OTIMIZAÇÃO DE PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLIETILENO RETICULADO POR SILANO

Geovanio Lima de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:	
	Prof ^a . Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.
	Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.
	Dr ^a Magali Silveira Pinho, D.Sc.
	Dr ^a Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL ABRIL DE 2008

OLIVEIRA, GEOVANIO LIMA DE

Otimização de Processamento e Propriedades Mecânicas de Polietileno Reticulado por Silano [Rio de Janeiro] 2008

XII, 84 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M. Sc.,

Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008)

Dissertação - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

- 1. Reticulação por Silano
 - I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida e por mais uma vitória conquistada;

A Professora Marysilvia Ferreira da Costa, pelo apoio, dedicação e atenção durante o desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus pais, pelo exemplo de dignidade, cidadania e amor que souberam passar;

Aos meus irmãos Wellington e Sílvia, pelo incentivo e em especial a minha sobrinha e afilhada Samara por tornar a minha vida mais alegre;

Ao Professor Maxwel Ribeiro Moreira, pela amizade, apoio, ajuda e atenção;

Aos familiares avelarenses e goianos, pelo carinho e pelas orações;

Aos amigos do Laboratório de Polímeros, em especial Jeremias, Rodrigo e Viviane;

Ao amigo Nílson pela amizade e pelos momentos de estudos realizados durante o curso;

Ao Senhor Roberto pela disponibilidade das ferramentas da oficina mecânica;

A Ipiranga Petroquímica e ao Senhor Carlos Alberto Barros Tavares por terem cedido a resina utilizada no desenvolvimento deste trabalho;

A GE Advanced Materials-Silicones pela concessão do agente reticulante e iniciador;

A CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos;

Aos Laboratórios de Cerâmicos, IMA e NUCAT pelas análises e disponibilidade dos equipamentos;

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

OTIMIZAÇÃO DE PROCESSAMENTO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLIETILENO RETICULADO POR SILANO

Geovanio Lima de Oliveira

Abril/2008

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, as condições de processamento, tais como, faixa de temperatura e rotação foram otimizadas para garantir ao polietileno de alta densidade (PEAD), modificado quimicamente por adição de silano, melhores propriedades mecânicas. Com a otimização, a faixa de temperatura (185, 195, 215, 200 °C) e a rotação de 60 rpm foram transportadas para uma extrusora mono-rosca, onde a graftização do material foi promovida com a mistura de PEAD e 5% de peróxido com 3 e 4% de silano. Os produtos finais, em forma de fitas, permitiram a obtenção de corpos de prova que foram reticulados, sob pressão, com água a 100 °C em um sistema fechado. A caracterização do polietileno reticulado (PEX) foi realizada por extração com tricloroetileno, conforme a norma ASTM D 2765, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios-x e por análise termogravimétrica (TGA). No entanto, não foi possível observar uma diferença significativa nos difratogramas dos materiais analisados. A melhoria das propriedades mecânicas foi confirmada através de ensaios mecânicos de tração e fluência, conforme as normas ASTM D 638 e ASTM D 2990-01, respectivamente. O valor de tensão encontrado para o PEX com 4% de silano foi de aproximadamente 28 MPa, valor que foi superior ao do PEAD (24,5 MPa) e similar ao do PEX com 3% de silano (27 MPa). Essa diferença está relacionada às ligações cruzadas que garantem maior resistência ao material reticulado. Todavia, todos os materiais envelhecidos em petróleo apresentaram valor de tensão de aproximadamente 23 MPa, devido ao efeito plastificante na estrutura química dos materiais.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/ UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

OPTIMIZATION OF PROCESSING AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILANE CROSSLINKED POLYETHYLENE

Geovanio Lima de Oliveira

April/2008

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Departament: Metallurgic and Materials Engineering

In this work, the conditions of processing, such as, temperature range and rotation were optimized to guarantee better mechanical properties to the high density polyethylene (HDPE), modified chemically by silane addition. With the optimization, the temperature range of (185, 195, 215, 200 °C) and rotation of 60 rpm were transported for a single-screw extruder, where the graftization of the material was promoted with the mixture of HDPE and 5% of peroxide with 3 and 4% of silane. In form of tapes, the final products permitted to obtain probe bodies that were crosslinked, under pressure, with water at 100°C in a system closed. The characterisation of the crosslinked polyethylene (PEX) was carried out by extraction with trichloroethylene according to ASTM D 2765, Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), X-rays diffraction (DRX) and by thermal gravimetric analysis (TGA). However it was not possible to observe a significant difference in the difractrograms for the materials analyzed. The improvement of the mechanical properties was confirmed by the tensile stress and creep according to ASTM D 638 and ASTM D 2992-01, respectively. The tensile stress found for PEX with 4% of silane was of approximately 28 MPa, a greater value than that observed for PEAD (24,5 MPa) and similar for PEX with 3% of silane (27 MPa). This difference is related to the crosslinks that produce higher tensile stress to the materials. However, everybody the aged materials in petroleum presented a tensile stress value of approximately 23 MPa. This reduction is explained by plasticizer effect in the chemical structure of the materials.

