras foram expostas durante 100, 200, 400, e 800 horas

5.2.1 Difratometria de raios-X (XRD)

Os difratogramas mostraram sempre o mesmo padrão, tanto para as amostras envelhecidas quanto para as novas, como pode ser visto na Figura 12. Dois picos de cristalinidade foram observados em 21,36° ± 0,03 referente ao plano (110) e em 23,68° ± 0,06 referente ao plano (200). Ainda se encontrou um pico alargado referente ao espalhamento amorfo com um máximo em torno de 20,60° ± 0,09. Tomando-se as áreas desses picos obtidas por ajuste através de gausseanas (Figura 13), utilizando o programa Origin 6.0, foi calculada a porcentagem de cristalinidade das amostras^{4,11}, utilizando a equação (1).

$$\%_{\text{crist}} = \frac{\text{área2} + \text{área3}}{\text{área1} + \text{área2} + \text{área3}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

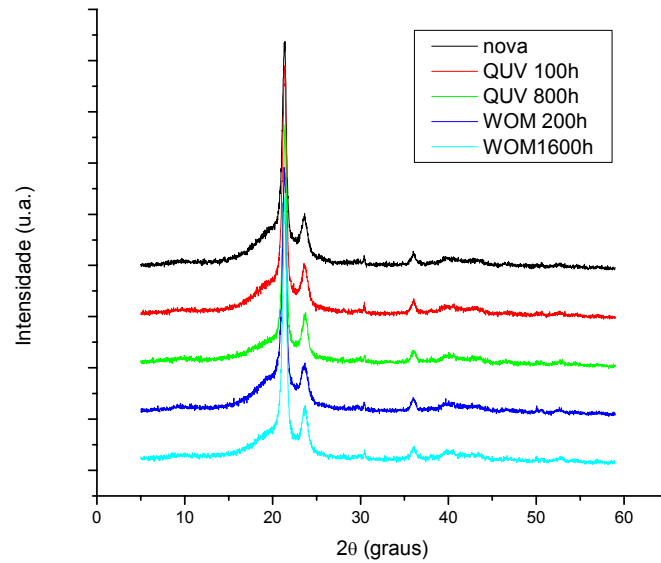


Figura 12: Difratogramas da amostras de XLPE com 84% de teor de gel.

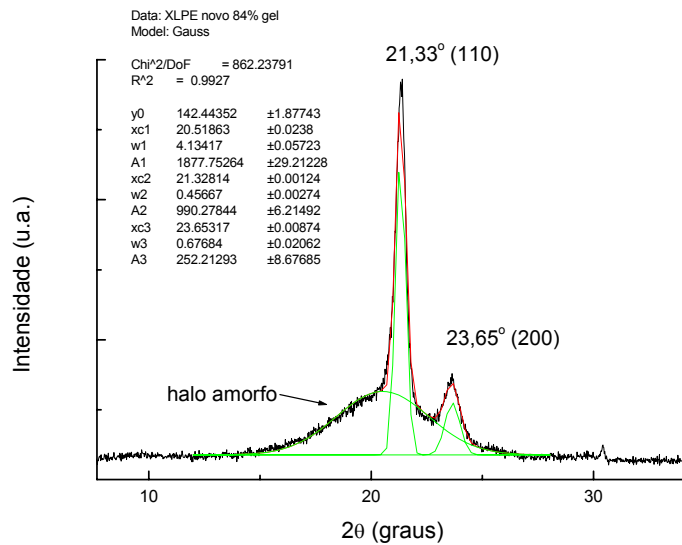


Figura 13: Difratograma da amostra de XLPE com 84% de teor de gel, mostrando o ajuste dos picos de cristalinidade e espalhamento amorfo obtido por meio de gausseanas (curvas verdes).

As Figuras 14 (A) e (B) apresentam a variação de cristalinidade com o tempo de envelhecimento, para ambas as câmaras (WOM e QUV) e diferentes teores de reticulação. Nas amostras originais a porcentagem de cristalinidade diminui com o aumento do teor de gel. No entanto, o processo de envelhecimento provoca aumento de cristalinidade com o tempo de exposição. As amostras expostas na câmara de Ultravioleta ficaram aparentemente mais cristalinas em

comparação com as envelhecidas em câmara WOM em torno de 2 a 4 pontos percentuais, porém esta variação pode estar dentro do erro experimental e não representar valores significativos.

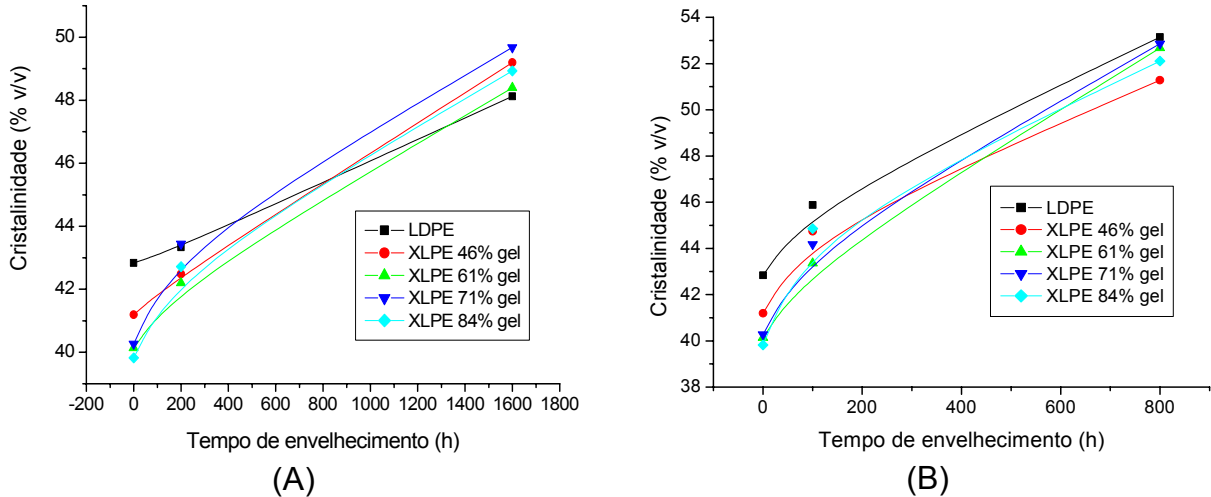


Figura 14: Variação de cristalinidade com o tempo de envelhecimento: (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.

A tendência global das amostras frente aos dois tipos de envelhecimento é melhor visualizada nas figuras tridimensionais mostradas a seguir. Nelas é possível observar ao mesmo tempo a variação de cristalinidade com o envelhecimento e com o teor de reticulação.

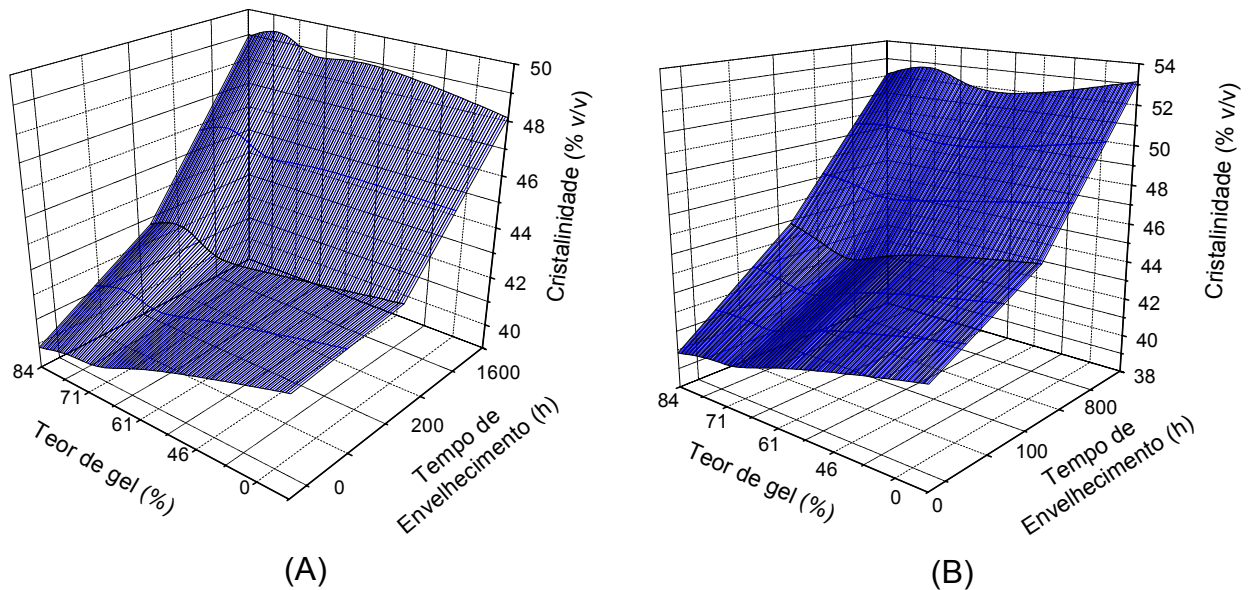


Figura 15: Superfície resultante da variação da cristalinidade com o tempo de envelhecimento de amostras envelhecidas: (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.

A cisão das cadeias de alta massa molar gera cadeias menores que possuem maior mobilidade, favorecendo a ocorrência de cristalização secundária^{49,51,111-113}. Os grupos polares introduzidos pela oxidação, podem também interagir através de forças intermoleculares do tipo dipolo-dipolo ou ligações de hidrogênio, contribuindo para a ocorrência deste tipo de cristalização. Isto pode ser comprovado por calorimetria diferencial de varredura, onde são observados ombros e um alargamento no pico de fusão do polietileno, como demonstrado no trabalho de Gulmine et al¹¹⁴, corroborando a hipótese que nestes materiais envelhecidos coexistem vários tipos de cristais de ordens diferentes, que fundem em temperaturas distintas.

5.2.2 Ensaio mecânico de tração

Nas Figuras 16 e 17 estão representadas as curvas de tensão nominal versus deformação para as amostras com diferentes níveis de reticulação e envelhecimento. Embora velocidades mais lentas de medida não sejam apropriadas, pois a componente visco do comportamento viscoelástico dos polímeros seja acentuada, a velocidade de ensaio utilizada neste trabalho foi de 50mm/s devido ao caráter quebradiço das amostras expostas por períodos mais longos ao envelhecimento. A tensão nominal é definida como sendo a razão entre a carga aplicada e a área inicial do corpo de prova¹¹⁵. Observa-se que nas amostras novas (Figura 16 A) e pouco envelhecidas (Figura 16 B e C) (100 h em QUV e 200h em WOM) as curvas apresentam uma forma de fratura que pode ser classificada como do tipo escoamento a frio¹¹⁶. Nestas curvas destaca-se uma região que vai do ponto O até Y onde ocorre uma extensão elástica uniforme da amostra, com aumento da tensão aplicada. A tensão em Y é a tensão de escoamento e na região compreendida entre Y e D ocorre uma queda da tensão com baixa deformação da amostra. No ponto D tem-se a tensão de escoamento nominal, onde se inicia a formação de pescoço no corpo de prova e a carga passa por um mínimo, mantendo-se temporariamente constante. Em seguida inicia-se uma nova região que vai de D até B, onde o corpo de prova continua escoando e rompe no ponto B. O aumento da tensão antes da ruptura é atribuído a um reforço proveniente da ordenação e

cristalização induzidas pelo estiramento.

Quando os corpos de prova deformam por escoamento a frio, a porção da curva de tensão-deformação onde está ocorrendo este escoamento não representa diretamente o comportamento geral do material, mas somente o comportamento em particular da amostra testada, pois a deformação não é uniforme¹¹⁶. Por isso foram utilizados vários corpos de prova de cada amostra para minimizar a influência de imperfeições que porventura poderiam estar presentes nas amostras, ainda utilizando-se o mesmo padrão para a confecção das gravatas. Morfologicamente o que ocorre na amostra, quando esta sofre o escoamento a frio, formando um pescoço, é um aumento de cristalinidade por orientação das cadeias poliméricas, destruição e reconstrução de formas cristalinas, e possivelmente mudança destas formas em outras de modo a responder à solicitação externa. Este processo ocorre enquanto existe mobilidade, possibilitando o escoamento da amostra. Com o aumento gradativo da tensão aplicada, o endurecimento aumenta até que se atinja uma determinada condição de cristalinidade que leve as moléculas a um nível de mobilidade muito reduzido, com valores de carga correspondentemente elevados. Nesta situação, as tensões se concentram em defeitos, vazios e outras imperfeições, levando à ruptura do material nesses pontos¹¹⁵.

Nos materiais muito envelhecidos (800h em QUV e 1600 h em WOM), observa-se que o comportamento da curva tensão-deformação não é mais do tipo escoamento a frio mas passa agora ao tipo ruptura com formação de pescoço, com um perfil frágil. Este comportamento é melhor visualizado nas curvas da Figura 16 (D) e (E), e é atribuído ao aumento de cristalinidade confirmado pelos dados de XRD (item 5.2.1). Este aumento faz com que os corpos de prova não tenham a mobilidade necessária para o escoamento das cadeias poliméricas. Além disso, a alta cristalinidade provoca o surgimento de trincas, como visto por SEM (item 5.2.4), e estas fragilizam o material, promovendo sua ruptura mais precocemente. Dessa forma, não ocorre o escoamento a frio e o material se deforma muito pouco, logo rompendo, pois sua tensão de escoamento é maior que a tensão de ruptura¹¹⁵.

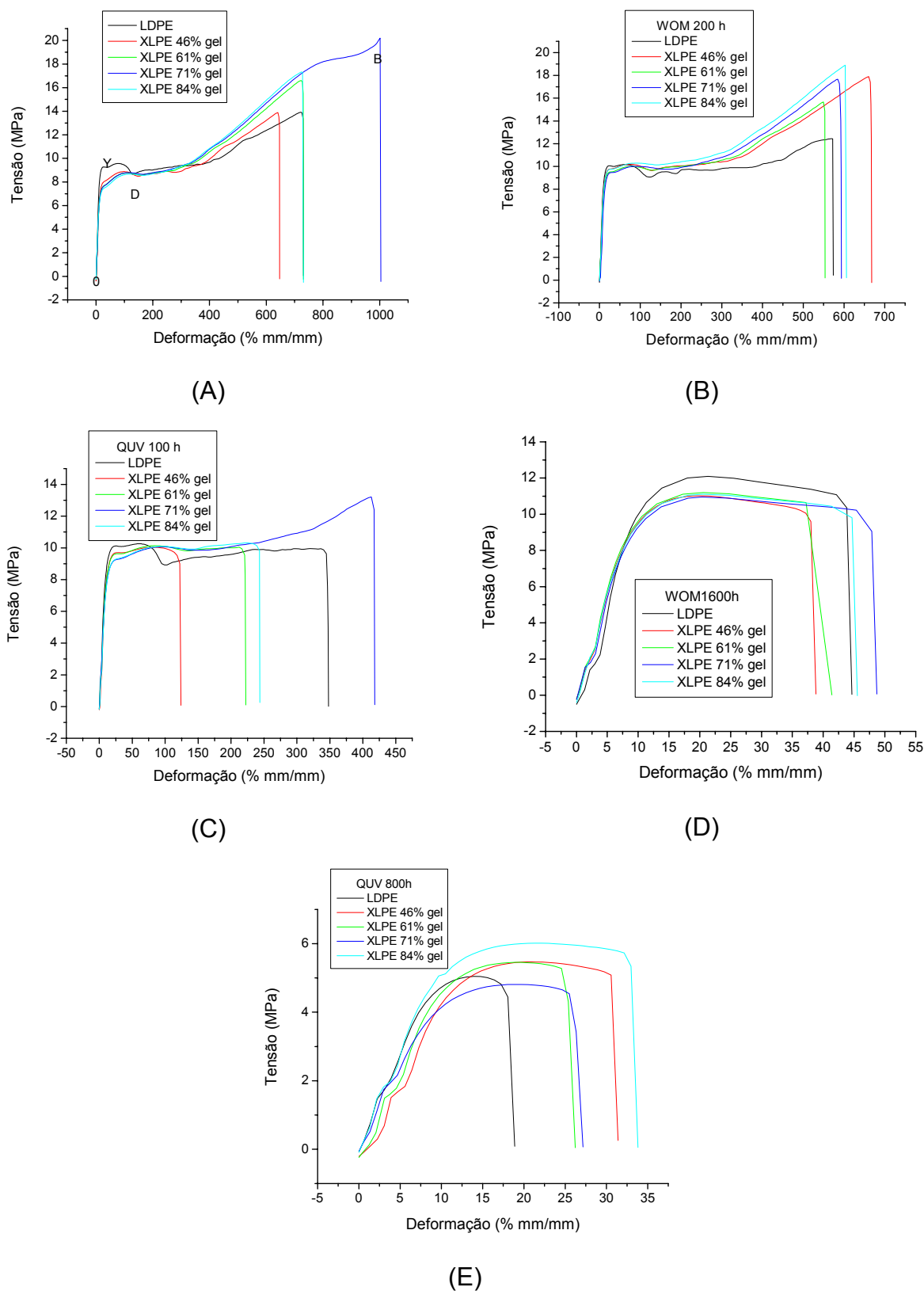
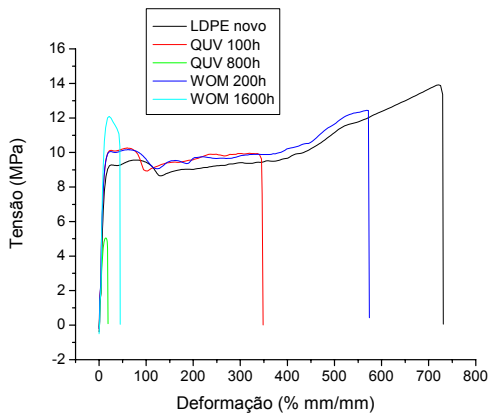
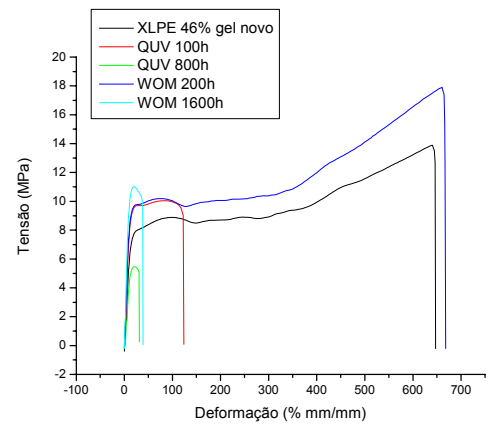


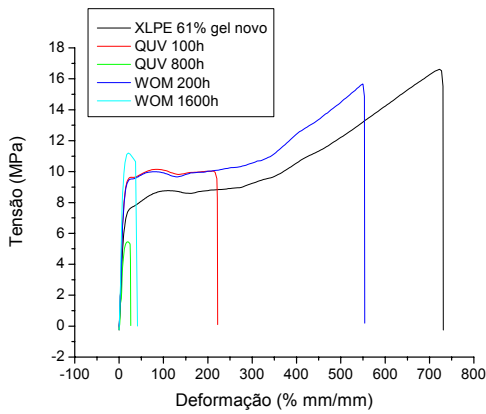
Figura 16: Variação da tensão com a deformação, comparando diferentes amostras submetidas ao mesmo tempo de envelhecimento – (A) amostras novas, (B) WOM 200h, (C) QUV 100 h, (D) WOM 1600 h e (E) QUV 800 h.