ÍNDICE

I- ÍNDICE DE FIGURAS	ix
II- ÍNDICE DE TABELAS	xii
1- INTRODUÇÃO	1
2- OBJETIVO	3
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1- Polietileno	3
3.1.1- Aspectos gerais	3
3.2- Polietileno reticulado e suas aplicações	4
3.3- A importância da reticulação para o polietileno	5
3.4- Estrutura molecular do PEAD e PEX	6
3.5- Métodos de reticulação do PEAD	8
3.6- Mecanismo de reticulação do PEAD.	11
3.7- Conceitos sobre mistura	14
3.8- Propriedades Químicas do XLPE.	16
3.8.1- Análise de inchamento	16
3.9- Efeito do teor de gel na densidade	20
3.10- Estudo da cristalinidade de amostras de PEAD curadas por diferentes	s métodos de
reticulação	21
3.11- Viscoelasticidade	26
3.11.1- Fluência.	26
3.11.1.1- Efeito da reticulação sobre a fluência	28
3.12- Análise das condições de operação para a graftização de PEBD p	or adição de
silano	29
4- MATERIAIS E METODOLOGIA	33
4.1- Materiais.	33
4.2- Metodologia.	34
4.2.1- Preparação das amostras	34
4.2.2- Otimização das condições de processamento	34
4.2.3- Processamento e reticulação de PEX	36
4.2.4- Caracterização dos materiais.	37
4.2.4.1- Análise do teor de gel	37
4.2.4.2- Difração de Raios-X	37

4.2.4.3- Análise de Espectroscopia na região do Infravermelho	com
Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.2.4.4- Análise termogravimétrica (TGA)	38
4.2.4.5- Ganho de massa em petróleo e em álcool combustível	38
4.2.4.6 - Envelhecimento de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano	39
4.2.4.7- Ensaio mecânico de tração	40
4.2.4.8- Ensaio mecânico de fluência	40
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1- Avaliação do torque	42
5.2- Avaliação das propriedades mecânicas dos materiais para a otimização	das
condições de processamento.	45
5.3- Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho com Transform	nada
de Fourier	49
5.4- Caracterização por difração de Raios-x	51
5.5- Análise termogravimétrica.	52
5.6- Análise do teor de gel	54
5.7- Ganho de massa	56
5.8- Propriedades mecânicas dos materiais.	60
5.8.1- Resistência à tração.	60
5.8.2- Fluência	66
6- CONCLUSÕES	77
7- SUGESTÕES	79
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do PEAD [9]
Figura 2: Estrutura molecular do PEAD reticulado [9]
Figura 3: Esquema da reticulação por adição de peróxido [30]8
Figura 4: Mecanismo de graftização de vinilsilano no polietileno [38]11
Figura 5: Mecanismo de reticulação na presença de umidade do polietileno graftizado
por adição de silano [38]
Figura 6: Estrutura do PEX por radiação ou por adição de peróxido [38]13
Figura 7: Estrutura do PEX por adição de silano [38]
Figura 8: Possíveis diferenças entre redes da reticulação por adição de peróxido e por
adição de silano [39]14
Figura 9: Distribuição e dispersão de misturas [41]
Figura 10 (a): Teor de gel versus fator inchamento do PEBD reticulado por adição de
peróxido [30]
Figura 10 (b): Teor de gel versus fator de inchamento do PEBD reticulado por adição de
silano [30]
Figura 11: Peso molecular médio entre as ligações cruzadas das amostras de XLPE
usando a equação Flory-Rehner [30]
Figura 12: O fator de inchamento versus teor de gel para o PEBD reticulado por adição
de silano e por adição de peróxido. A concentração de ligação cruzada em cada amostra
está marcada sobre as curvas [30]20
Figura 13: Densidade como uma função do teor de gel para o PEAD modificado por
adição de peróxido de dicumila [49]
Figura 14: Grau de cristalinidade medido do calor de fusão durante a primeira etapa de
aquecimento (razão de aquecimento 20 °C/min) em função do teor de gel para o PEAD
(O) reticulado por adição de peróxido [curva-1]; (Δ) reticulado por radiação [curva-2]
(□) reticulado por umidade [curva-3] [52]
Figura 15: Grau de cristalinidade versus teor de gel medido durante o segundo
aquecimento para as amostras de PEAD: (O) reticulada por adição de peróxido [curva-
1]; (Δ) reticulada por radiação [curva-2]; (□) reticulada por umidade [curva-3] [52]24
Figura 16: Estágios representativos da deformação com o tempo [57]27

Figura 17: Fluência para o PEAD e para o PEX com 4% de silano reticulado por 90 min
[53]
Figura 18: Variação do torque com o teor de silano em 160 °C e 60 rpm [61]29
Figura 19: Variação da tensão após processamento com teor de silano em 160 °C e 60
rpm [61]30
Figura 20: Variação do torque com teor de DCP em 160 °C e 60 rpm [61]30
Figura 21: Variação da tensão após processamento com teor de DCP em 160 °C e 60
rpm [61]31
Figura 22: Variação do torque estabilizado versus rotação a 160 °C para o PEBD (
modificado por adição de silano e (♦) não modificado [61]31
Figura 23: Tensão versus rotação para graftização por adição de silano em (*) uma
etapa e (■) duas etapas [61]
Figura 24: Máquina para ensaio de tração40
Figura 25: Máquina para ensaio de fluência e relaxação
Figura 26: Variação do torque em função do tempo para PEAD processado em 50, 60
70 rpm
Figura 27: Variação do torque em função do tempo para mistura de PEAD com 3% de
silano processado em 50, 60 e 70 rpm44
Figura 28: Variação do torque em função do tempo para mistura de PEAD com 4% de
silano processado em 50, 60 e 70 rpm
Figura 29: Tensão no limite de escoamento e módulo elástico em função das condiçõe
de processamento de PEAD
Figura 30: Tensão no limite de escoamento e módulo elástico em função das condiçõe
de processamento de PEX com 3% de silano
Figura 31: Tensão no limite de escoamento e módulo elástico em função das condiçõe
de processamento de PEX com 4% de silano
Figura 32: Espectro de FTIR do PEAD e dos polietilenos reticulados com 3 e 4% de
silano
Figura 33: Difratogramas das amostras de PEAD e de PEX com 3 e 4% de agente
reticulante
Figura 34: Curva termogravimétrica do PEAD e PEX com 3 e 4% de silano53
Figura 35: Derivada da curva termogravimétrica do PEAD e PEX com 3 e 4% de
silano54

Figura 36: Variação de massa das amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano em
petróleo a 80 °C
Figura 37: Variação de massa das amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano
expostos ao álcool combustível a 60 °C59
Figura 38: Gráfico de resistência à tração versus deformação para PEAD e PEX com 3 e
4% de silano61
Figura 39: Gráfico comparativo da resistência à tração entre as amostras de PEAD
envelhecido e não envelhecido em álcool combustível e em petróleo62
Figura 40: Gráfico comparativo da resistência à tração entre as amostras de PEX com
3% de silano, envelhecido e não envelhecido em álcool combustível e em petróleo63
Figura 41: Gráfico comparativo da resistência à tração entre as amostras de PEX com
4% de silano, envelhecido e não envelhecido em álcool combustível e em
petróleo63
Figura 42: Comportamento mecânico de fluência para amostras de PEAD e PEX com 3
e 4% de silano68
Figura 43: Gráfico de deformação em função do tempo para os PEAD e PEX com 3 e
4% de silano envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível69
Figura 44: Deformação versus tempo para amostras de PEAD envelhecidas e não
envelhecidas em álcool combustível e petróleo
Figura 45: Deformação versus tempo para amostras de PEX com 3% de silano
envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e petróleo71
Figura 46: Deformação versus tempo para amostras de PEX com 4% de silano
envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e petróleo72
Figura 47: Compliance em fluência em função do tempo para amostras não
envelhecidas
Figura 48: Compliance em fluência em função do tempo para amostras de PEAD
envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e em petróleo74
Figura 49: Compliance em fluência em função do tempo para amostras de PEX com 3%
de silano envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e em petróleo75
Figura 50: Compliance em fluência em função do tempo para amostras de PEX com 4%
de silano envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e em petróleo76