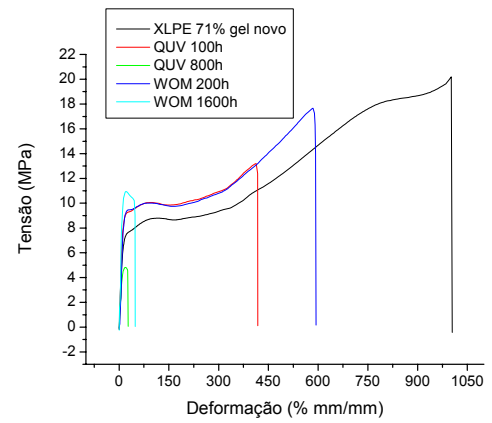
(A)



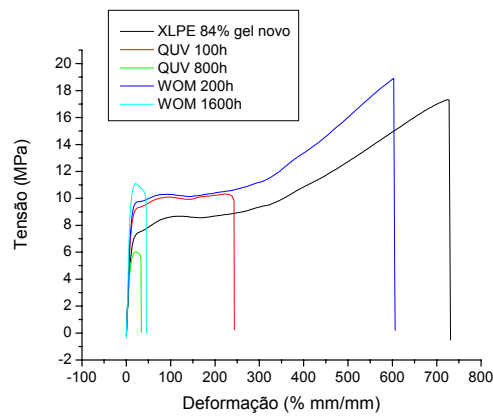
(B)



(C)



(D)

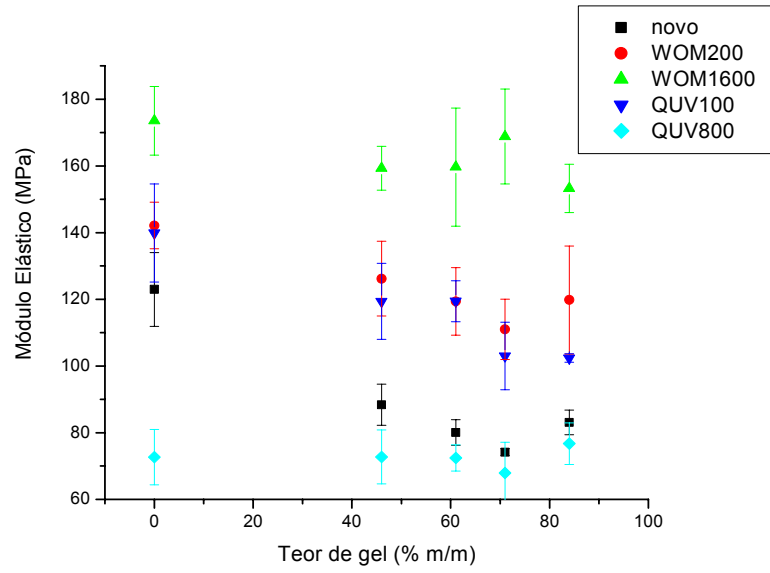


(E)

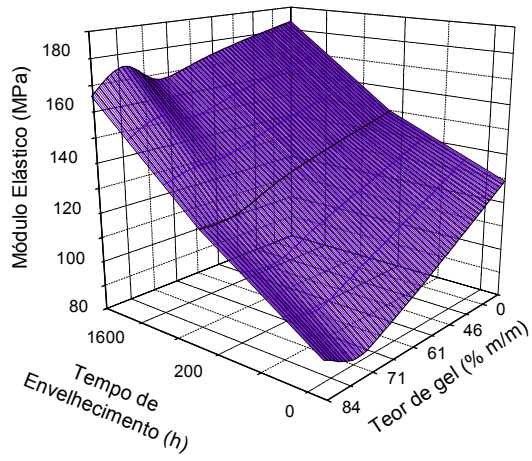
Figura 17: Variação da tensão com a deformação, comparando diferentes tempos de envelhecimento para uma mesma amostra – (A) LDPE, (B) XLPE 46 % de gel, (C) XLPE 61 % de gel, (D) XLPE 71 % de gel e (E) XLPE 84 % de gel.

A análise da Figura 18 mostra que o módulo elástico tende a aumentar com o tempo de envelhecimento (com exceção das amostras expostas em QUV por 800h) e diminuir com o aumento de reticulação nas amostras novas. O aumento do módulo com o envelhecimento pode ser explicado pelo aumento da cristalinidade desses materiais. Materiais mais cristalinos são mais frágeis, duros, deformam menos e necessitam de maior energia para que ocorra alguma deformação. Este aumento de cristalinidade ocorreu provavelmente devido à cisão de cadeias provocada pela degradação, diminuindo a massa molar, proporcionando maior mobilidade para que ocorresse aumento de cristalinidade de 10 a 15 pontos percentuais^{116,117}. Nas amostras novas o resultado esperado seria um aumento do módulo com o aumento de teor de gel, devido à menor mobilidade que os pontos de interconexão provocam. Porém os dados obtidos pelo ensaio de tração mostraram justamente o contrário: a diminuição do módulo com o aumento de reticulação. A explicação plausível para este comportamento seria que o aumento do teor de gel levou a uma diminuição de cristalinidade segundo os dados de difratometria de raios-X. Com menor cristalinidade as cadeias podem exibir maior mobilidade, flexibilidade e ductilidade, o que seria refletido em módulo elástico mais baixo nos ensaios mecânicos. As amostras envelhecidas em QUV 800h foram uma exceção de comportamento pois se apresentaram tão trincadas, que já não ofereciam resistência à tração rompendo facilmente e com valor mais baixo de módulo elástico.

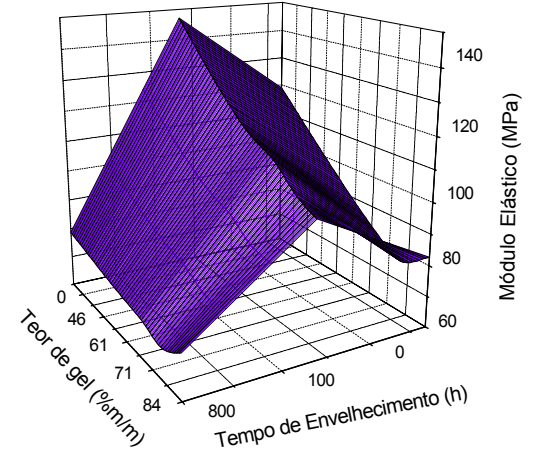
Pelos mesmos motivos explicados anteriormente também a tensão de escoamento tem uma suave diminuição com o aumento do teor de gel e um aumento mais acentuado com o envelhecimento, como pode ser visto na Figura 19.



(A)

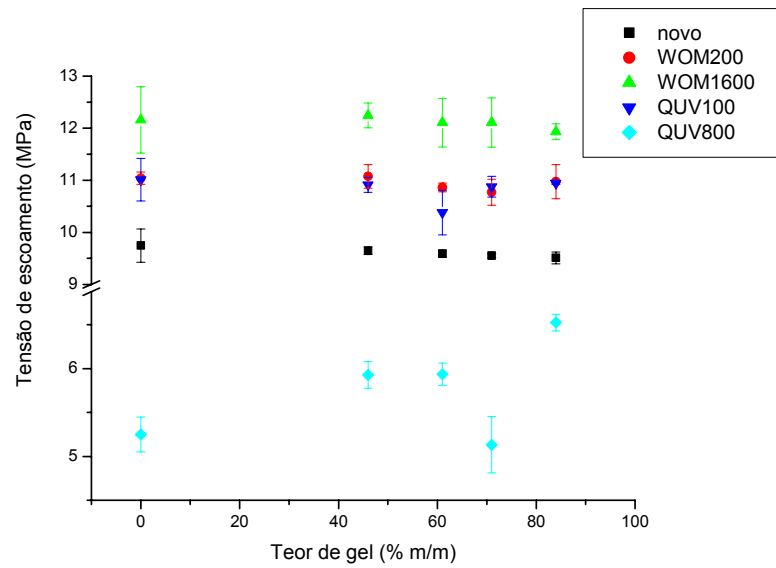


(B)

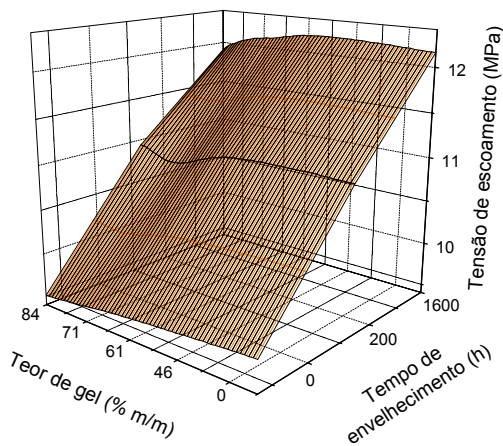


(C)

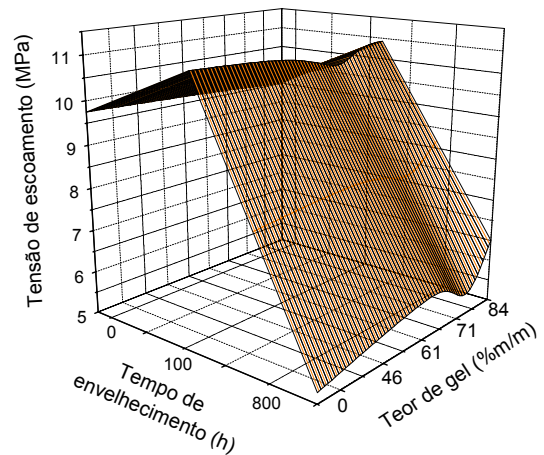
Figura 18: Variação do módulo elástico com o envelhecimento e teor de reticulação – (A) gráfico bidimensional (B) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em WOM e (C) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em QUV.



(A)



(B)



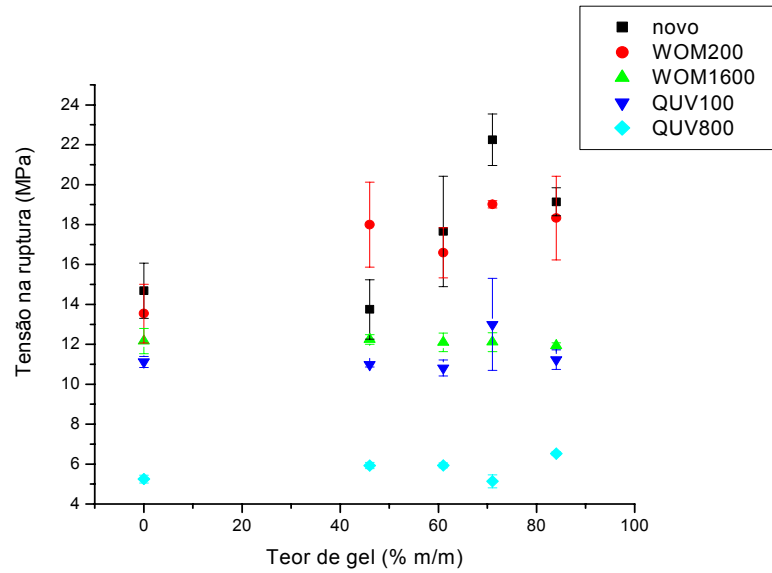
(C)

Figura 19: Variação da tensão de escoamento com o envelhecimento e teor de reticulação – (A) gráfico bidimensional (B) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em WOM e (C) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em QUV.

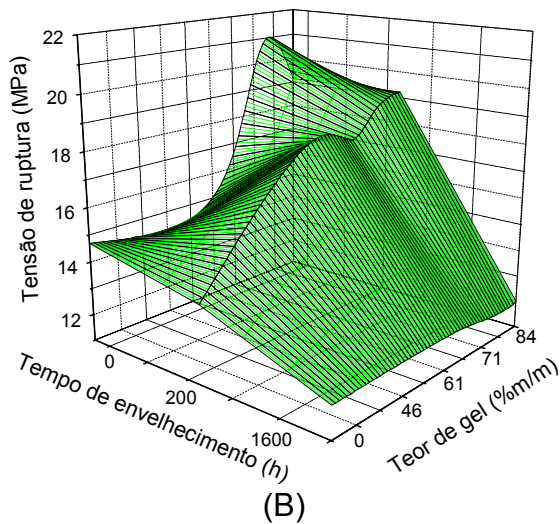
A Figura 20 mostra que aumentos no teor de gel e menores tempos de envelhecimento acarretam aumentos na tensão de ruptura. Este fato pode estar correlacionado com o aumento do conteúdo amorfo devido ao aumento da reticulação, comprovado por XRD. Essas regiões amorfas podem se desenovelar, deslizar e orientar-se, cristalizando e aumentando a resistência do material, aumentando portanto sua tensão na ruptura.

Com o envelhecimento tanto a tensão (Figura 20) quanto o alongamento (Figura 21) na ruptura caíram com o aumento do tempo de exposição pois o material

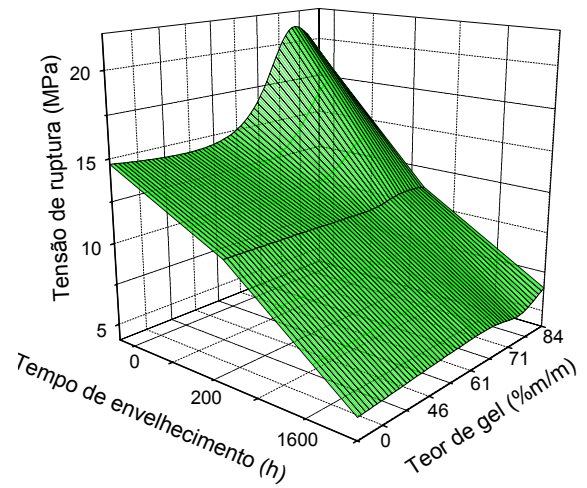
sofreu cristalização, reticulação (nas amostras originalmente menos reticuladas) tornando-se menos apto a deformar, concentrando tensões em regiões de imperfeições, vazios e trincas, rompendo rapidamente.



(A)

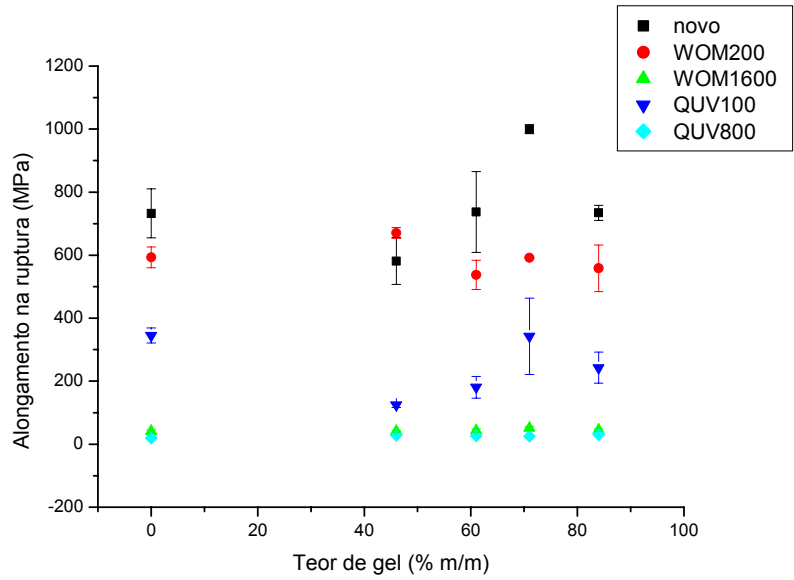


(B)

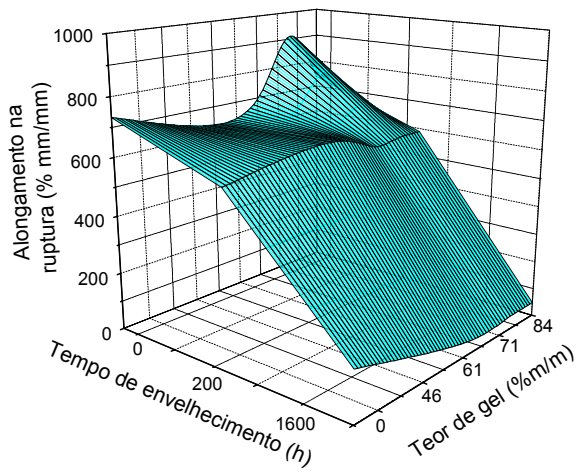


(C)

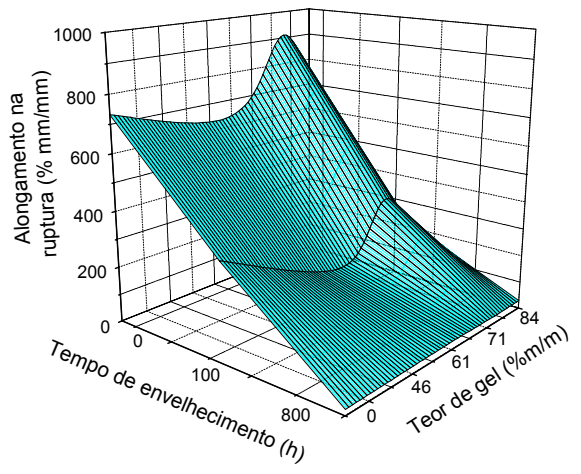
Figura 20: Variação da tensão na ruptura com o envelhecimento e teor de reticulação – (A) gráfico bidimensional (B) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em WOM e (C) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em QUV.



(A)



(B)



(C)

Figura 21: Variação do alongamento na ruptura com o envelhecimento e teor de reticulação – (A) gráfico bidimensional (B) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em WOM e (C) gráfico tridimensional para dados de envelhecimento em QUV.

5.2.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As Figuras 22 e 23 apresentam curvas típicas obtidas para o ensaio dinâmico-mecânico. As amostras novas ou pouco envelhecidas, como é o caso da Figura 22, mostram curvas onde só uma relaxação é observada numa faixa entre -30 e 0°C , atribuída a vários mecanismos de movimentação do polietileno. É denominada de relaxação β ¹¹⁸⁻¹²⁰ e não há na literatura dados conclusivos e concordantes para o assinalamento da transição, tendo sido associada a vários mecanismos, como por exemplo a movimentação de ramificações^{121,122}, relaxação de componentes interfaciais cristalino-amorfo¹²³ ou ainda à transição vítrea T_g do polietileno semicristalino, esta última baseada em conclusões tiradas de dados de expansão térmica^{124,125}. Essa relaxação não foi afetada pelo teor de reticulação visto que a amarração das cadeias reticuladas mais provavelmente ocorrem nos carbonos terciários, onde estão os pontos de ramificação, e nos carbonos secundários. Portanto, as ramificações em si não participam do entrecruzamento e sua movimentação não é afetada. Este resultado constitui forte indicação que a relaxação β está relacionada com a movimentação das ramificações.

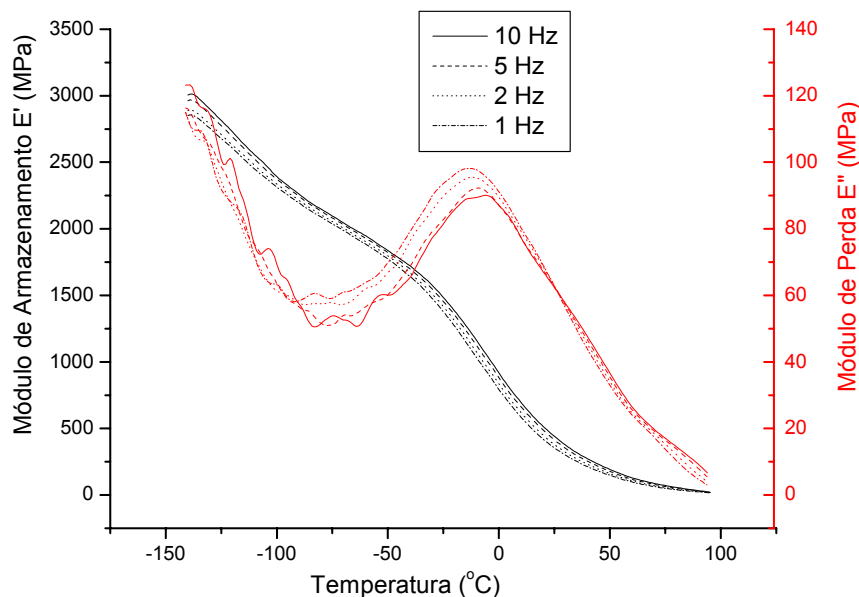


Figura 22: Módulos de armazenamento E' e de perda E'' , em diferentes frequências. Amostra de XLPE com 46% de gel envelhecida por 100h em QUV.

Já algumas amostras envelhecidas, principalmente aquelas expostas por mais tempo em ambas as câmaras de envelhecimento e também as amostras com teor de reticulação superior a 60%, mostraram duas relaxações: uma localizada entre -30 e 0° C (relaxação β) e outra em temperaturas mais baixas na faixa de -80° a -60° C. Observa-se um deslocamento da relaxação β nestes polímeros envelhecidos para temperaturas mais próximas de 0° C, mais positivas. Este deslocamento e alargamento do pico da relaxação β nas curvas pode ser explicado pelo confinamento das cadeias no amorfo, provocado pela fase cristalina que pode pressionar essas cadeias envelhecidas, restringindo sua movimentação, mesmo que estas não estejam ordenadas como na fase cristalina, criando tensões nessa região amorfa, que necessitará de um maior nível de energia para se movimentar, ou seja, maior temperatura ¹²⁶. Evidentemente, as hipóteses aqui levantadas são apenas tentativas de interpretação dos dados experimentais, já que o acesso direto aos reais mecanismos de relaxação não está ao nosso alcance.