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Mudanças nas propriedades do polietileno após reticulação [23]6
Tabela 2: Grau de cristalinidade em função do tempo de reticulação para o PEX [53]25
Tabela 3: Tensão e elongação para o PEAD e PEX com 4 e 5 % de silano[53]25
Tabela 4: Propriedades físicas de tubo PEX [54]
Tabela 5: Faixas de temperaturas analisadas
Tabela 6: Novas faixas de temperaturas
Tabela 7: Valores de temperaturas correspondentes a cada zona da extrusora36
Tabela 8: Valores de estabilidade das curvas nas velocidades específicas de
processamento
Tabela 9: Bandas e os tipos de vibrações característicos dos grupamentos50
Tabela 10: Valores de parâmetro de solubilidade Hildebrand e solubilidade na água55
Tabela 11: Valores de teor de gel e fator de inchamento para as amostras reticuladas56
Tabela 12: Propriedade mecânica do PEAD e do PEX com 3 e 4% de silano
envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível e em petróleo65
Tabela 13: Propriedade mecânica do PEAD e do PEX com 3 e 4% de silano
envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível e em petróleo66

1- INTRODUÇÃO

A tendência dominante no desenvolvimento de novos produtos na indústria de produção de polímeros já não vem sendo há algum tempo a síntese de novos polímeros. De modo crescente, a melhoria das propriedades dos materiais advém das mudanças nas características dos polímeros já existentes. Um bom exemplo desta tendência é a reticulação do polietileno. Modificando o polímero e alterando suas características usando aditivos, o polietileno pode ser usado em novas e mais exigentes aplicações [1].

O polietileno pertence à classe das poliolefinas que são os plásticos mais produzidos no mundo e têm numerosas aplicações [2]. Além disso, constituem o grupo mais versátil de polímeros termoplásticos, com propriedades facilmente obtidas por modificação ou condições de processamento [3]. Apesar das excelentes propriedades, podem ter vida útil limitada em muitas áreas de aplicação devido à sua baixa resistência ao calor. Entretanto, em função da sua rede polimérica mais resistente, o polietileno reticulado pode ampliar o leque de aplicações desse polímero [1].

Embora com diferentes estruturas moleculares que permitem sua utilização em uma ampla faixa de aplicação, todas as classes de polietileno apresentam limitações, como por exemplo, propriedades mecânicas ruins em baixas temperaturas, proveniente de suas baixas temperaturas de fusão. Assim, o processo de reticulação tem sido sugerido como um método para melhorar essas propriedades de maneira não alcançada por outros métodos [4].

Existem três principais métodos que podem ser empregados para promover a reticulação do polietileno: radiação; adição de peróxido e adição de silano [5]. Dentre os três métodos, a reticulação por adição de silano (patenteada no fim de 1960 pela empresa Dow Corning [6]) tem tido muito interesse por causa das propriedades favoráveis e facilidade de processamento [7].

O primeiro polietileno reticulado (PEX) foi preparado em 1930, irradiando um tubo extrusado com um feixe de elétrons. Em 1960, Engel reticulou o PE misturando peróxido com um polietileno de alta densidade (PEAD) antes da extrusão, e as ligações cruzadas foram formadas durante a passagem do polímero fundido através de uma longa matriz aquecida. Em 1968, o processo Sioplas (realizado em duas etapas), usando silano, foi patenteado, seguido por outro processo baseado em silano, Monosil (realizado em uma etapa), em 1974 [8].

Historicamente, os polietilenos reticulados têm encontrado suas maiores aplicações nas indústrias de tubulação e cabos em temperaturas elevadas. Contudo, interesse recente nas indústrias de distribuição de água, óleo e gás tem levado a uma reavaliação das propriedades do PEX em temperatura baixa e ambiente, particularmente de impacto e fluência [9].

O PEX, também, tem sido usado extensivamente nos últimos anos em transmissão subterrânea e em cabos de distribuição substituindo o polietileno de baixa densidade (PEBD), que foi usado anteriormente para o isolamento de cabo extrusado. A principal razão foi que, através da reticulação, a estabilidade dimensional e térmica do polímero é melhorada [10].

Este trabalho teve como motivação, a exploração das propriedades mecânicas do PEX, especificamente, tração, fluência e compliance em fluência, pois quase nenhuma referência, em termos de propriedades mecânicas, foi encontrada na literatura nacional e internacional para esse material oriundo do PEAD modificado por adição de silano. E, uma importância deste trabalho para a literatura foi o melhor conhecimento deste material e suas propriedades, permitindo dessa forma sua indicação ou contra-indicação para muitas áreas de aplicação.

2- OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho foram promover a otimização das condições de processamento por extrusão, faixa de temperatura e rotação, para a melhoria das propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade reticulado quimicamente por adição de silano e, caracterizá-lo através das análises de infravermelho, raios-x, termogravimetria e propriedades mecânicas, para fins de aplicação em tubulações de água quente, gás e como camada para contenção de gases em liners.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Polietileno

3.1.1- Aspectos gerais

Polímeros são substâncias caracterizadas pela repetição de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidades constitucionais) ligados uns aos outros em quantidade suficiente para fornecer um conjunto de propriedades que não variam acentuadamente com a adição ou remoção de uma ou algumas unidades constitucionais de suas moléculas [11]. As unidades químicas são unidas por ligações covalentes e repetidas regularmente ao longo da cadeia. As macromoléculas podem ser orgânicas ou inorgânicas, naturais ou sintéticas [12]. O mais simples destes é o polietileno que consiste de unidades repetitivas de etileno (-CH₂-CH₂-).