Para uma tentativa de interpretação referente à segunda relaxação observada em temperaturas mais negativas, existem várias hipóteses: a primeira seria atribuir o movimento a uma sub-relaxação tipo γ (observada em medidas de TSC – corrente termicamente estimulada¹²⁷, e DEA – análise de espectroscopia dielétrica¹²⁸), ou à própria T_g do polietileno semicristalino¹²⁹, relacionada ao movimento tipo virabrequim de pequenos segmentos da cadeia principal envolvendo de 3 a 5 grupamentos CH_2 em regiões amorfas ^{125, 130-135}. Em geral essa transição aparece em temperaturas mais negativas (-110 a -125° C), mas pode sofrer deslocamento conforme o conteúdo de ramificações¹³⁶. O aparecimento dessa relaxação nos polímeros muito reticulados pode estar associado ao aumento no conteúdo amorfo, confirmado por XRD com a diminuição da porcentagem cristalina em aproximadamente 7 pontos percentuais. Já nas amostras muito envelhecidas que são mais cristalinas, em torno de 10 a 13 pontos percentuais, não seria esperado observar tal relaxação, mas este movimento de cadeia pode ter sido detectado devido à diminuição de massa molar por cisão de cadeias provocada pelo envelhecimento, facilitando assim a movimentação molecular. Outra possibilidade seria associar esta relaxação a uma segunda transição β (β') resultante das modificações estruturais sofridas pelo polietileno durante o envelhecimento.

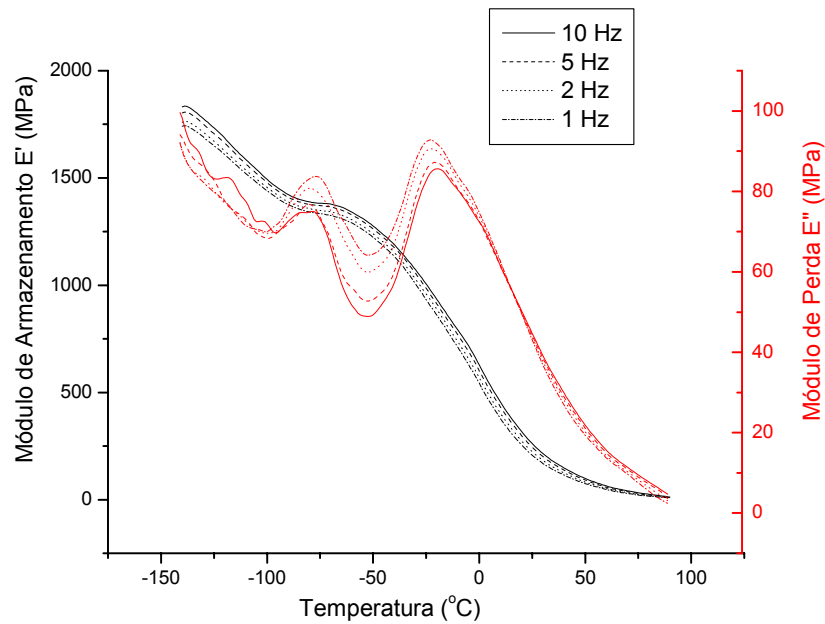


Figura 23: Módulos de armazenamento E' e de perda E'' em diferentes frequências. Amostra de XLPE com 46% de gel envelhecida por 800h em QUV.

A relaxação α , relatada na literatura, na região entre 50 e 80° C não foi observada em nenhuma amostra, provavelmente porque nesta faixa de temperatura começava a ocorrer o escoamento do corpo de prova e o equipamento de DMA várias vezes abortou a medida. Segundo a literatura esta relaxação pode ser subdividida em duas: α (movimento de cadeias inteiras (região cristalina interesferulítica) e α' (movimento de cadeias amorfas interlamelares e interesferulíticas)¹³⁷⁻¹⁴⁰.

As Figuras 24 (A) e (B) apresentam os valores de módulo de armazenamento E' máximos e pode-se notar que apenas as amostras envelhecidas na câmara QUV mostram uma tendência de queda do E' com o aumento do tempo de exposição. Não foi possível estabelecer a mesma relação com as amostras envelhecidas no Weatherometer. Os valores de E' para as amostras de XLPE não envelhecidas foram superiores ao valor para o LDPE novo.

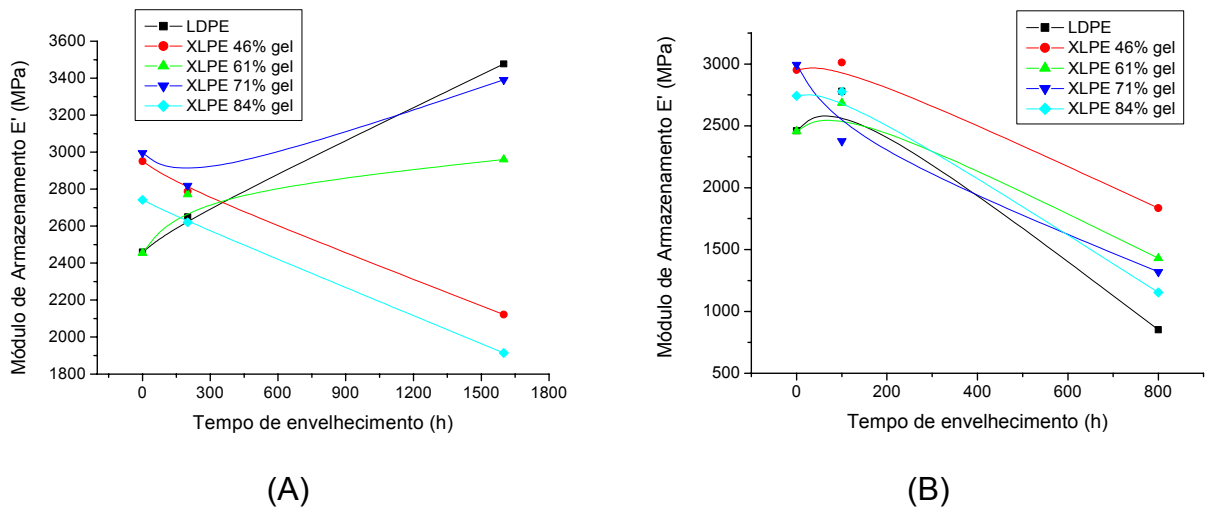


Figura 24: Módulo de Armazenamento E' para as amostras novas e envelhecidas: (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.

As Figuras 25 (A) e (B) representam as superfícies formadas quando todos os parâmetros variados medidos são confrontados.

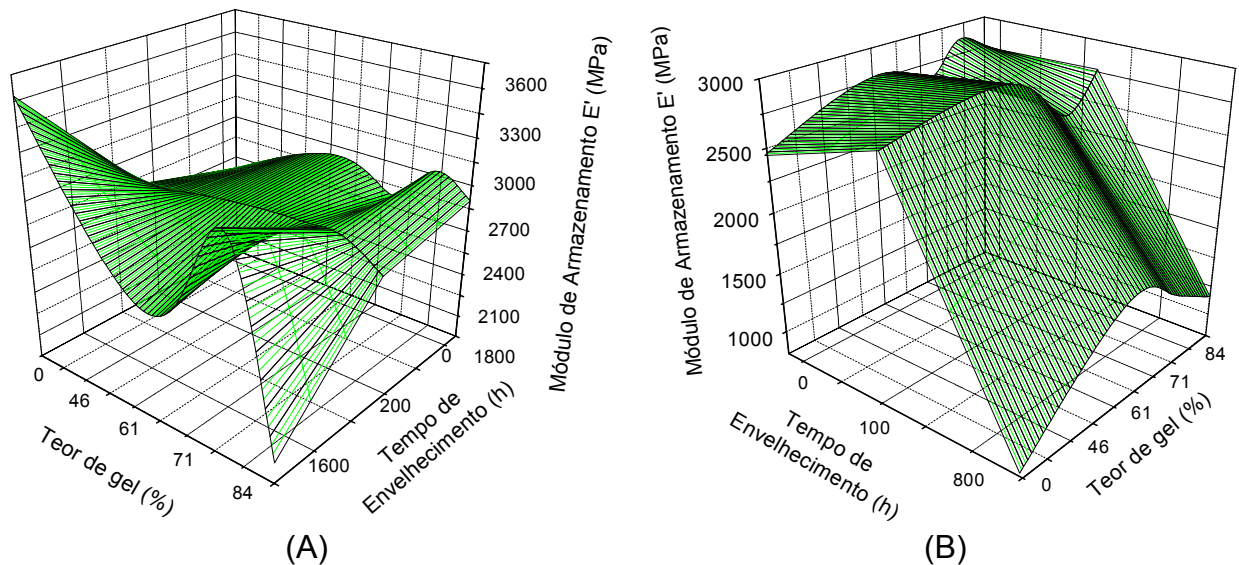


Figura 25: Variação do módulo de Armazenamento E' com o teor de gel e com o tempo de envelhecimento : (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.

Variando a frequência do ensaio dinâmico-mecânico é possível obter a energia de ativação envolvida numa determinada relaxação, pois há uma dependência entre frequência e temperatura que pode ser expressa por uma equação do tipo Arrhenius:

$$F = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Equação 3}$$

onde E_a é a energia de ativação para a relaxação e corresponde à barreira energética para que a cadeia polimérica realize o movimento envolvido na relaxação. Tomando-se então os valores de logaritmo do módulo de perda ($\log E''$) contra o inverso da temperatura ($1/T$), obtém-se um gráfico do tipo Arrhenius, cujo coeficiente angular é igual a E_a/R , onde R é a constante dos gases em $J/mol.K$. Em nosso caso tomamos a relaxação existente em torno de $-20^\circ C$ (relaxação β). Os dados obtidos estão representados na Figura 26 .

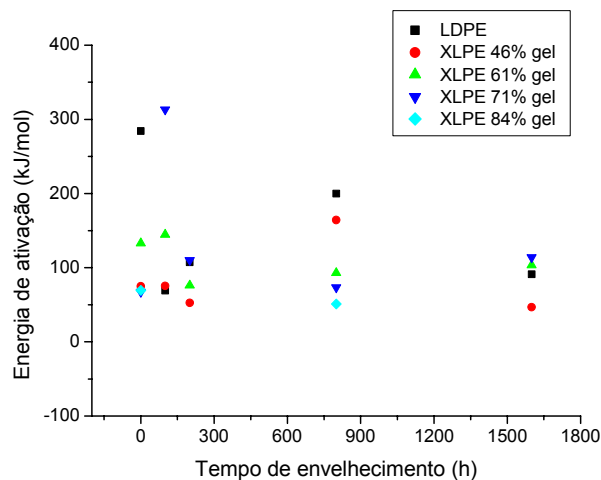
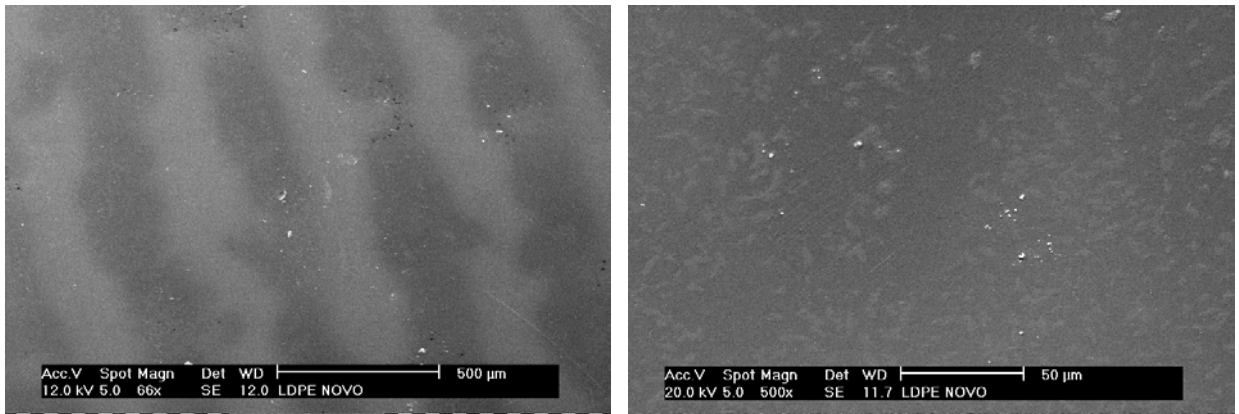


Figura 26: Energia de ativação calculada para a relaxação β .

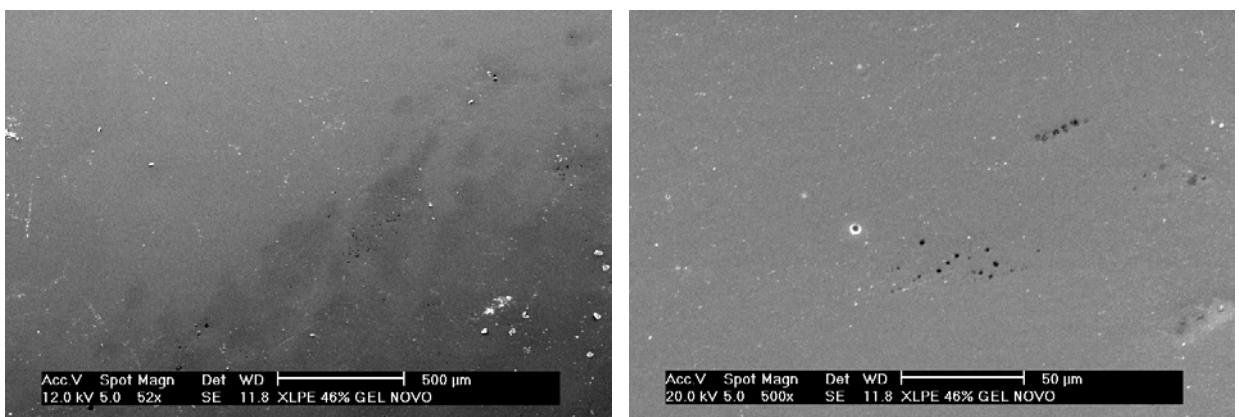
Os valores obtidos para a E_a mostraram um comportamento aleatório, não sendo possível visualizar uma tendência.

5.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

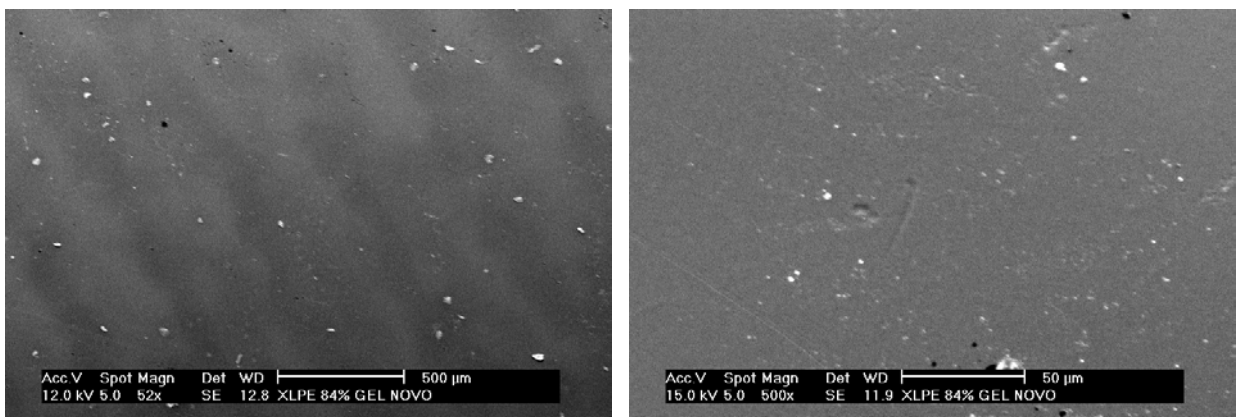
As Figuras 27 a 29 mostram as micrografias das amostras novas. Nelas observa-se uma superfície lisa, sem trincas, apenas com sujidades (pontos brancos), partes mais claras devido à diferenças de profundidade pela superfície não ser perfeitamente plana e eventuais orifícios formados durante o processamento pela liberação de gases. Alguns riscos aparecem eventualmente devido ao manuseio dos corpos de prova.



(A) (B)
Figura 27: Micrografias do LDPE original – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.



(A) (B)
Figura 28: Micrografias do XLPE original com 46% de gel – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.



(A) (B)
Figura 29: Micrografias do XLPE original com 84% de gel – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.

Visualizando agora as micrografias das amostras envelhecidas (Figuras 30 a 35) observa-se sujidades e incrustações provenientes do manuseio e também de sais existentes na água utilizada no spray simulando chuvas nas câmaras de intempérie. As amostras envelhecidas na câmara de QUV mostram um número maior de trincas e estas são bem mais profundas do que as observadas nas

amostras expostas no WOM, além disso elas não têm um padrão preferencial aparente de propagação, formando um mosaico.

Observando apenas as micrografias das amostras do WOM, nota-se que o LDPE foi menos suscetível ao trincamento do que os XLPE's, pois estes últimos sofrem muito mais tensões internas devido aos pontos de amarração, além disso, como será melhor observado adiante por FTIR, os materiais entrecruzados foram mais suscetíveis à oxidação devido ao próprio processo de reticulação a temperaturas mais elevadas e também pela presença de subprodutos do peróxido que podem atuar como catalisadores da degradação.

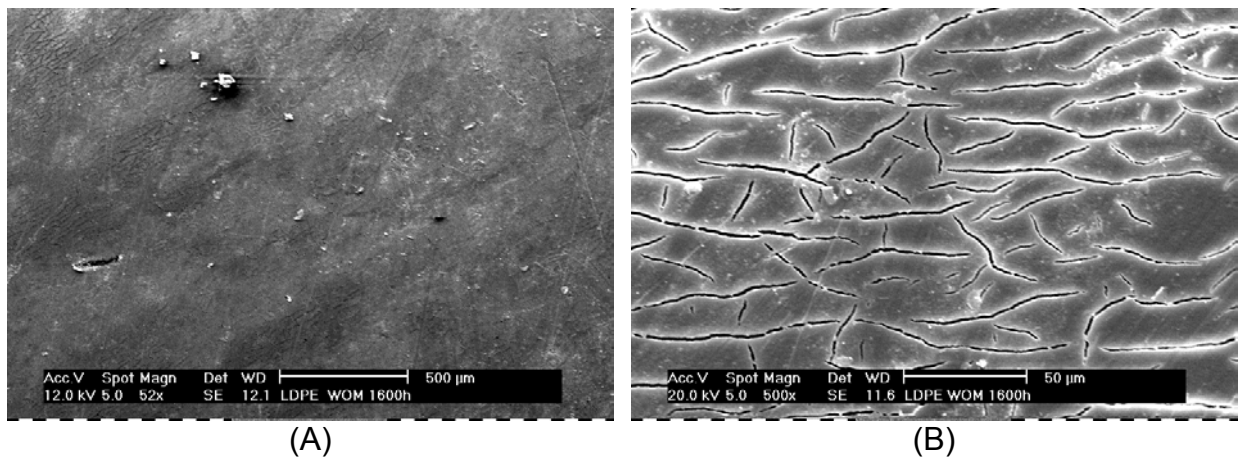


Figura 30: Micrografias do LDPE envelhecido por 1600 h em WOM – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.

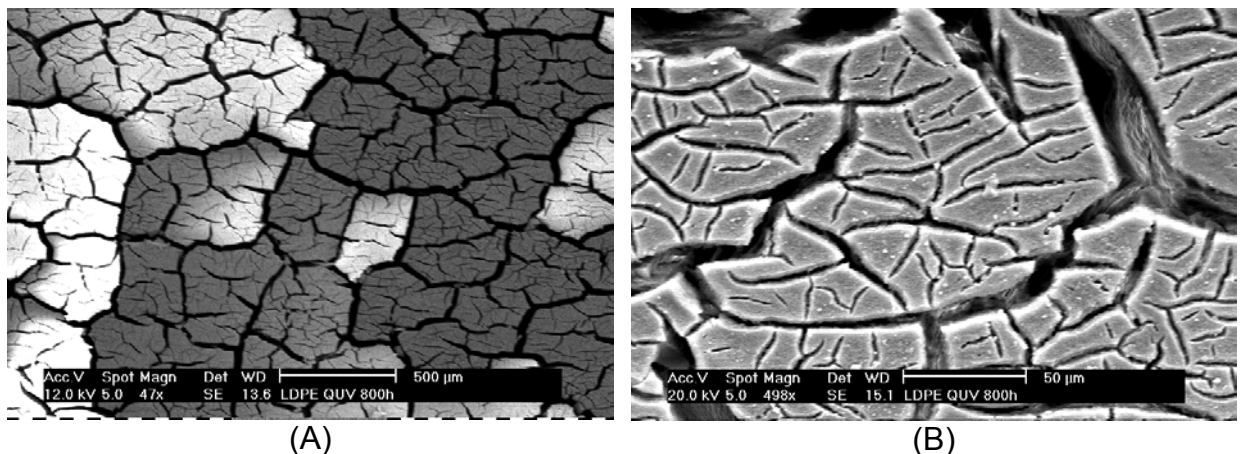


Figura 31: Micrografias do LDPE envelhecido por 800 h em QUV – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.

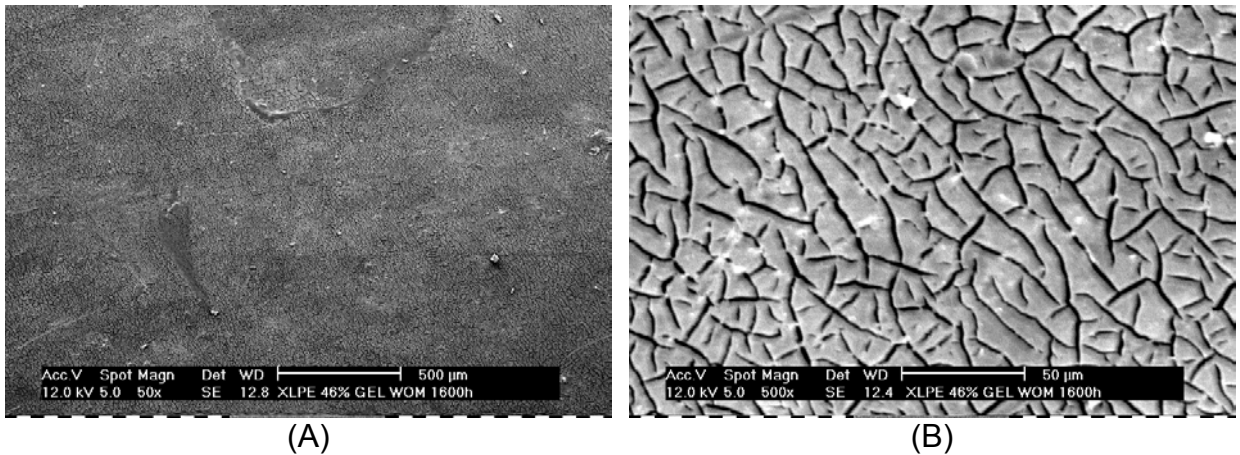


Figura 32: Micrografias do XLPE com 46% de gel envelhecido por 1600h em WOM – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.

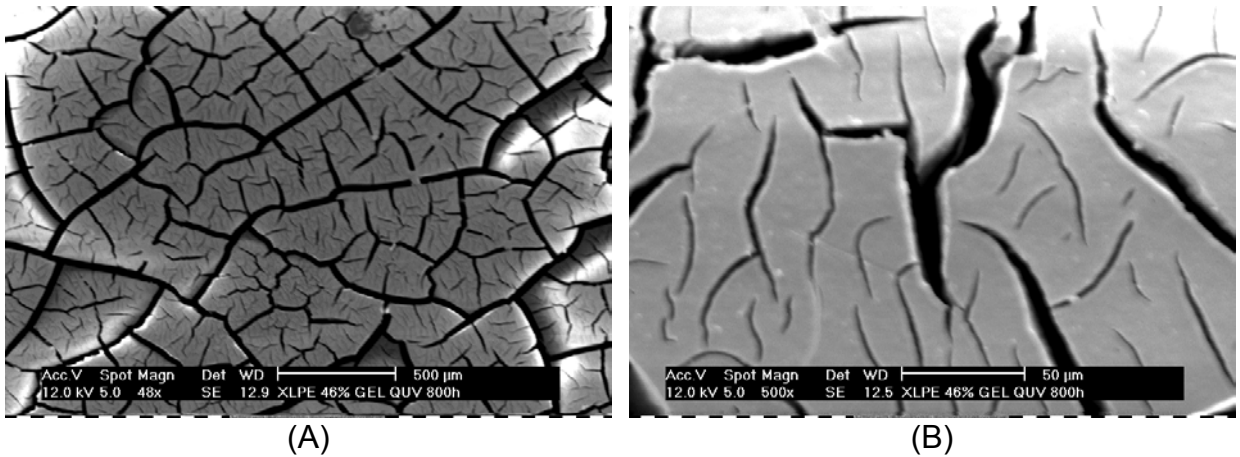


Figura 33: Micrografias do XLPE com 46% de gel envelhecido por 800 h em QUV – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.

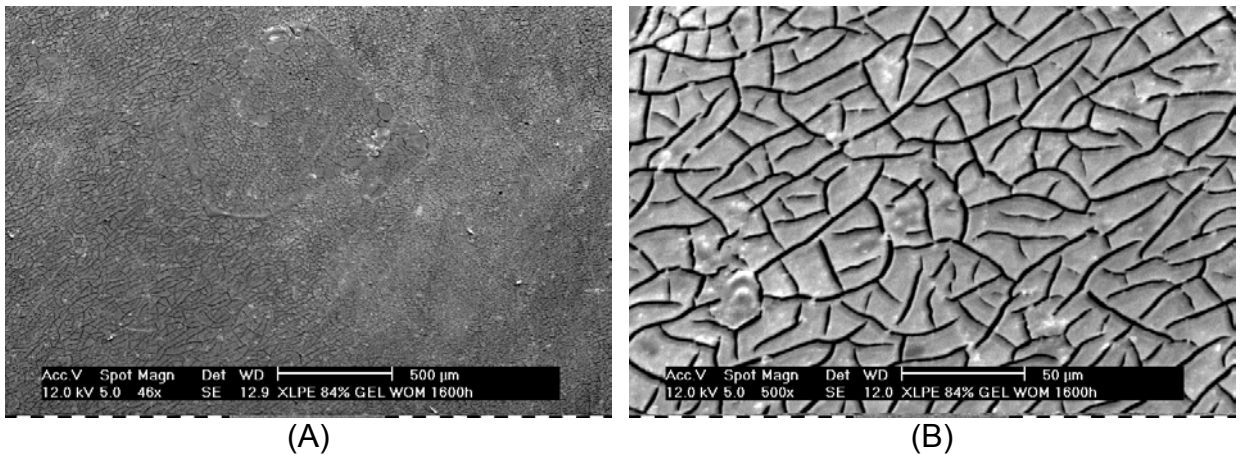


Figura 34: Micrografias do XLPE com 84% de gel envelhecida por 1600 h em WOM – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.

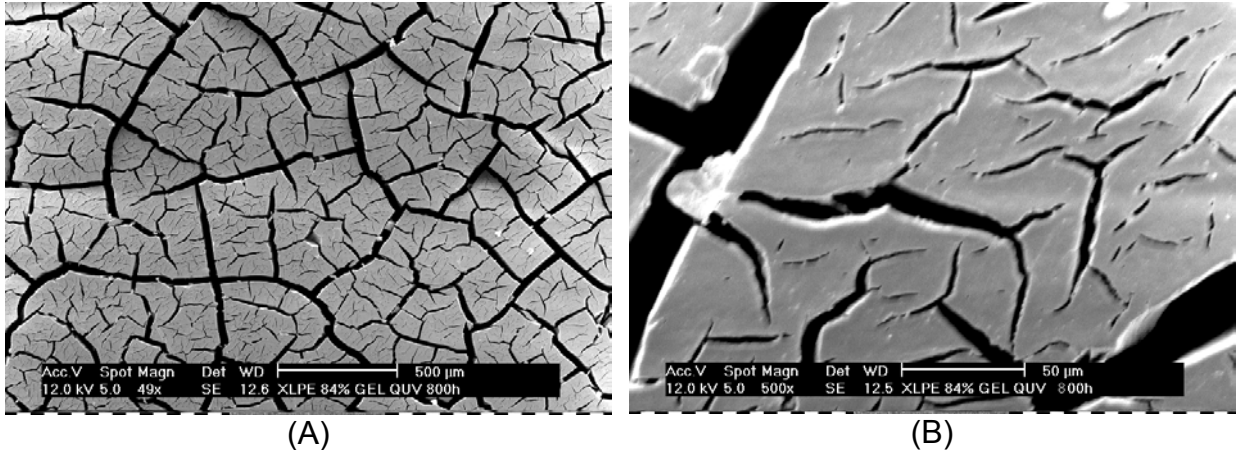


Figura 35: Micrografias do XLPE com 84% de gel envelhecido por 800 h em QUV – (A) ampliação de 50x e (B) ampliação e 500x.

5.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 36 a 40 apresentam os espectros de FTIR das amostras envelhecidas, acompanhando a intensificação das bandas de carbonila na região de 1800 a 1600 cm^{-1} , com o tempo de exposição. Nota-se que a intensidade da banda é notadamente maior nas amostras submetidas ao envelhecimento em QUV.

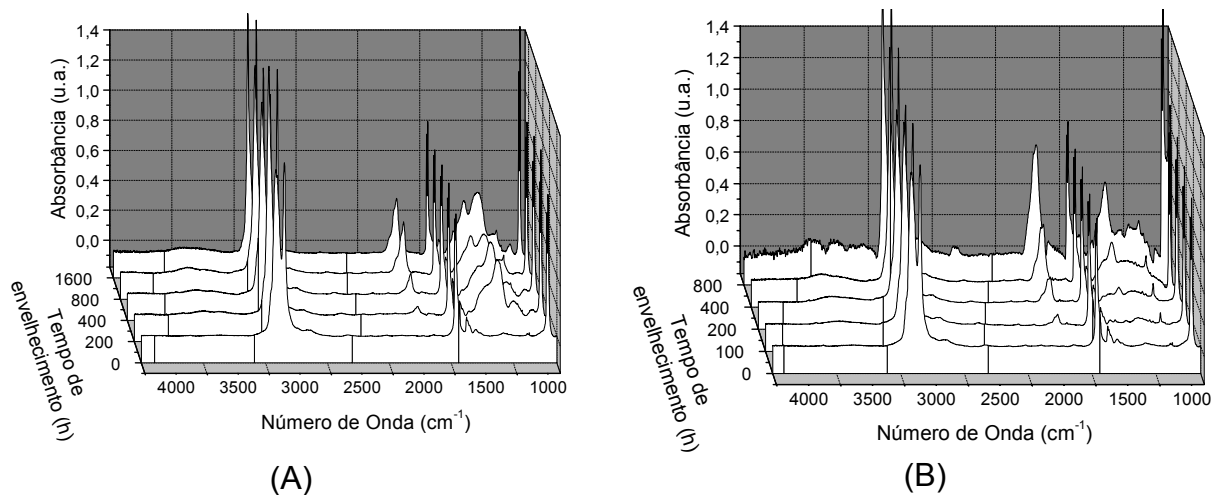


Figura 36: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de LDPE – (A) WOM e (B) QUV.

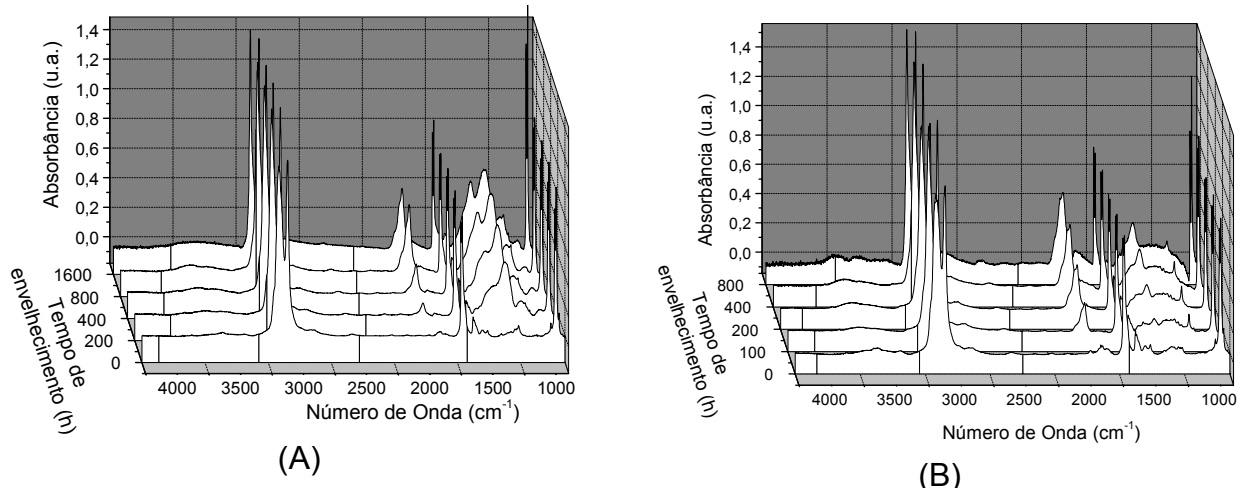


Figura 37: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de XLPE com 46% de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV.

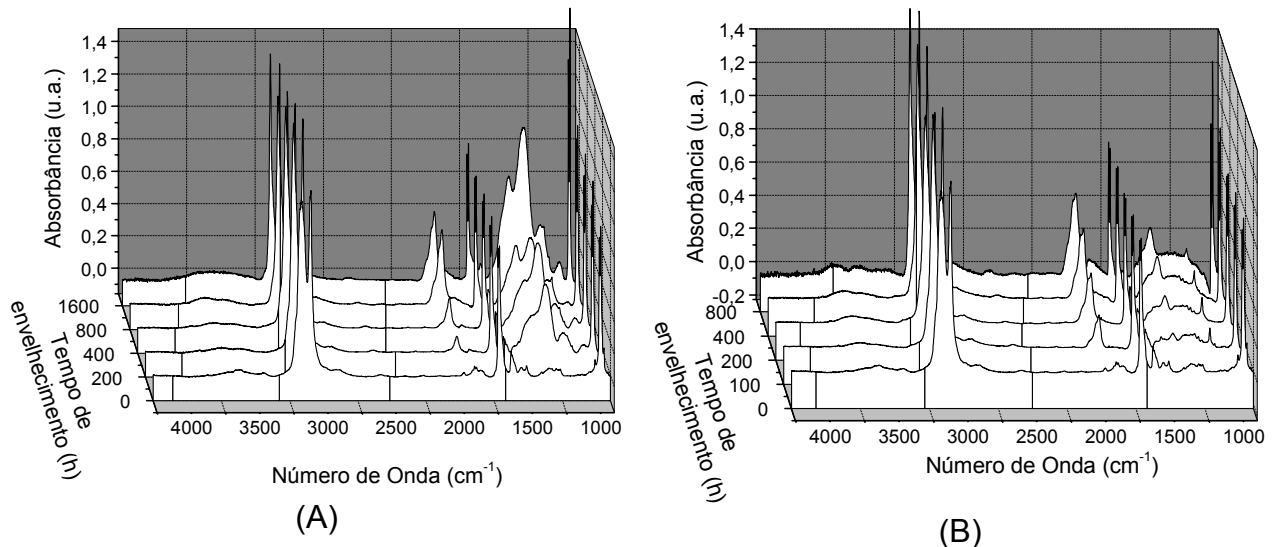


Figura 38: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de XLPE com 61% de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV

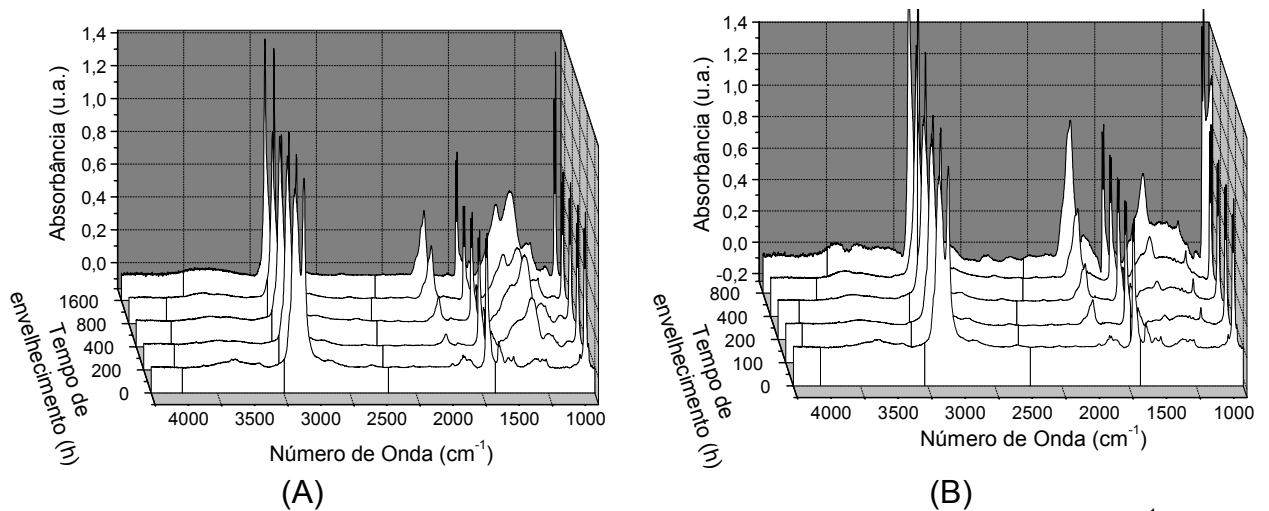


Figura 39: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de XLPE com 71% de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV

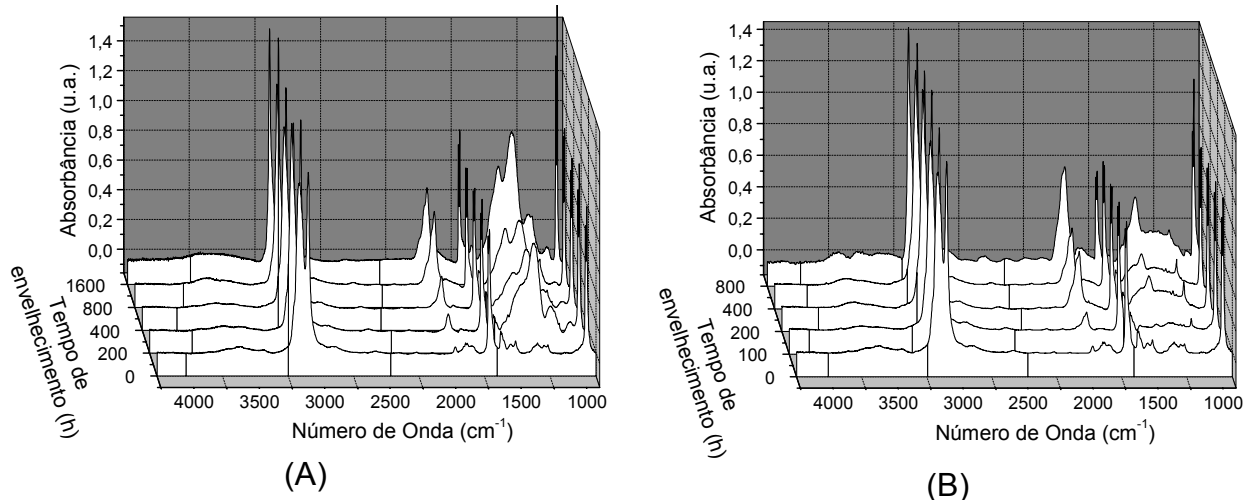


Figura 40: Espectros de FTIR acompanhando a evolução da banda de carbonila na região de 1714 cm^{-1} com o tempo de envelhecimento nas amostras de XLPE com 84% de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV.

Na Figura 41 encontra-se o espectro de uma amostra de LDPE envelhecida em WOM por 1600 h, representativa do padrão observado para todas as demais amostras. O assinalamento e respectivas atribuições se encontram na Tabela 3.

Tabela 3: Atribuição de bandas do polietileno e bandas de oxidação no FTIR.