O polietileno é o plástico mais usado no mundo (aproximadamente 40% dos plásticos usados em 2002 foram polietileno e seu consumo está crescendo constantemente) [13]. É um dos mais importantes termoplásticos, mas seu uso é restrito a certas aplicações devido ao seu baixo ponto de fusão, a sua solubilidade ou inchamento em hidrocarbonetos e pela possibilidade de sofrer ruptura quando sob tensão [14]. Apesar de sua simplicidade química, é capaz de exibir uma ampla faixa de diferentes formas lamelares e estruturas, dependendo da composição molecular do material e sua história (temperatura, cisalhamento, etc.) [15].

Os PEs são classificados de acordo com o grau de ramificação presente na sua estrutura molecular que pode ser controlado pelo emprego de catalisador seletivo

durante a síntese. Como outras poliolefinas, os polietilenos são quimicamente inertes [16].

O polietileno pode ser encontrado no mercado em várias classes. Dentre essas classes, em especial, as poliolefinas PEBD e PEAD que dão origem ao PEX, através da reticulação, e o PELBD que possui propriedades intermediárias entre essas duas poliolefinas [17]:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD) é um homopolímero de etileno produzido em um processo de pressão elevada não catalisado, que contém ramificações longas e curtas. Estas ramificações impedem um bom empacotamento das moléculas do polímero, reduzindo o grau de cristalinidade e conseqüentemente o polímero funde em temperaturas baixas (102-112°C).
- Polietileno de alta densidade (PEAD) foi primeiramente obtido em 1958 pelo uso de catalisadores Ziegler-Natta e Phillips. Esta classe, que consiste em cadeias poliméricas com poucas ramificações, tem um maior grau de cristalinidade devido ao melhor empacotamento das cadeias e consequentemente apresenta temperatura de fusão mais elevada.
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD), produzido em 1980 pela copolimerização do etileno com outras olefinas como 1-hexeno. Assim, uma grande quantidade de pequenas ramificações foi adicionada à cadeia principal do polietileno, alcançando propriedades intermediárias entre PEAD e PEBD.

3.2- Polietileno reticulado e suas aplicações

O PEAD é um dos polímeros mais populares da engenharia [18]. É um termoplástico de polietileno feito de petróleo. O PEAD tem poucas ramificações, dando a este, forças intermoleculares mais resistentes e resistência à tensão maior do que o PEBD. Este é também mais duro e mais opaco e pode resistir relativamente a temperaturas mais altas (120 °C para períodos curtos). Resiste a muitos solventes distintos e tem uma ampla variedade de aplicações, incluindo: contêiner, recipiente para produtos químicos, sistema de tubulação de distribuição de gás natural e água e isolador interno de cabo co-axial [19].

O PEX é uma forma de polietileno de alta densidade, em que as cadeias individuais são ligadas covalentemente umas com as outras (usando calor, adição de

produtos químicos ou radiação) para formar um polímero com estrutura tridimensional de peso molecular extremamente elevado. Esta estrutura proporciona maior resistência à tensão e melhora a dureza e a resistência química do PEAD [15]. Quase todo PEX é feito de PEAD, e contém ligações cruzadas que são introduzidas dentro da estrutura do polímero, mudando sua característica termoplástica para uma estrutura similar a um termorrígido [8].

Quanto as suas aplicações, o PEX tem-se transformado amplamente e se adaptado a um número de aplicações industriais que requerem resistência a temperaturas elevadas. Exemplos incluem recobrimentos de cabo e arame, materiais que encolhem em presença de calor, tubulação de água quente e pacote de alimento resistente ao vapor [20, 21, 22].

3.3- A importância da reticulação para o polietileno

A reticulação adiciona uma importante característica a um polímero, ou seja, esse não fundirá quando aquecido. Além disso, pela reticulação, o polímero semicristalino exibe as propriedades mecânicas de um termoplástico abaixo de sua temperatura de fusão (Tm) e as propriedades mecânicas de uma borracha acima da Tm [14].