Banda (cm^{-1})	Atribuição	Intensidade
3400	Estiramento dos grupamentos hidroperóxidos e $-\text{OH}$	Fraca
2915	Estiramento assimétrico de CH_2 ^{141, 142}	Forte
2848	Estiramento simétrico de CH_2 ^{141,142}	Forte
1773, 1736, 1714	Estiramento de $\text{C}=\text{O}$ de γ -lactonas, ésteres e/ou aldeídos e cetonas, respectivamente ^{34,35,74,111, 143, ,145}	Forte
1472 e 1462	Deformação angular tipo flexão de CH_2 ^{141,142}	Forte
1377	Deformação angular de CH_3 ^{141,142}	Fraca
1366 e 1351	Defor. ang. tipo oscilação (amorfo) de CH_2 ^{141,142}	Média
1306	Defor. angular tipo torção (amorfo) de CH_2 ^{141,142}	Fraca
1176	Deformação angular tipo oscilação de CH_2 ^{141,142}	Muito Fraca
1100-1300	Estiramento de grupos sulfato ^{114, 144}	Forte
965, 909, 888	Estiramento de <i>trans</i> -vinileno, vinila e vinilideno, respectivamente ³³	Fracas
729-719	Deformação angular tipo balanço de CH_2 ^{141,142}	Média

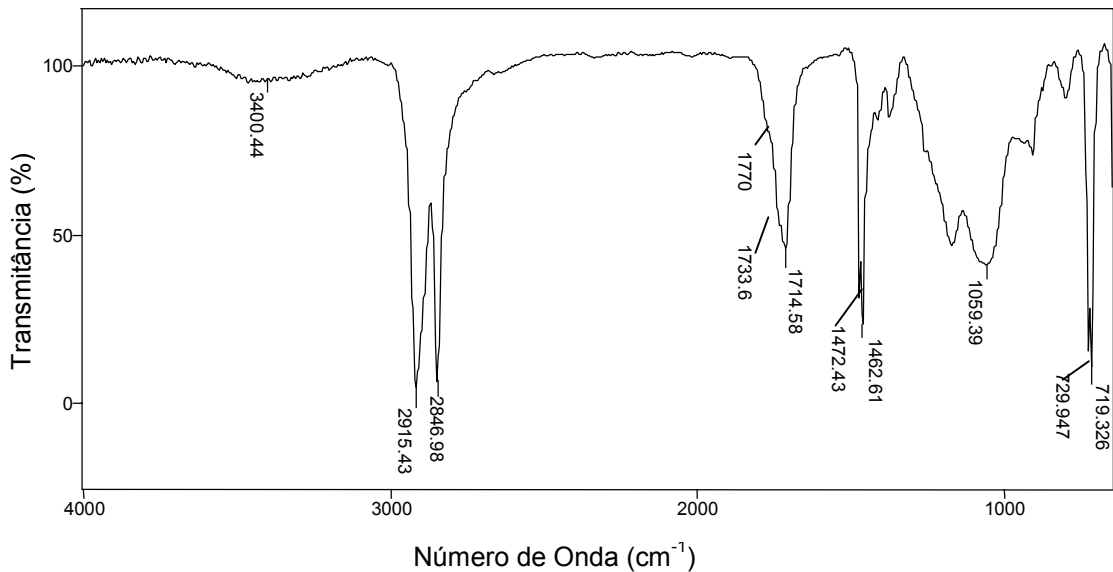


Figura 41: Espectro de infravermelho da faixa total varrida com assinalamento das principais bandas. Amostra de LDPE em WOM 1600h.

Análise dos subprodutos de reticulação:

A observação direta dos espectros não permitiu detectar as bandas referentes aos subprodutos do peróxido de dicumila (agente reticulante), formados durante a reticulação. Procedeu-se à subtração de espectros de XLPE pelo espectro de LDPE, objetivando melhorar a visualização das bandas referentes aos subprodutos do peróxido de dicumila. Na Figura 42 é apresentada uma ampliação dos espectros de subtração dos XLPE's numa região onde aparecem bandas que podem ser provenientes do anel benzênico do peróxido de dicumila.

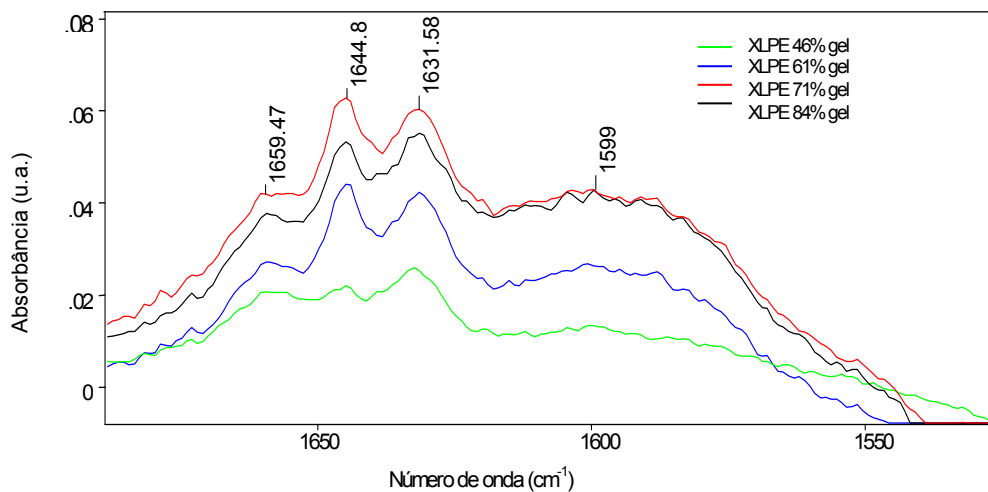
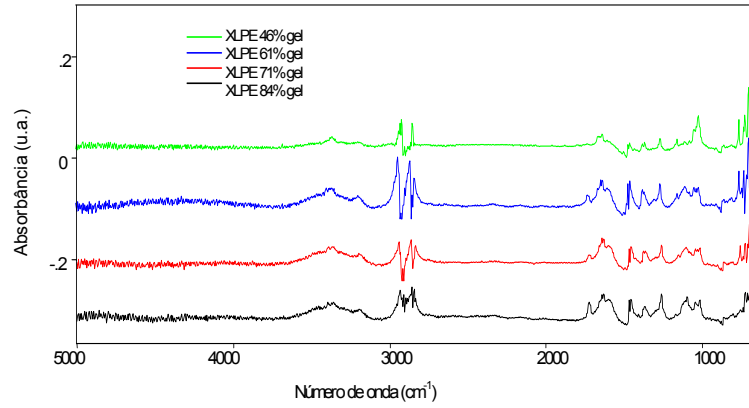
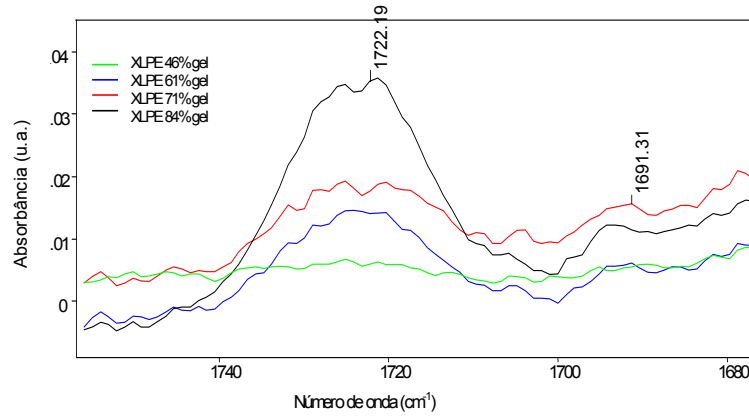


Figura 42: Ampliação espectral na região de bandas referentes às absorções do anel benzênico do peróxido de dicumila.

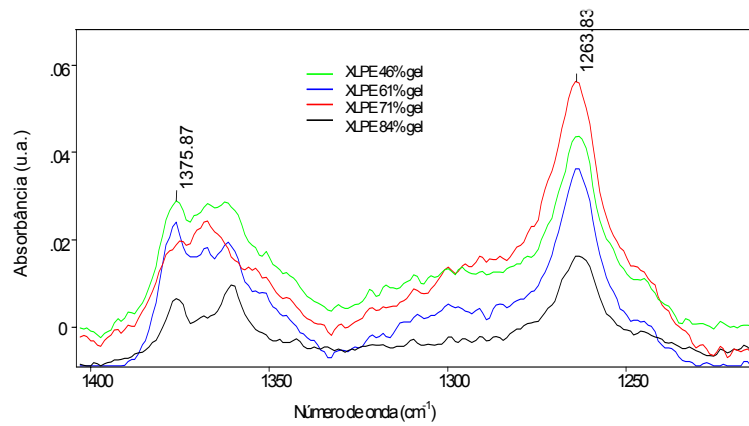
Os resultados obtidos para outras regiões dos espectros de FTIR são mostrados nas Figuras 43 (A), (B) e (C).



(A)



(B)



(C)

Figura 43: Espectros resultantes da subtração entre o espectro do XLPE original com 84% de teor de gel e o espectro do LDPE original, mostrando: (A) escala total, (B) região de carbonila da acetofenona em 1692 cm⁻¹ e (C) região de outras bandas atribuídas à acetofenona em 1375 e 1263 cm⁻¹.

Análise dos grupamentos formados durante a degradação:

- **Grupamentos vinilas e hidroxilas:**

Os espectros do LDPE apresentados na Figura 44 mostram uma ampliação das bandas de hidroxilas em torno de 3400cm^{-1} (A) e insaturações em torno de 909cm^{-1} (B).

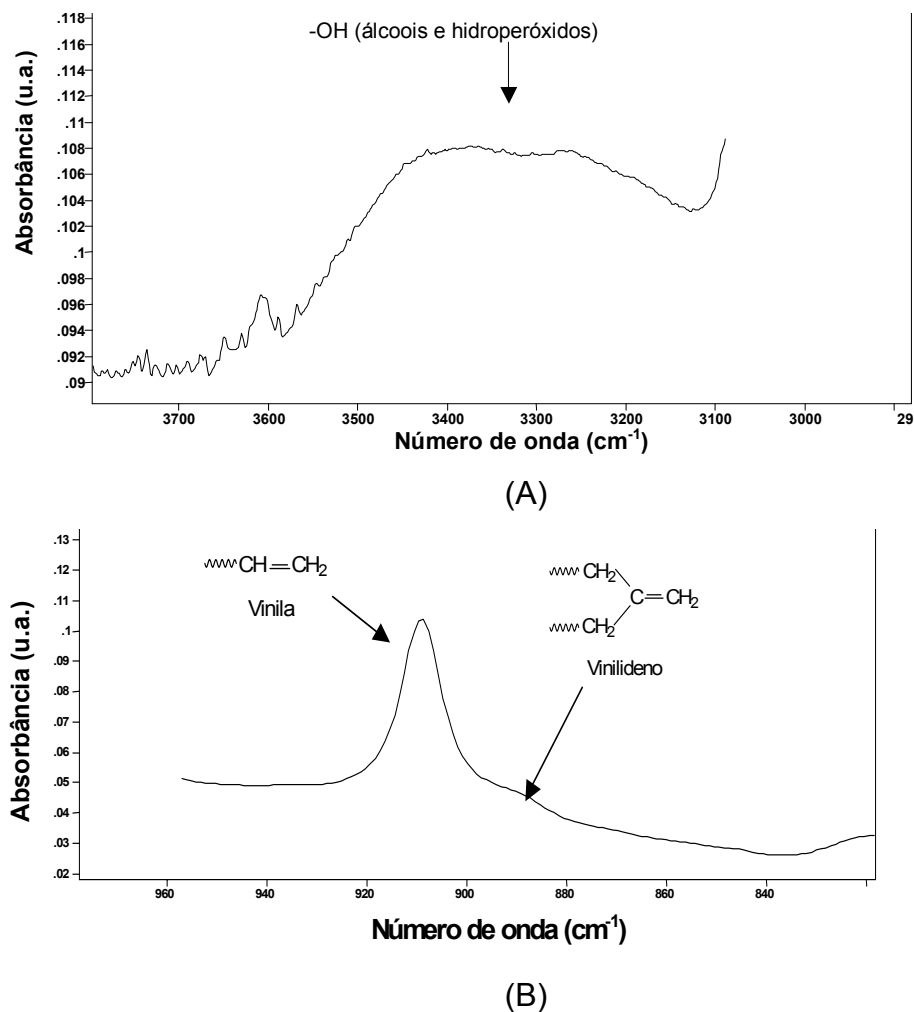


Figura 44: Regiões do espectro onde ocorrem absorções dos diferentes produtos de degradação do LDPE envelhecido em QUV por 100h: (A) absorções de OH, (B) absorções de grupos C=C.

Foi feito o estudo do comportamento dessas bandas e os dados são apresentados nas Figuras 45 e 46.

Observou-se que no LDPE novo a banda de vinilideno em 888cm^{-1} era mais intensa que a banda de vinila em 909cm^{-1} . Com a reticulação e envelhecimento as intensidades relativas se inverteram.

Observa-se na Figura 45 que a quantidade de vinilas presentes em todos os polímeros não envelhecidos é praticamente a mesma, sugerindo que não houve alterações nesses grupamentos durante o processo de reticulação. Somente os grupos vinilideno foram consumidos no entrecruzamento, comprovado pela diminuição de intensidade de sua banda nos espectros de FTIR. Provavelmente estes foram consumidos no acoplamento de cadeias vizinhas por apresentarem posições alílicas vicinais e serem mais reativos que carbonos terciários e secundários.

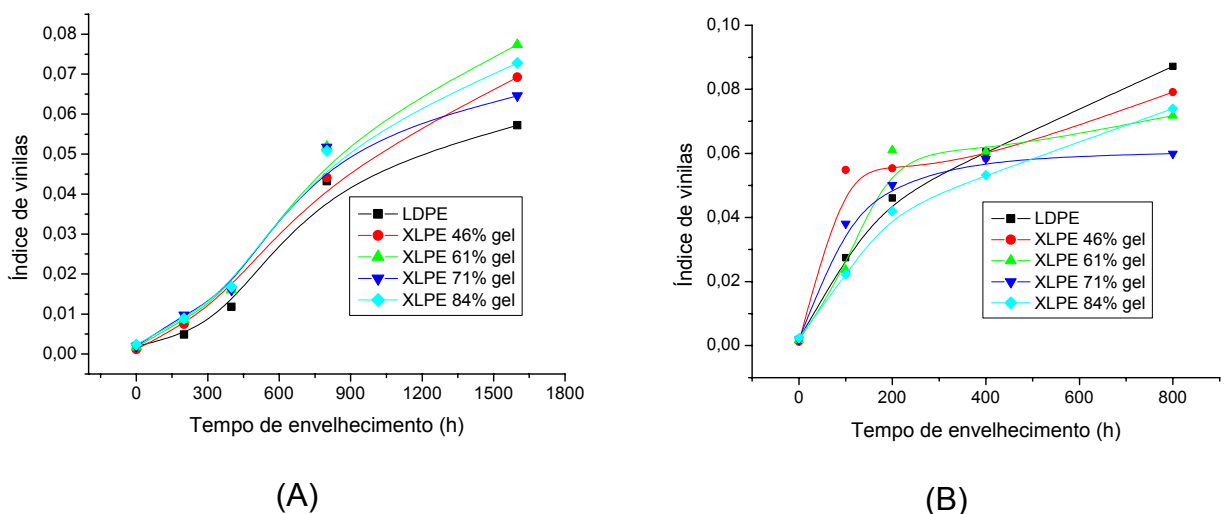
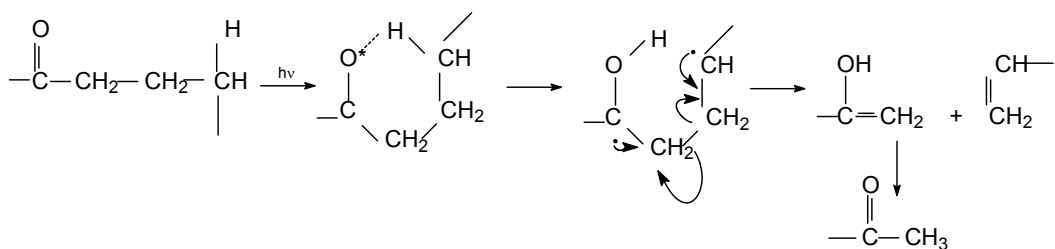


Figura 45: Variação dos índices de vinilas com o tempo de envelhecimento: (A) WOM e (B) QUV.

Nos polímeros envelhecidos observou-se o crescimento dos índices de vinilas com o aumento do tempo de envelhecimento, para todas as amostras. Como para os índices de carbonila houve uma estabilização a partir de 800h em WOM (como será observado adiante nas Figuras 53 a 55) e as vinilas continuaram aumentando, concluiu-se que a partir deste estágio do envelhecimento nesta câmara, cessa o processo de oxidação, ocorrendo preferencialmente cisão de cadeia e reação tipo Norrish II, que leva à formação de vinila e cetona de menor massa molar.



Em todos os polímeros novos a banda referente ao grupo -OH se apresenta como um duplete em 3375 e 3187 cm^{-1} . Nas amostras envelhecidas o duplete se torna mais alargado e menos resolvido, deslocando suas absorções para 3430 e 3295 cm^{-1} .

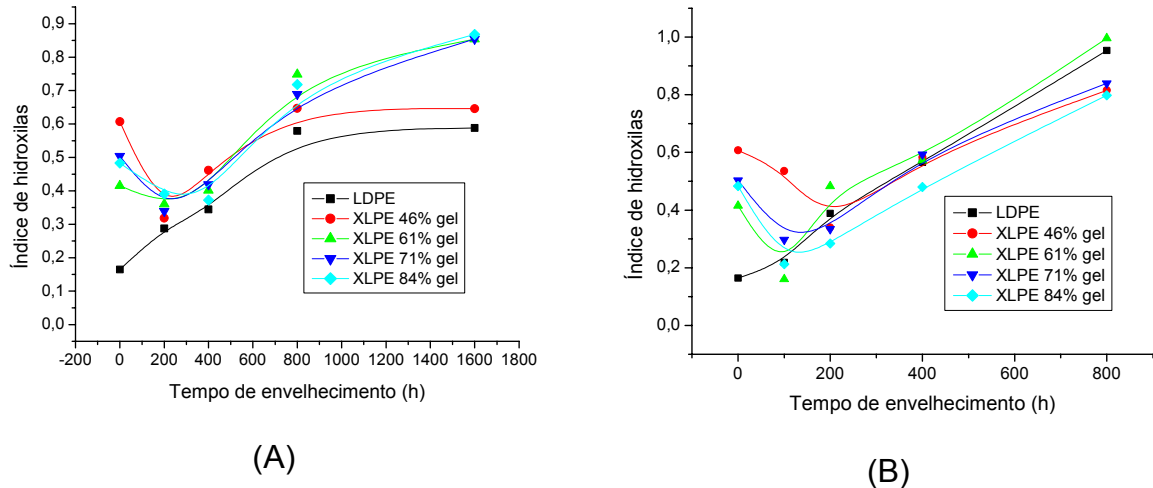


Figura 46: Variação dos índices de hidroxilas com o tempo de envelhecimento: (A) WOM e (B) QUV.

Os índices de -OH das amostras de LDPE aumentaram com o tempo de envelhecimento. Nas amostras de XLPE houve uma queda inicial dos índices acompanhada de posterior crescimento com o tempo de exposição, para ambas as câmaras. Observa-se também que os índices de -OH das amostras não envelhecidas dos diferentes XLPE's são elevados quando comparados ao LDPE novo. Acredita-se que a absorção provém de grupo -OH do álcool cumílico, subproduto da decomposição do peróxido de dicumila, de álcoois formados pela degradação do polietileno e de hidroperóxidos, formados durante o processamento.

- **Grupamentos carbonílicos:**

Estes grupamentos estão presentes em todas as amostras envelhecidas e também nos XLPE's novos. Na Figura 47 é mostrada uma ampliação do espectro de FTIR do LDPE, assinalando os diferentes tipos de grupos carbonílicos formados durante a degradação. Os mecanismos de formação de cetonas podem ser encontrados no trabalho de Gugumus³⁴ e Lacoste³⁵, de ésteres no trabalho de Gugumus⁷⁴, de aldeídos em Lacoste³⁵, e de γ -lactona nos trabalhos de Khabbaz¹¹¹ e Solomons¹⁴⁵.

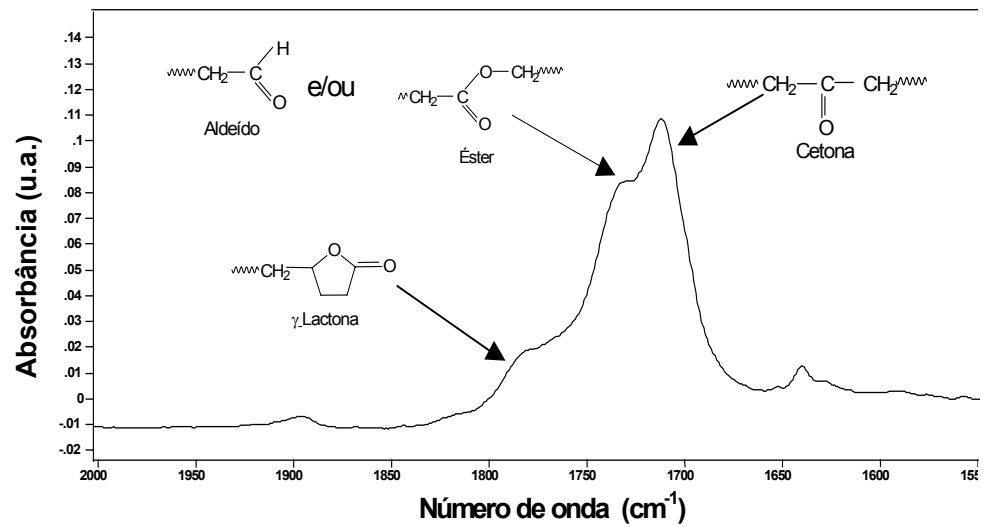


Figura 47: Regiões do espectro onde ocorrem absorções dos diferentes grupamentos carbonílicos formados pela degradação do LDPE envelhecido em QUV por 100h.