A reticulação pode estender o uso de PE termoplástico aumentando o limite de aplicação em temperatura elevada e melhorando as propriedades mecânicas deste polímero [23]. A influência da reticulação no PE pode ser vista pelo fato que o PE não reticulado funde em temperaturas entre 100 e 130 °C [9], enquanto que para o PEX pode ocorrer a fusão dos cristais, porém o escoamento do material será restrito devido à presença de ligações cruzadas. A reticulação melhora ainda as propriedades em temperatura ambiente, reduzindo a tendência à fluência. Em temperaturas elevadas a melhora vem pela redução relativa do movimento molecular e a reticulação permite que as propriedades do polietileno base sejam preservadas. Assim, o PEX que tem um maior grau de cristalinidade decorrente do melhor empacotamento das cadeias e, uma maior resistência intrínseca a pressão, pode também ser utilizado sob pressão mais alta que o polietileno de baixa densidade reticulado (XLPE) [9].

Além da melhora da temperatura máxima de operação, promovida pela reticulação, existem outras vantagens do PEX em comparação ao PE, conforme apresentadas na Tabela 1 [24].

Tabela 1: Mudanças nas propriedades do polietileno após reticulação [24].

Propriedades	Mudança do PEAD para o PEX	
Densidade	Não muda ou diminui	
Peso molecular	Aumenta significativamente	
Resistência à tração	Não muda ou aumenta levemente	
Elongação	Diminui	
Propriedades elásticas	Melhoram muito	
Resistência à temperatura	Melhora muito	
Resistência química	Aumenta significativamente	

3.4- Estrutura molecular do PEAD e PEX

O PE é um polímero semicristalino e flexível e suas propriedades são acentuadamente influenciadas pelas quantidades relativas das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, lamelas, são planares, consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e são dobradas em zig-zag [25]. Entretanto, sua estrutura cristalina pode ser ortorrômbica que é a estrutura mais estável e apresenta os seguintes parâmetros de rede (a = 7,418 Å, b = 4,946 Å e c = 2,546 Å). Porém, uma estrutura monoclínica com os parâmetros de rede (a = 8,09 Å, b = 2,53 Å e c = 4,79 Å) pode ser formada pela deformação mecânica da estrutura ortorrômbica [26].

Uma amostra típica de PE pode ter moléculas que contenham em média 50000 átomos e estariam com 25000 Å de comprimento. A presença dessas macromoléculas tem um efeito predominante sobre as propriedades do material polimérico. Pode existir uma variação considerável na arquitetura das moléculas individuais em diferentes amostras poliméricas. Embora as moléculas sejam longas, elas podem ser lineares, ramificadas ou mesmo na forma de uma rede tridimensional [26].

Em suas várias formas, o polietileno é um polímero formado por uma cadeia longa de carbono, conforme representa a Figura 1. As cadeias não são ligadas diretamente às outras, mas a estrutura básica é presa pelo enovelamento das cadeias longas e, nas áreas cristalinas, por forças intermoleculares fracas [9].

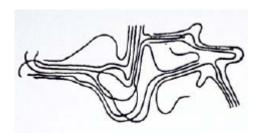


Figura 1: Estrutura molecular do PEAD [9].

A criação de ligações cruzadas entre as cadeias principais do PE forma a estrutura do PEX, como mostra a Figura 2. O resultado dessas ligações é a restrição do movimento das cadeias do PE, de modo que quando aquecido ou submetido a outras formas de energia, a rede se deforma menos e as excelentes propriedades que o PE tem em temperatura ambiente são preservadas em temperaturas mais altas. A reticulação das moléculas também tem o efeito de aumentar as propriedades em temperatura ambiente [9].

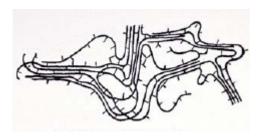


Figura 2: Estrutura molecular do PEAD reticulado [9].

A estrutura reticulada, fisicamente, inibe a difusão de produtos químicos agressivos. Assim, o material torna-se mais resistente à permeação e ao amolecimento por esses produtos químicos [9].

3.5- Métodos de reticulação do PEAD

A reação de reticulação necessária para criar uma rede tridimensional pode ser iniciada por adição de peróxido, por radiação ou por adição de silano [27]. Os dois primeiros métodos atuam de maneira similar ao originarem radicais livres que são unidos através de ligações cruzadas entre as cadeias do PE [28].

i) Peróxido

A reticulação por adição de peróxido envolve a mistura do polímero com um peróxido durante o processo de extrusão e a formação de radicais livres, que levam à reticulação da cadeia polimérica formando uma estrutura de rede [29, 30]. A reação é esquematicamente representada na Figura 3, onde ocorrem: a geração de radicais primários (A), o ataque desses radicais sobre a cadeia polimérica via a abstração de hidrogênio (B) e a dimerização de dois radicais poliméricos para formar uma nova ligação carbono-carbono (C) [31, 32].

Polímero reticulado

Figura 3: Esquema da reticulação por adição de peróxido [30].

A principal vantagem deste método é o elevado grau de reticulação e as desvantagens são: equipamento complexo de produção, alto consumo de energia, baixa velocidade de produção [1], risco de pré-cura e alto custo de produção [33].

ii) Radiação

A tecnologia de radiação tem sido usada para produzir materiais poliméricos com alto desempenho com propriedades químicas e físicas únicas [30]. Através da reticulação por radiação, classes especiais de polietileno são extrusadas. Neste processo a reticulação é alcançada expondo o produto à radiação eletromagnética (radiação gama) ou a elétrons com alta energia (radiação beta). A radiação forma radicais nas cadeias do PE e a reticulação ocorre através das ligações cruzadas entre esses radicais [1].

As vantagens deste método são a boa estabilidade do processo [1] e produção elevada [34]. As desvantagens são que a reticulação por radiação apenas modifica as propriedades na superfície polimérica [17]; alto investimento para equipamento de cura, dificuldades das condições de trabalho, processo de cura caro, pois o polímero tem que ser submetido a altas temperaturas e pressões durante o processo de extrusão [1] e limitação de espessura devido ao gradiente de concentração de ligações cruzadas na superfície e no volume do material [33].

iii) Silano

A reticulação por adição de silano pode se dar através de processos realizados em uma ou duas etapas:

- Processo em uma etapa: conhecido como processo Monosil, patenteado em 1974 por BICC UK e Maillefer, não necessita de uma etapa de graftização e, silano, peróxido e catalisador de estanho são adicionados com o polietileno na zona de alimentação e a reticulação ocorre imediatamente dentro da extrusora [35].
- Processo em duas etapas: processo utilizado desde 1968 é conhecido como processo Sioplas. Neste processo a reticulação por adição de silano fundamentalmente envolve a graftização de viniltrietoxisilano (VTES) ou viniltrimetoxisilano (VTMS) no polietileno com a ajuda de pequenas quantidades de peróxido como iniciador, seguido por hidrólise do silano e uma reação de condensação do silanol [30]. A reticulação ocorre entre os grupos silanol para formar uma estrutura (-Si-O-Si-), siloxano, com a perda de água. Esta reação é freqüentemente acelerada pela presença de

compostos organo-metálicos a base de estanho, por exemplo, di-butil dilaureato de estanho (DBTDL) [32, 36]. Uma das principais limitações da tecnologia de reticulação por adição de silano é a necessidade de hidrolisar o alcóxi-silano em grupos silanol.

As vantagens do processo silano são [1]:

- Comparado com outros processos de reticulação, o método silano usa tecnologia de bom custo benefício que não requer investimento em equipamento de alto custo como aceleradores de elétron ou vulcanização contínua.
- Além disso, a tecnologia silano permite altas velocidades de extrusão e o processo se inicia com menor perda de material.
- Mesmo com baixa densidade de ligação cruzada, a estrutura tridimensional da rede permite obtenção das propriedades mecânicas desejáveis.
- A resistência ao envelhecimento do PEX obtido por adição de silano é superior ao obtido via processo por radiação ou por adição de peróxido.

A principal desvantagem desse método é que o uso de silano requer um processo com duas etapas, ou seja, a graftização do silano para a molécula de polietileno e a condensação do grupo silanol onde a presença de temperatura e água (que tem que difundir através do polímero) é necessária [37].

3.6- Mecanismo de reticulação do PEAD

O mecanismo de reticulação do PEAD por adição de silano, realizado através do processo Sioplas que foi empregado neste trabalho, ocorre em duas etapas consecutivas:

• 1º Etapa

Na primeira etapa, representada na Figura 4, ocorre a incorporação do silano no polímero, pela graftização do vinilsilano na cadeia do polímero ou pela copolimerização do vinilsilano com etileno no reator de polimerização [38].

Formação de radical

Graftização

R=O* +
$$CH_2$$
 CH₂ CH₂ ROH CH_2 CH₂ CH-CH₂ Cadeia do polímero

Vinilsilano

$$CH_2$$
 CH-CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ CH₂ Polímero graftizado por adição de silano

Figura 4: Mecanismo de graftização de vinilsilano no polietileno [38].

• 2º Etapa

Na segunda etapa, representada na Figura 5, ocorre a reticulação na presença de água, geralmente catalisada pelos compostos de estanho ou outros catalisadores apropriados. Esta segunda etapa pode ser controlada e feita durante ou após o processo de extrusão. Esta é a diferença entre um processo com uma e duas etapas [38].