Nos espectros das Figuras 48 e 49 é observada a evolução das carbonilas com o tempo de envelhecimento, para demonstrar o aparecimento e aumento de intensidade destes grupamentos.

É importante salientar que as amostras de XLPE, mesmo quando não submetidas à degradação nas câmaras, já continham certa quantidade de carbonila referente à acetofenona (em 1691 cm^{-1}) que é um subproduto da decomposição do peróxido de dicumila usado como reticulante, e também grupos carbonílicos tipo cetona terminal³⁵ (em 1724 cm^{-1}) e éster (em 1757 cm^{-1}), proveniente da termodegradação que o material possa ter sofrido durante a residência na prensa.

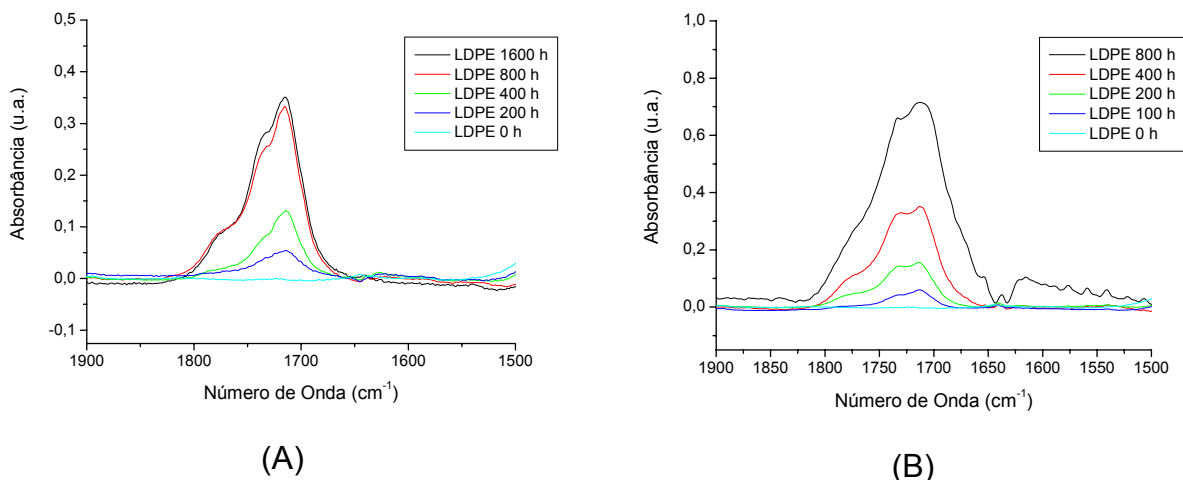


Figura 48: Espectros de FTIR com ampliação da região onde aparecem as bandas dos diferentes tipos de carbonilas para amostras envelhecidas de LDPE – (A) WOM e (B) QUV.

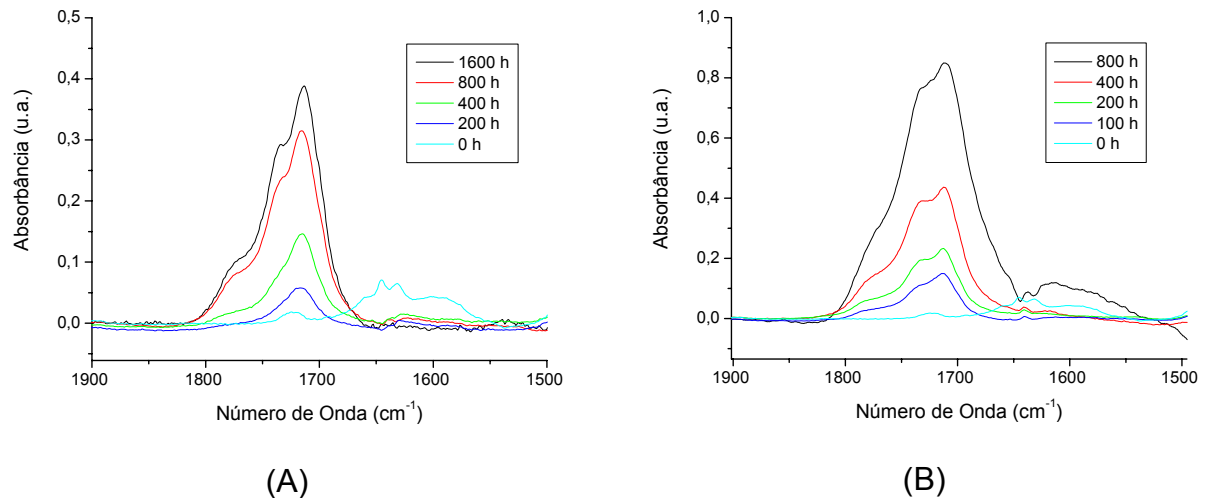


Figura 49: Espectros de FTIR com ampliação da região onde aparecem as bandas dos diferentes tipos de carbonilas para amostras envelhecidas de XLPE com 71 % de teor de gel – (A) WOM e (B) QUV.

As Figuras 50 (A) e (B) apresentam os índices de carbonilas totais frente ao tempo de envelhecimento. Este índice foi calculado pela razão entre a área total da banda na região de 1850 a 1690 cm^{-1} (região de carbonilas) e a área total na região de 1480 a 1450 cm^{-1} (região da banda do polietileno de deformação angular tipo flexão de CH_2). Houve um aumento do índice com o aumento do tempo de exposição para ambas as câmaras e todas as amostras.

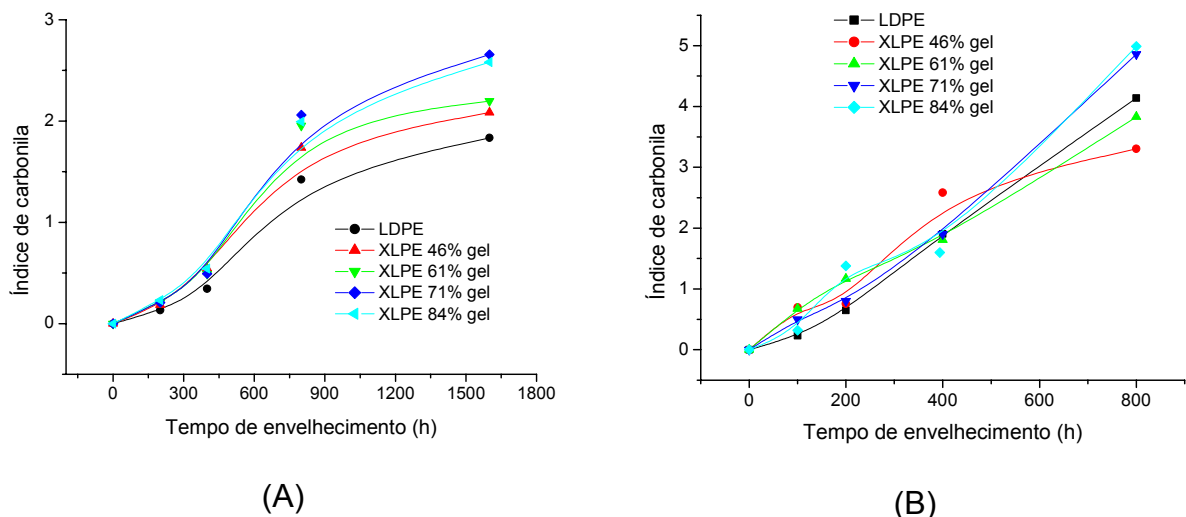


Figura 50: Variação do índice de carbonilas totais com o tempo de exposição para as amostras envelhecidas: (A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.

Uma correlação entre teor de gel e índice de carbonila com o tempo de

exposição é melhor visualizado nas Figuras tridimensionais 51 (A) e (B), onde a quantidade de grupamentos carbonílicos aumenta com o aumento do teor de gel, mostrando que o XLPE é mais sensível à oxidação do que o LDPE original. Isto pode ser devido à presença dos subprodutos de reticulação que podem estar atuando como catalisadores e também pelo próprio processamento que pode estar ocasionando uma termodegradação.

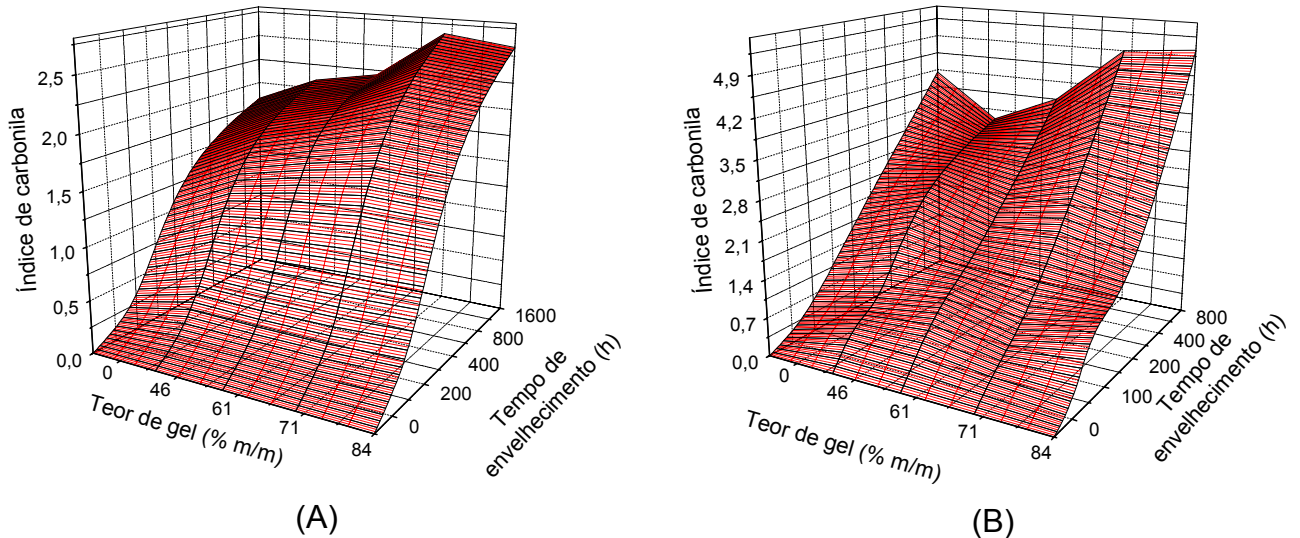


Figura 51: Variação do índice de carbonilas totais com o tempo de exposição e teor de reticulação para as amostras envelhecidas : A) em câmara WOM e (B) em câmara QUV.

A fim de avaliar o comportamento de cada tipo de carbonila formado durante a exposição nas câmaras de envelhecimento, foi feito um ajuste de curva em lorentzianas com o auxílio do programa Origin 6.0 (Figura 52), para cada espectro. A região entre 1900 a 1650 cm^{-1} foi dividida em três bandas correspondentes às carbonilas do tipo γ -lactona (1773 cm^{-1}), éster (1736 cm^{-1}) e cetona (1714 cm^{-1}). Os resultados são apresentados nas Figuras 53 a 55. Vale ressaltar que os resultados representam uma análise semi-quantitativa, sendo possível apenas comparar índices de um mesmo tipo de carbonila.

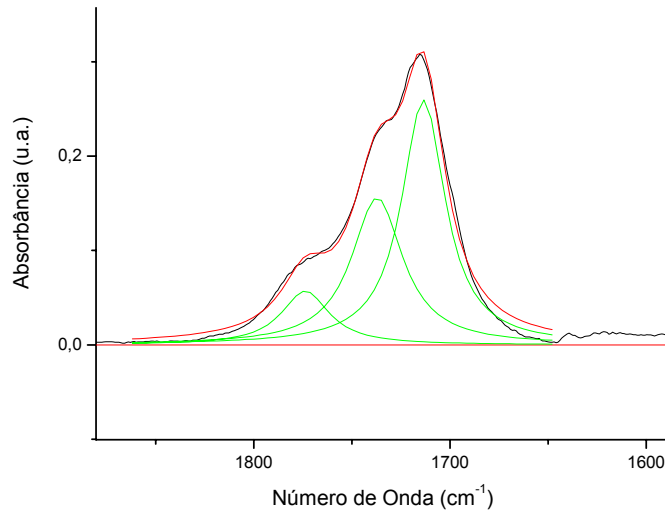
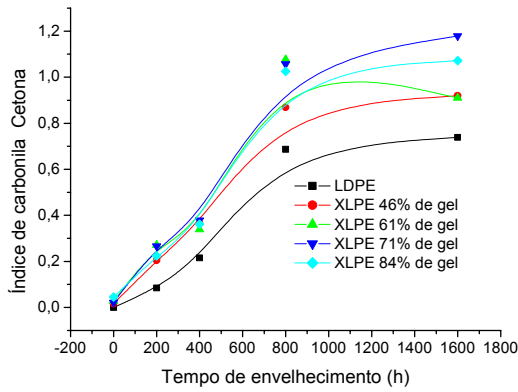


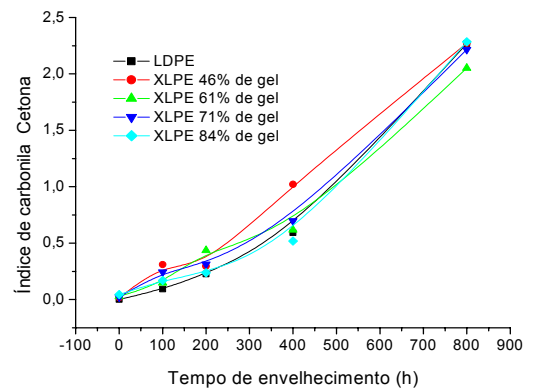
Figura 52: Região do espectro de FTIR utilizado para o ajuste de curva em lorentzianas, separando as áreas das diferentes carbonilas. Curvas em verde representam as áreas separadas, curva em preto é o espectro obtido experimentalmente e curva em vermelho é o ajuste resultante.

Na câmara WOM observa-se uma tendência semelhante para os índices dos três tipos de carbonila durante o envelhecimento, com uma certa estabilização ou até mesmo leve queda dos índices nos últimos tempos de exposição. Já com o QUV a tendência é sempre aumentar os índices com o aumento do tempo de envelhecimento. Os índices de cetonas e ésteres apresentam valores na mesma faixa entre, 0 a 2,5 aproximadamente (Figuras 53 e 54), enquanto que a γ -lactona apresenta índices entre 0 a 0,35 (Figura 55). Isto não significa que temos menos γ -lactonas sendo formadas, mas apenas que a faixa de valores dos seus índices foi menor. Para saber a quantidade real de carbonilas tipo γ -lactona e das demais carbonilas, é necessário conhecer as absorvâncias molares de cada uma, aplicar a lei de Lambert-Beer, e calcular suas concentrações, tornando possível uma comparação direta entre elas.

Houve a formação de carbonilas do tipo cetona nas amostras de XLPE não envelhecidas, fato que deve estar relacionado com um processo de termodegradação ocorrido durante o tempo de residência na prensa, catalisado pela presença de subprodutos de reticulação, conforme já mencionado. Esta afirmação baseia-se no fato de que no espectro do LDPE não envelhecido não aparece absorção de carbonila.

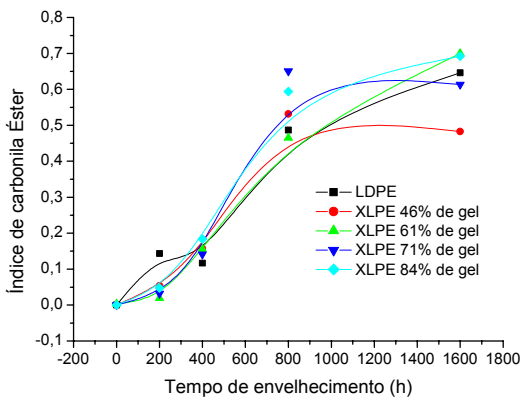


(A)

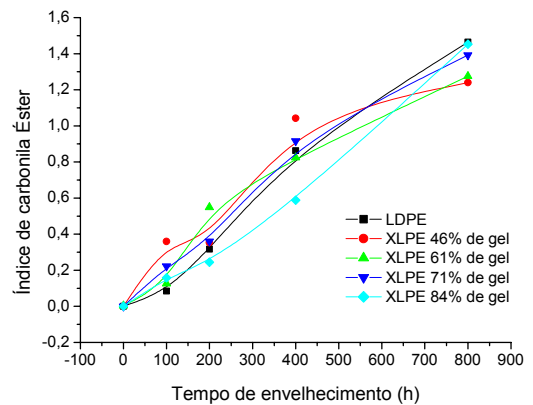


(B)

Figura 53: Variação do índice de carbonila de cetona (1714 cm^{-1}) com o tempo de exposição e teor de reticulação para as amostras envelhecidas: (A) WOM e (B) QUV.

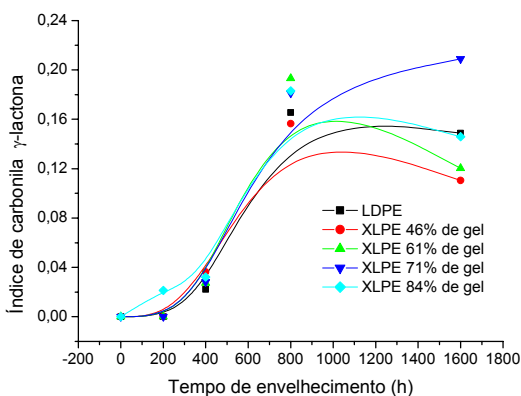


(A)

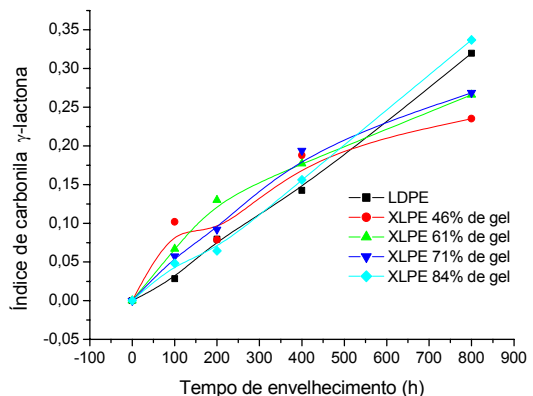


(B)

Figura 54: Variação do índice de carbonila de éster (1736 cm^{-1}) com o tempo de exposição e teor de reticulação para as amostras envelhecidas: (A) WOM e (B) QUV.



(A)



(B)

Figura 55: Variação do índice de carbonila de γ -lactona (1773 cm^{-1}) com o tempo de exposição e teor de reticulação para as amostras envelhecidas: (A) WOM e (B) QUV.

Para quantificar cada tipo de carbonila é necessário conhecer a absorvidade molar de cada uma delas e aplicar a equação de Lambert-Beer (equação 4) obtendo a concentração em mol/L.

$$A = c \cdot \varepsilon \cdot l \quad \text{Equação 4}$$

onde A é absorvância da banda medida pelo FTIR, c é a concentração do grupamento referente à banda estudada, ε é a absorvidade molar e l é o caminho óptico por onde a radiação de infravermelho atravessa a amostra. Os valores de absorvidade molar utilizados nestes experimentos foram: 350 L.mol⁻¹.cm⁻¹ para cetona, 590 L.mol⁻¹.cm⁻¹ para éster e 720 L.mol⁻¹.cm⁻¹ para γ -lactona. Estes valores foram obtidos do trabalho de Lacoste³⁵, usando compostos modelos. Para o caminho óptico, foi feito o cálculo do caminho óptico efetivo EPL (equação 5), obtido através do valor de profundidade de penetração d_p (equação 6) da radiação na amostra multiplicado pelo número de reflexões N que ocorrem no cristal (equação 7), segundo a teoria de reflectância total atenuada, técnica usada neste trabalho.

$$EPL = d_p \cdot xN \quad \text{Equação 5}$$

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \theta_{ef} - n_{21}^2)^{1/2}} \quad \text{Equação 6}$$

onde d_p = profundidade de penetração, em cm

λ = comprimento de onda, em cm

n_1 = índice de refração do cristal de ATR (2,43 para ZnSe)

n_{21} = razão entre o índice de refração da amostra ($n_2 = 1,52$) e do cristal (n_1)

θ_{ef} = ângulo de incidência efetivo, em graus (45°)

$$N = \frac{l}{t} \cot \theta_{ef} \quad \text{Equação 7}$$

onde N = número de reflexões totais internas do cristal

l = comprimento do cristal, em cm

t = espessura do cristal, em cm

Para nosso caso os valores encontrados estão representados na Tabela 4 a seguir:

Tabela 4: Valores dos parâmetros utilizados nos cálculos quantitativos de carbonilas.

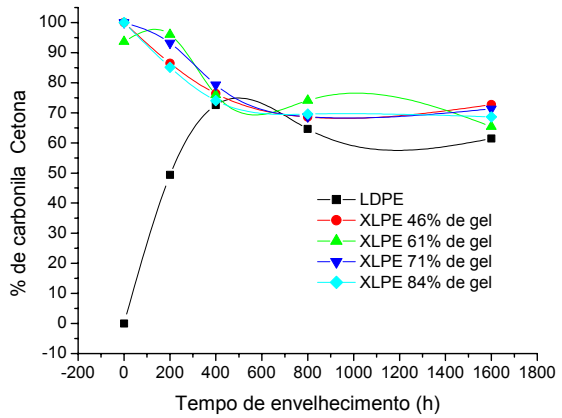
ν (cm^{-1})	λ (cm)	n_1 2000cm^{-1}	θ	n_2 2000cm^{-1}	n_{21}	d_p (cm)	N	EPL (cm)
1773	0,000564016	2,43	45	1,52	0,6255144	0,000112028	17	0,001867135
1736	0,000576037	2,43	45	1,52	0,6255144	0,000114416	17	0,00190693
1714	0,000583431	2,43	45	1,52	0,6255144	0,000115884	17	0,001931406

n_1 = índice de refração do polímero na região do infravermelho em 2000 cm^{-1}

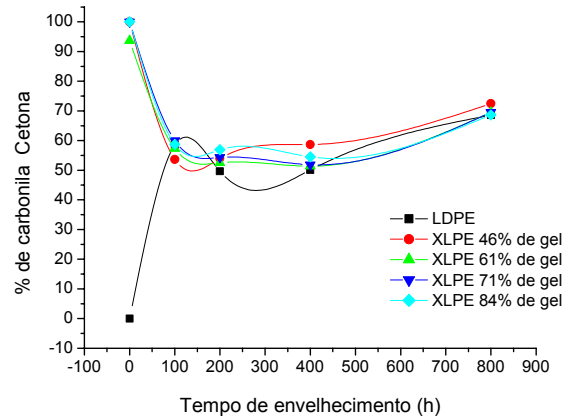
n_2 = índice de refração do cristal de ATR na região do infravermelho em 2000 cm^{-1}

Nas Figuras 56 a 58 estão apresentados os resultados quantitativos das diferentes carbonilas em percentuais de formação de cada tipo com o tempo de envelhecimento nas câmaras de WOM e QUV. A quantidade relativa de carbonilas cetônicas no XLPE original foi tomada como 100% visto que esta foi a única função carbonílica encontrada, e ao mesmo tempo este valor foi de 0% para o LDPE de partida, que não apresentou nenhuma espécie carbonílica. Desta forma, a medida que outros tipos de carbonila foram sendo formados no decorrer do envelhecimento, o valor relativo da carbonila cetônica apresentou um decaimento, com o tempo de exposição, conforme pode ser visto pela inspeção das figuras correspondentes.

Nas Figuras 59 a 61 são apresentados os gráficos contendo a concentração de carbonilas em mol/kg de polietileno. Nota-se que os perfis de todas as curvas reproduzem o comportamento dos gráficos dos índices de carbonilas (Figuras 53 a 55), mas agora tem-se as concentrações de cada tipo de carbonila, podendo ser feita a comparação entre os diferentes tipos de grupos carbonílicos formados, o que não era possível através de índices. Observa-se que o número de mols de carbonilas formadas na câmara de QUV é praticamente o dobro do observado para a câmara de WOM, que pode ser explicado pela irradiância da lâmpada no QUV a 313 nm ser energeticamente equivalente à energia de dissociação de ligações C-C e C-H. Os produtos carbonílicos majoritários formados foram as cetonas, seguidas pelos ésteres e por último as γ -lactonas. Os polietilenos reticulados apresentaram valores levemente superiores de concentração dos grupos carbonílicos em comparação ao LDPE, mostrando que a presença de subprodutos de reticulação e condições de processamento influenciam a vida útil dos materiais, principalmente devido à reações de oxidação.

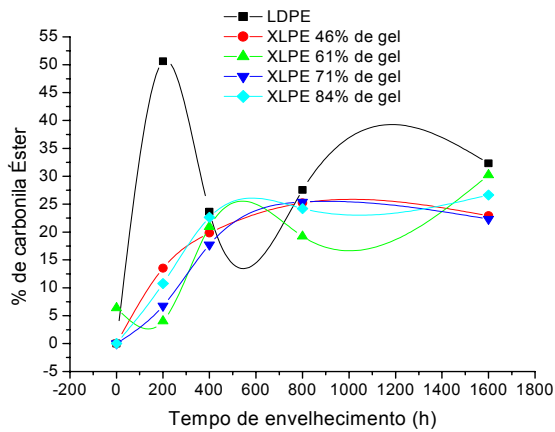


(A)

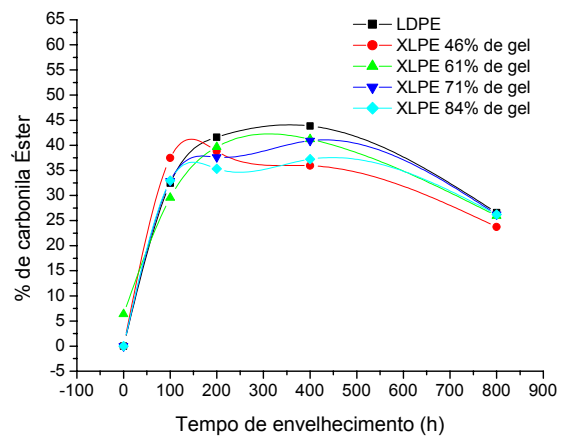


(B)

Figura 56: Teor de carbonilas do tipo cetona formadas durante a exposição nas câmaras de envelhecimento acelerado – (A) WOM e (B) QUV.

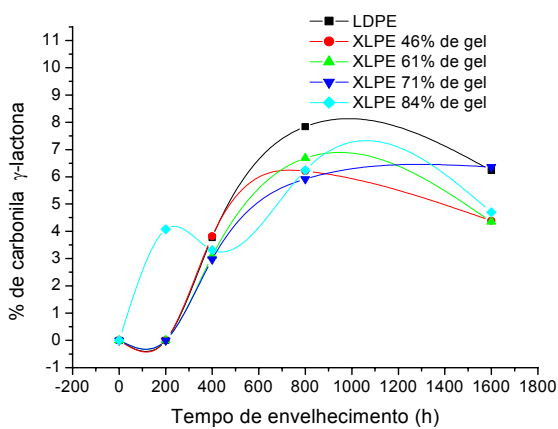


(A)

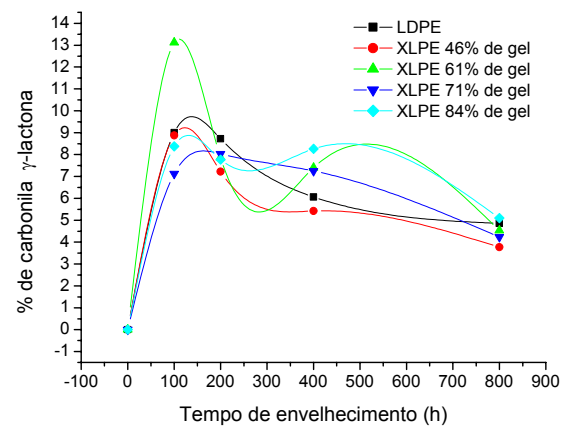


(B)

Figura 57: Teor de carbonilas do tipo éster formadas durante a exposição nas câmaras de envelhecimento acelerado – (A) WOM e (B) QUV.

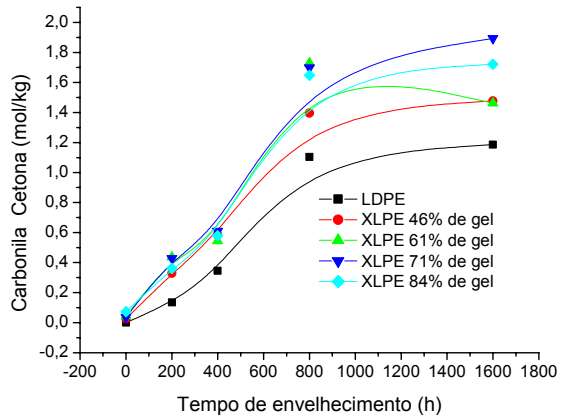


(A)

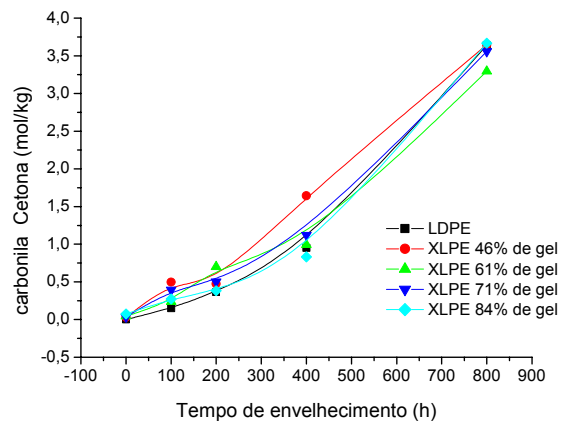


(B)

Figura 58: Teor de carbonilas do tipo γ -lactona formadas durante a exposição nas câmaras de envelhecimento acelerado – (A) WOM e (B) QUV.

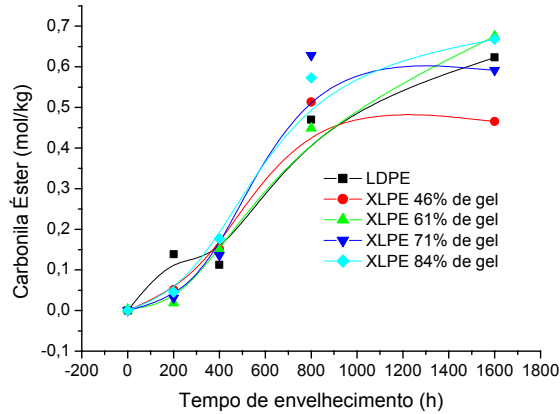


(A)

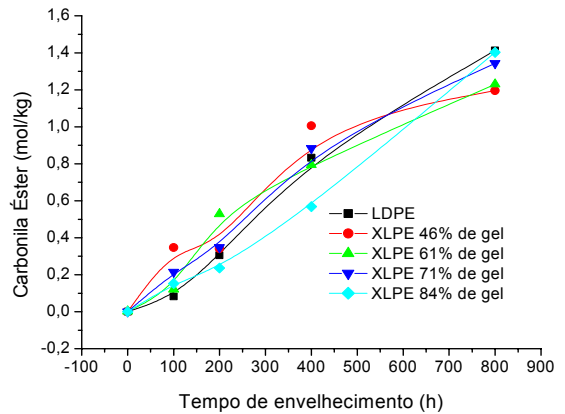


(B)

Figura 59: Variação da concentração de carbonilas do tipo cetona formadas durante o envelhecimento nas câmaras: (A) WOM e (B) QUV.

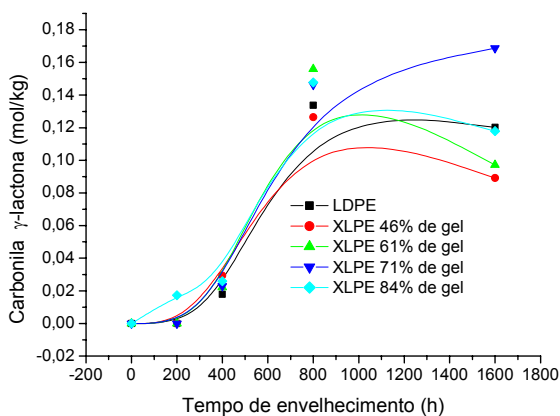


(A)

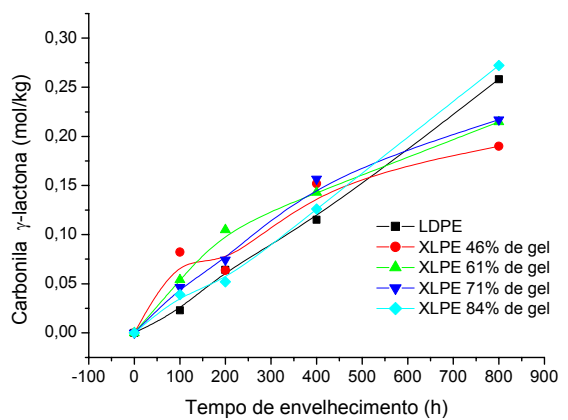


(B)

Figura 60: Variação da concentração de carbonilas do tipo éster formadas durante o envelhecimento nas câmaras: (A) WOM e (B) QUV.



(A)



(B)

Figura 61: Variação da concentração de carbonilas do tipo γ -lactona formadas durante o envelhecimento nas câmaras: (A) WOM e (B) QUV.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ensaio de inchamento no equilíbrio e teor de gel:

1. Com tempos maiores que 10 minutos e temperaturas acima de 160° C o teor de gel e a densidade de ligações cruzadas alcançam um platô, cessando o efeito de aumentos na concentração de agente reticulante, tempo e temperatura.
2. A maior parte do processo de entrecruzamento ocorre nos primeiros minutos de cura, não sendo necessário longos tempos de reação, que podem ser deletérios, levando à formação de produtos de degradação.
3. Os valores máximos de reticulação obtidos, expressos em teor de gel foram: 59% (0,5% DCP); 75% (1,00% DCP); 79% (1,25% DCP) e 84% (1,50% DCP).
4. Os resultados indicam que o tipo de cristalização que ocorre no material reticulado segue preferencialmente o modelo de cristalização lamelar de Flory com cadeias alinhadas paralelamente, o que explicaria a existência de até 32% de cristalinidade no material 100 % reticulado.
5. Teor de gel e \bar{M}_c estão diretamente relacionados: teor de 82-84%, 77%, 70% e 55% correspondem a valores de \bar{M}_c próximos a 6400 g/mol, 9000 g/mol, 14000-17000 g/mol e 55000-60000 g/mol, respectivamente.

Ensaio mecânicos:

6. As amostras exibiram dois tipos distintos de fratura: as novas e pouco envelhecidas apresentaram escoamento a frio e comportamento mais dúctil, enquanto que as expostas por longo tempo mostraram curvas do tipo ruptura frágil.
7. Os materiais não expostos apresentaram aumento da tensão na ruptura de até 69%, diminuição do módulo elástico de até 54% e da tensão de escoamento de 3,5% com o aumento do teor de gel.
8. Os materiais expostos nas câmaras de WOM e QUV tiveram aumentos do módulo elástico entre 10 a 70% e da tensão de escoamento entre 79 e 100%, diminuição da tensão entre 300 a 350% e do alongamento na ruptura (97%) com o aumento do tempo de envelhecimento.

Ensaio dinâmico-mecânico:

9. As curvas de módulo de perda apresentaram uma transição na faixa de temperatura de -30° a 0° C atribuída à relaxação β . Esta não foi afetada pela densidade de ligações cruzadas, indicando estar relacionada com a movimentação das ramificações.
10. A energia de ativação para a relaxação β variou de 53 a 200 kJ/mol, não apresentando uma tendência de comportamento.
11. Com o aumento do tempo de exposição nas câmaras, houve um alargamento e deslocamento da transição β para temperaturas mais altas.
12. Verificou-se o surgimento de uma nova relaxação na faixa de -80° C a -60° C, com aumento da reticulação e do tempo de envelhecimento. Esta transição pode estar associada a uma transição γ e atribuída ao movimento virabrequim de segmentos com até 5 carbonos, ou a uma sub-beta (β'), devido às modificações estruturais do polímero.
13. O módulo de armazenamento E' apresentou valores até 25% maiores do que o LDPE .

FTIR:

14. Observou-se a formação de grupos carbonílicos referentes à cetona, éster e/ou aldeído e γ -lactona.
15. Ocorreu incrustação de sais na superfície da amostra, provenientes da água de spray usada nas câmaras de intempérie com bandas de forte absorção na faixa de 1300 a 1100 cm^{-1} (grupos sulfato).
16. Observou-se a formação de acetofenona, subproduto do peróxido de dicumila e carbonila tipo cetona, nas amostras novas de XLPE. O grupamento cetona foi provavelmente formado pela degradação do material durante o processamento.
17. De um modo geral, foram observados maiores índices de carbonila nas amostras de XLPE do que nas amostras de LDPE envelhecidas. O mesmo comportamento foi observado quando a concentração de carbonilas foi expressa em mol/kg de polietileno.
18. Foi feita a quantificação dos diferentes tipos de carbonila sendo que o componente majoritário formado foi cetona (50 a 70%), seguida de éster (20 a 40%) e γ -lactona (inferior 10%).

19. As quantidades máximas de grupamentos carbonila formadas foram de aproximadamente 3,6 mol/kg de polietileno de carbonila cetônica, 1,4 mol/kg de éster e cerca de até 0,27 mol/kg de γ -lactona. Estes valores foram obtidos no envelhecimento em QUV. Para o WOM estes valores máximos caem para cerca da metade.
20. Houve consumo de grupamentos vinilideno durante a reticulação, mas as vinilas mantiveram seu índice em torno de 0,0018 não tendo sua concentração afetada pelo entrecruzamento.
21. Os índices de vinila aumentaram durante todo o tempo de exposição em WOM e QUV, sugerindo que o processo de cisão de cadeia ocorre pelo mecanismo Norrish II.
22. Os índices de carbonila tiveram uma estabilização a partir de 800h no WOM, indicando a estabilização dos processos de oxidação. No QUV observou-se aumento contínuo desses índices.
23. Os altos índices de -OH observados nos XLPE's novos (entre 0,42 e 0,61, contra 0,16 do LDPE) indicam a possível formação de hidroperóxidos, álcool cumílico (subproduto do DCP), grupamentos hidroxila e carboxila no polímero.

Microscopia Eletrônica de Varredura:

24. Observou-se o trincamento dos materiais com o envelhecimento devido à ação do calor, ao inchamento ocorrido pela absorção de água (proveniente do spray simulando chuva) e à contração provocada pelo aumento de cristalinidade.
25. No envelhecimento por WOM houve propagação preferencial das trincas.
26. As amostras expostas no QUV tiveram trincas mais profundas e em maior número, formando um mosaico.

Difratometria de raios-X:

27. Houve diminuição da cristalinidade (de até 7%) com o aumento do teor de gel, indicando que a reticulação estaria desfavorecendo a cristalização.
28. Observou-se aumento de cristalinidade (de 40 a 53%) com o aumento do tempo de envelhecimento. Esse resultado poderia ser uma indicação da ocorrência de cisão de cadeias que proporcionaria maior mobilidade e portanto maior possibilidade para a cristalização.

29. Comprovou-se a existência de cristalinidade no polímero totalmente reticulado (cerca de 32%), corroborando o modelo de cristalização descrito por Flory, onde cadeias vizinhas alinhadas e entrelaçadas e não dobradas formariam as lamelas, podendo acomodar pontos de entrecruzamento dentro das regiões interlamelares e interesferulíticas da fase cristalina. A partir destes dados foi proposta uma morfologia para o XLPE, não encontrada na literatura.

Tipo de envelhecimento acelerado:

30. O envelhecimento no QUV é mais danoso que o WOM, devido ao fato da energia associada ao comprimento de onda de maior irradiância da lâmpada (313 nm – $6,32 \times 10^{-19}$ J por fótons) estar muito próximo do valor da energia de dissociação de ligações C—C ($6,32 \times 10^{-19}$ J por ligação¹⁴⁵) e C—H ($6,59 \times 10^{-19}$ J por ligação¹⁴⁵).

Tipo de polímero:

31. Os polímeros reticulados são mais suscetíveis à degradação, sendo mais intensamente oxidados e apresentando um aumento de cristalinidade maior do que o LDPE original e também trincamento mais acentuado.

32. Os XLPE's novos têm melhores propriedades mecânicas (menor alongamento na ruptura e maior tensão na ruptura), ou seja, são materiais com maior estabilidade dimensional e que resistem mais à quebra que o LDPE.

33. A presença dos subprodutos de reticulação tais como a acetofenona e o álcool cumílico mostraram uma ação deletéria para a estabilidade química do XLPE quando submetido ao envelhecimento.

34. A reticulação por si só não garante melhor desempenho dos materiais, sendo necessário algum tipo de aditivação com antioxidantes e/ou anti-UVs que garantam maior tempo de integridade química ao material, para que este possa ser utilizado industrialmente sem maiores problemas, principalmente em redes de distribuição de energia elétrica do tipo aéreas compactas, que são diretamente expostas à radiação solar.

Correlação entre processamento e propriedades:

35. Os XLPE's mostraram, em relação ao LDPE, menor cristalinidade, maior estabilidade dimensional, maior resistência à quebra, maior estabilidade térmica e menor estabilidade química.

Correlação entre envelhecimento e propriedades:

36. Os XLPE's foram mais suscetíveis ao envelhecimento do que o LDPE original.

37. LDPE e XLPE's apresentaram aumento de cristalinidade, diminuição das propriedades mecânicas, diminuição da estabilidade térmica e da estabilidade química, provável cisão de cadeias (diminuição de massa molar), com o aumento do tempo de exposição, em ambas as câmaras de envelhecimento acelerado.

CONCLUSÕES

1. A partir de 160° C e 10 minutos o teor de gel e a densidade de ligações cruzadas do LDPE alcançam valores constantes, onde aumentos na concentração de agente reticulante, no tempo e na temperatura da reação de reticulação não exercem influência sobre estes parâmetros.
2. Ensaio de inchamento no equilíbrio a frio e a quente mostraram duas faixas de valores de massa molar entre pontos de entrecruzamento. Este resultado aliado a um teor de 32% de cristalinidade para o material completamente reticulado, levou à proposição de um modelo morfológico, onde a cristalização seria mais favorecida pelo modelo de Flory do que o modelo da cadeia dobrada.
3. O comportamento mecânico das amostras mostrou dois tipos distintos de fratura: escoamento a frio (dúctil) para as amostras novas e pouco envelhecidas, e ruptura frágil para as amostras expostas por tempos mais longos.
4. O envelhecimento provocou aumentos no módulo elástico e na tensão de escoamento, enquanto tensão e alongamento na ruptura sofreram diminuição.
5. O aumento de cristalinidade com o envelhecimento, comprovado por XRD, foi atribuído à cisão de cadeia, ao recozimento devido à temperatura dentro das câmaras (50 a 60° C), e à cristalização secundária.
6. Nas amostras novas, as curvas dinâmico-mecânicas apresentaram uma relaxação na faixa de -30° a 0° C atribuída à movimentação das ramificações não sofrendo alteração com o aumento do teor de gel.
7. Com o aumento do teor de gel e tempo de exposição, além da relaxação β , as curvas de DMA apresentaram uma relaxação na faixa de -80° a -60° C, possivelmente devida a uma transição γ (movimento virabrequim de segmentos de cadeia com até 7 carbonos) ou a uma transição β' .

8. Nas micrografias de SEM foi observado o trincamento dos materiais envelhecidos, principalmente nos polietilenos reticulados, como forma de alívio das tensões criadas pelo envelhecimento.
9. Através do ATR-FTIR foram monitorados os índices de grupos hidroxila e vinila com o tempo de envelhecimento e a formação dos subprodutos de reticulação por peróxido (acetofenona, álcool cumílico). Os polietilenos reticulados apresentaram grupos carbonila cetônicos após o processamento, formados pela termodegradação do material durante a reticulação.
10. Foi feito o ajuste dos espectros de ATR-FTIR, separando as áreas das diferentes carbonilas formadas pelo envelhecimento (cetonas, ésteres e/ou aldeídos e γ -lactona) e quantificando cada tipo através da lei de Lambert-Beer em mol/kg de polietileno.
11. Os polietilenos reticulados não envelhecidos apresentaram melhores propriedades mecânicas do que o LDPE, mas foram mais suscetíveis à degradação com o tempo de exposição.

PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- envelhecimento elétrico, mecânico e térmico separadamente, para determinar a influência de cada tipo de solicitação no comportamento e modificações do material;
- envelhecimento com multiestressamento de amostras de laboratório e cabos reais para verificar o sinergismo ou antagonismo dos mecanismos de degradação atuando em conjunto;
- envelhecimento de amostras aditivadas com antioxidante e/ou anti-UV para comparação com amostras não aditivadas;
- caracterização térmica por DSC, para comprovar a melhoria da estabilidade térmica com a reticulação;
- caracterização dielétrica dos materiais;
- caracterização das propriedades nanomecânicas;
- aplicação da análise multivariada para quantificação dos produtos de degradação e comparação com algum método de validação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Steennis E. F. and Kreuger F.H. *IEEE – Trans. on Elect. Insul.* 1990, EI-25: 989.
- [2] Ross R. *KEMA Scientific and Technical Reports*. 1990, 8: 209.
- [3] Ciuprina F., Teissèdre G. and Folippini J. C. *Polymer*. 2001, 42: 7841.
- [4] Han S. O., Lee D. W. and Han O. H. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 63: 237.
- [5] Chen J. L., Filippini J. C. *IEEE Trans.*, 1993, EI 28: 271.
- [6] Raharimalala V., Poggi Y., Filippini J. C. *IEEE Trans.*, 1994, DEI 1: 1094.
- [7] Fukuda T., Irie S., Asada Y., Maeda M., Nakagawa H. and Yamada N. *IEEE Trans. on Elect. Insul.*, 1982, EI-17: 386.
- [8] Mark J. E. *Physical Properties of Polymers Handbook*. New York: AIP Press, 1996. p. 409.
- [9] Edited by Staff of Modern Plastics Magazine. *Plastics Handbook*. New York: McGraw-Hill, Inc., 1994. p. 237.
- [10] Iow R. *REE Special Cables*, 1998, 35.
- [11] Caron L. E.. *Correlação entre o Comportamento Mecânico, Elétrico e Térmico e o Teor de Negro de Fumo em PEDB Reticulado (XLPE)*. São Carlos, 1996. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos.
- [12] Celina M. and George G. A. *Poly. Degrad. and Stab.* 1995, 48: 297.
- [13] Beveridge C. and Sabiston A. *Mater. & Des.*, 1987, 8: 263.
- [14] Currat C. *Wire J. Int.* 1984, 17: 60.
- [15] Kircher K. *Chemical Reactions in Plastics Processing*. Carl Hanser Verlag, Minhc, 1987, p. 153.
- [16] Lazar M., Rado R. and Rychly J. *Adv. Polym. Sc.* 95. Springer Verlag, Berlin, 1990, p. 149.
- [17] Gross L. H. *Wire J. Int.* 1988, 21: 59.
- [18] Scott. H. G. *Midland Silicones Ltd.*, US Patent 3 646 155, 1972.
- [19] Munteanu D. *Metal-Containing Polymeric Systems*. Ed. J. E. Sheats et al. Plenum Press, New York, 1985, p. 479.
- [20] Elf Atochem North America, Inc. *Organic Peroxides*, Philadelphia, 1992.
- [21] Dissado L. A. and Fothergill J.C. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, Ed. G.C. Stevens, Peter Peregrinus, London, UK, 1992.
- [22] Mitsumoto S.I. Annual Report – *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, San Francisco, 1996, 157.
- [23] Ohki Y., Hirai N., Kobayashi K., Minami R., Okashita M. and Maeno T. Annual Report – *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2000, 535.
- [24] Amyot N., Lee S. Y., David E. and Lee I. H. Annual Report – *Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2000, 743.
- [25] Das-Gupta D. K. and Barbarez M.K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1973, 6: 867.
- [26] Das-Gupta D. K. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 1994, 10: 5
- [27] Esmanhoto E. J. *Aspectos da Fotodegradação de Polímeros Orgânicos e o Elastômero EPDM*. Curitiba, 1998. Monografia (Especialização em materiais para o setor elétrico) - Curso de Especialização em Materiais para o Setor Elétrico, Universidade Federal do Paraná.
- [28] Gijsman P, Hennekens J and Janssen K. *Am. Chem. Soc.*, 1996, 622.
- [29] Kockott D. *Polym. Degrad. Stab.*, 1989, 25: 181.
- [30] Satoto R., Subowo W. S., Yusiasih R., Takane Y., Watanabe Y. and Hatakeyama T. *Polym. Degrad. Stab.*, 1997, 56: 275.
- [31] Kurtz S. M., Muratoglu O. K., Buchanan F., Currier B.; Gsell R., Greer K., Gualtieri G., Johnson R., Schaffner S., Sevo K.; Spiegelberg S., Shen F. W. and Yau S. S.. *Biomaterials*, 2001, 22: 1731.
- [32] Carrasco F. Pagès P., Pascual S. and Colom X. *Eur. Polym. J.*, 2001, 37: 1457.
- [33] Tidjani A. *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 68: 465.
- [34] Gugumus F. *Die Angew. Makromol.*, 1990, 182: 111.
- [35] Lacoste J., Carlsson D. J., Falicki S. and Wiles D. M. *Polym. Degrad. Stab.*, 1991, 34: 309.
- [36] Jin C., Christensen P.A., Egerton T.A and White J.R., *Polymer*, 2003, 44: 5969.
- [37] Barkhudaryan V. G. *Polymer*, 2000, 41: 5787.
- [38] Amin M. U., Scott G., Tillekeraine L. M. *Eur. Polym. J.*, 1975, 11: 85.

- [39] Chirinos-Padron A. J., Hernandez P. H., Chavez E., Allen N.S., Vasiliou C., DePoortere M. *Eur. Polym. J.*, 1987, 23: 935.
- [40] Sack S.; Wagner H. and Steger E. *Acta Polimerica*, 1985, 36: 305.
- [41] Allen N. S., Homer J., McKellar J. F., Wood D. G. M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21: 3147.
- [42] Allen N. S. *Polym. Degrad. Stab.*, 1984, 6: 193.
- [43] Scott G. *Am. Chem. Soc.*, Symp. , 1976, 25: 340.
- [44] Charlesby A., Partridge R. H. *Proc. Roy. Soc.* 1965, A283: 312.
- [45] Carlson D. J., Wiles D. M. *J. Polym. Sci, Polym. Letts. Ed.*, 1973, 11: 759.
- [46] Barlow A. *IEEE Elect. Insul. Magaz.*, 1991, 7: 8.
- [47] Allen N. S., Edge M., Holdsworth D., Rahman A.; Catalina F., Fontan E., Escalona A. M. and Sibon F. F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 67: 57.
- [48] Gijsman P., Meijers G. and Vitarelli G. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 65: 433.
- [49] Gonzalez-Valadez A., Cervantes-UC J. M. and Veleva L. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 63: 253.
- [50] Gonzalez-Valadez A. and Veleva L. *Polym. Degrad. Stab.*, 2004, in press.
- [51] Khabbaz F.; Albertsson A.-C. and Karlsson S., *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 63: 127.
- [52] Sanchez-Sòlis A. and Estrada M. R., *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, 52:305.
- [53] Gordienko V. P. and Dmitriev, Y. A., *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, 53: 79.
- [54] Sampers J. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 76: 455.
- [55] Mendes L.C., Rufino E.S., Paula F. O. C., Torres Jr A.C. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, 79: 371.
- [56] Peña J. M., Allen N. S., Edge M., Liauw C. M. e Valange B. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, 72: 259.
- [57] Haider N. and Karlsson S. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 64: 321.
- [58] Scoponi M., Cimmino S., Kaci M. *Polymer*, 2000, 41: 7969.
- [59] Liauw C.M, Childs A., Allen N.S., Edgea M., Franklin K.R., Collopy D.G. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 63: 391.
- [60] Liauw C.M, Childs A., Allen N.S., Edgea M., Franklin K.R., Collopy D.G. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 65: 207.
- [61] Lee A. W., Santerre J. P. and Boynton E. *Biomaterial*, 2000, 21: 851.
- [62] McLaughlin W. L., Silverman J.I; Al-Sheikhly M., Chappas W. J., Zhan-Jun L., Miller A. and Batsberg-Pedersen W. *Rad.Phys. Chem.*, 1999, 56: 503.
- [63] Guadagno L., Naddeo C., Vittoria V., Camino G. and Cagnani C. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, 72: 175.
- [64] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 60: 119.
- [65] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, 49: 29.
- [66] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, 72: 4079.
- [67] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, 52: 131.
- [68] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, 52: 145.
- [69] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, 52: 159.
- [70] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1996, 53: 161.
- [71] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1997, 55: 21.
- [72] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 62: 235.
- [73] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 62: 245.
- [74] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 65: 5.
- [75] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1995, 49: 29.
- [76] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 76: 95.
- [77] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 76: 381.
- [78] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, 74: 327.
- [79] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 76: 329.
- [80] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 77: 147.
- [81] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, 65: 259.
- [82] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 68: 337.
- [83] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 75: 55.
- [84] Gugumus F. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 75: 131.
- [85] Colin X., Fayolle B., Audouin L., Verdu J.. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, 80: 67.

- [86] Corrales T., Catalina F., Peinado C., Allen N. S., Fontan E. *J.Photoch.Photobio.A: Chemistry*, 2002, 147: 213.
- [87] Gao Z., Amasaki I., Nakada M. *J.Anal. Appl.Pyrol.*, 2003, 67: 1.
- [88] Gao Z., Amasaki I., Kanekoa T., Nakada M. *Polym. Degrad. and Stab.*, 2003, 81: 125.
- [89] Staggs J.E.J. *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, 76: 37.
- [90] Bormashenko E., Pogreb R., Sheshnev A., Shulzinger E., Bormashenko Y., Sutovski S., Pogreb Z. and Katzir A. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, 72: 125.
- [91] Uhnat M. and Kudla S. *Polym. Degrad. and Stab*, 2001, 71: 69.
- [92] Uhnat M. and Kudla S. *Polym. Degrad. Stab.*, 2001, 71: 75.
- [93] Wu Q., Qu B., Xu Y. and Wu Q. *Polym. Degrad. Stab.*, 2000, 68: 97.
- [94] Langlois V., Meyer M., Audouin L. and Verdu J. *Polym. Degrad. Stab.*, 1992, 36: 207.
- [95] Langlois V.; Audouin L., Courtois P. and Verdu J. *Die Angew.Makromol. Chemie*, 1993, 208: 47.
- [96] American Standards for Testing and Materials. *Standard Practice for Operating Light-Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) with and without Water for Exposure of Nonmetallic Materials*, ASTM G26. Easton, 1994.
- [97] American Standards for Testing and Materials. *Standard Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials*, ASTM G53. Easton, 1996.
- [98] American Standards for Testing and Materials. *Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*, ASTM D792. Easton, 1991.
- [99] Norma Brasileira Registrada. *Tração à Ruptura em Materiais Isolantes e Coberturas Protetoras Extrudadas para Fios e Cabos Elétricos*, NBR 6241, 1980.
- [100] Flory P. J. and Rehner J. *J. Chem. Phys.*, 1943, 11: 572.
- [101] Flory P. J. *J. Chem. Phys.*, 1950. 18: 108.
- [102] Akcelrud L. *Rev. Bras. Eng.*, 1993, 10: 107.
- [103] Amin M., Nasr G. M., Attia G. and Gomaa A. S. *Mater.Letters*. 1996, 28: 207.
- [104] Gwaily S. E., Badawy M. M., Hassan H. H. and Madani M. *Polym. Test.*. 2003, 22: 3.
- [105] Youssef M. H. *Polymer Testing*. 2003, 22: 235.
- [106] Sawadzki S. F., Sereda L. and Akcelrud L. *Intern. J. Polymeric Mater.*, 1996, 33: 31.
- [107] Hendra P. J., Peacock A. J. and Willis H. A. *Polymer*, 1987, 28: 705.
- [108] Smedberg A., Hjertberg T. and Gustafsson B. *Polymer* 2003, 44: 3395.
- [109] Elf Atochem North America, Inc. *Organic Peroxides*, Philadelphia.
- [110] Williams D. J. *Polym. Sci. Engin.*. Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, 1971, p. 401.
- [111] Khabbaz F., Albertsson, A.-C., Karlsson S. *Polym. Degrad. Stab.*, 61: 329.
- [112] Hamid S. H., Amin M. B. *J. Appl.Polym. Sci.*, 1995, 55: 1385.
- [113] Budrugaec P., Segal E. *J. Therm. Anal.*, 1998. 53: 801.
- [114] Gulmine J. V., Janissek P. R. Heise H. M. and Akcerud L. *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, 79: 385.
- [115] Mark H. F., Gaylord N. G. and Bikales N. M. *Encyclopeida of Polymer Science and Technology*, New York: Interscience Publishers, 1964, vol. 8, p. 445-512.
- [116] Mark H. F., Gaylord N. G. and Bikales N. M. *Encyclopeida of Polymer Science and Technology*, New York: Interscience Publishers, 1964, vol. 7, 292-357.
- [117] Kaufman H. S., Falcetta J. J. *Introduction to Polymer Science and Technology*, New York: John Wiley, 1977, p. 334-404.
- [118] Pegoretti A., Ashkar M., Migliaresi C. and Marom G. *Composites Science and Technology*, 2000, 60: 1181.
- [119] Cerrada M. L., Pereña J. M., Benavente R. and Pérez E. *Polymer*, 2000, 41: 6655.
- [120] Sirotkin R. O. and Brooks N. W., *Polymer*, 2001, 42: 9801.
- [121] Boyd R. H. *Polymer*, 1985, 26: 323.
- [122] Boyd R. H. *Polymer*, 1985, 26: 1123.
- [123] Popli R., Glotli M. and Mandelkern L. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1984. 22: 407.
- [124] Klein D. E., Sauer J. A., Woodward A. E. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1984, 22:407.
- [125] Nitta K.-h., Tanaka A. *Polymer*, 2001; 42: 1219-1226.
- [126] Boyd R. F. *J Polym Sci, Polym Symp*, 1975, 50: 189.
- [127] Berticat P., Ai B., Giam H. T., Chatain D. and Lacabanne C. *Makromol. Chem*, 1976, 177: 1583.
- [128] Kakizaki M. and Hideshima T. *J. Macromol. Sci. Chem.* 1974, A8(1): 157.

- [129] Boyer R. F. *Macromolecules*, 1973, 6: 288.
- [130] Crissman J. M. *J Polym. Sci. Polym. Phys.* 1975; 13: 1407.
- [131] Wollbourn A. H. *Trans. Farad. Soc.* 1968; 54: 717.
- [132] Deniss M. L. *J Appl Phys* 1959; 1:121.
- [133] Sayer J. A., Swanson S. R., Boyd R. H. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1978; 16: 1739.
- [134] Shatzki T. G. *J Polym Sci* 1962; 57:496.
- [135] Boyer R. F. *Rubber Ver* 1963; 34: 1303.
- [136] Khanna Y. P., Turi E. A., Taylor T J., Vickroy V. V. and Abbot R. F. *Macromolecules*, 1985; 18: 1302.
- [137] Kowalski, E. L. *Estudo Comparativo entre as Amostras de Polietileno com Negro de Fumo Comercial e com Negro de Fumo Tratado Superficialmente pela Técnica da Corrente Termicamente Estimulada (TSC)*. Curitiba, 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia PIPE, Universidade Federal do Paraná.
- [138] Das-Gupta, D. K. *J. of Electrostatics*. 51-52: 159.
- [139] LAREDO, E.; SUAREZ, N.; BELLI, A. and MARQUEZ, L. *J. Polym. Sci.: Part B: Polymer Physics*, 1996, 34: 641.
- [140] LAREDO, E.; SUAREZ, N.; BELLO, A.; ROJAS DE GÁSCUE, B.; GOMEZ, M. A. and FATOU, J. M. G. *Polymer*, 1996, 40: 6405.
- [141] Zbinden R. *Infrared Spectroscopy of High Polymers*. New York: Academic Press., 1964. p. 263.
- [142] Haslam J., Willis H. A., Squirrel D. C. M. *Identification and Analysis os Plastics*. 2nd.ed. New York: John Wiley & Sons, 1983, p. 748.
- [143] Setenescu R., Jipa S., Osawa Z. *Polym. Degrad. Stab.*, 1998, 60: 377.
- [144] Kupper L., Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H M. *Vibrat. Spectr.*, 2003, 34: 63..
- [145] Solomons T. W. G. *Organic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1992. p. 1198.