Hidrólise

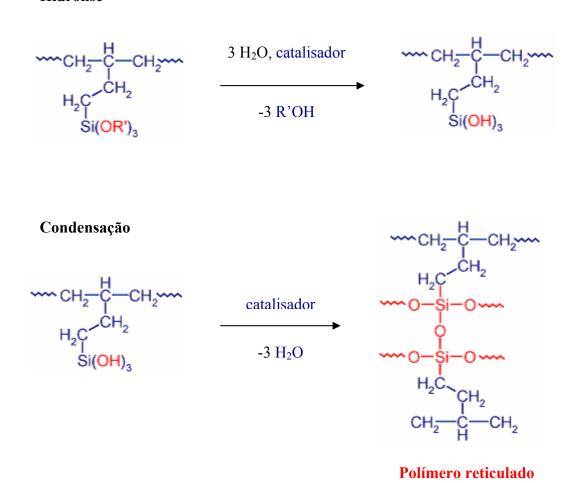


Figura 5: Mecanismo de reticulação na presença de umidade do polietileno graftizado por adição de silano [38].

O uso de silano resulta em um processo mais econômico e mais flexível para a reticulação. As poliolefinas reticuladas por adição de silano são ligadas através de um grupo Si-O-Si em vez da ligação C-C criada pela a radiação ou por adição de peróxido. Pontes de siloxano são menos rígidas que ligações C-C e dão flexibilidade ao polímero reticulado [38], como representado nas Figuras 6 e 7.

Ligação C-C: rígido



Figura 6: Estrutura do PEX por radiação ou por adição de peróxido [38].

Ligação Si-O-Si: flexível

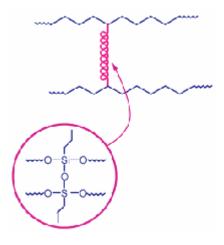


Figura 7: Estrutura do PEX por adição de silano [38].

As pontes de siloxano Si-O-Si formam uma rede que é considerada diferente daquela produzida na reticulação por radiação ou por adição de peróxido. Estes últimos processos produzem pontes C-C, em que cada ponte forma uma ligação isolada entre duas cadeias de polietileno. Por outro lado, o caráter trifuncional da graftização trialquil silano assegura que quatro cadeias sejam ligadas em um único sítio, como representado esquematicamente na Figura 8. Como muitas cadeias semelhantes podem ser ligadas por um grupo reticulante, com apenas duas ligações (R-O-) de cada graftização, quatro cadeias podem ser unidas [39].

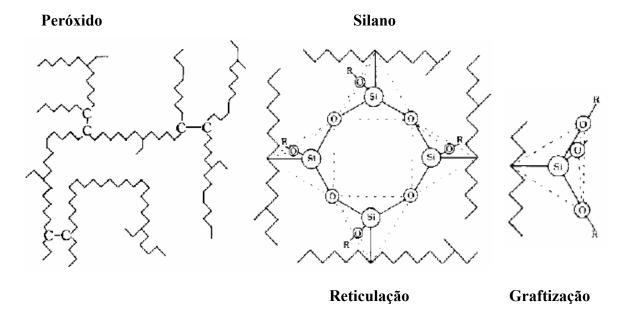


Figura 8: Possíveis diferenças entre redes da reticulação por adição de peróxido e por adição de silano [39].

3.7- Conceitos sobre mistura

A boa distribuição do agente reticulante na matriz polimérica é fundamental para se obter um produto final, PEX, mais homogêneo e com boas propriedades mecânicas. Assim, conhecimentos básicos sobre os conceitos de mistura são de extrema importância para atingir o objetivo desejado.

A qualidade do produto final em quase todos os processos poliméricos depende em parte de como o material foi misturado. A mistura pode ocorrer em misturadores ou em extrusoras mono-rosca ou dupla-rosca. Tanto as propriedades do material e o formato do composto são altamente influenciados pela qualidade da mistura. Portanto, um melhor entendimento do processo de mistura ajuda a aperfeiçoar as condições de processo e melhorar a qualidade [40].

Misturas de um polímero com outros tipos ou com cargas, pigmentos e aditivos, de um modo geral, requerem métodos de processamento específicos para cada situação. Os pigmentos, cargas ou fibras devem ser dispersos e distribuídos adequadamente. Dispersar significa desaglomerar estruturas de partículas que podem formar uma fase na matriz polimérica e terem baixa interação com esta, e, principalmente, terem baixa capacidade de transmissão de tensões através desses aglomerados. Se a dispersão dos aglomerados ocorrer totalmente, cada partícula terá interação absoluta com o polímero,

sendo inteiramente molhada por este. Durante a mistura são aplicadas forças, geradas pelo cisalhamento ou outra tensão mecânica, sobre o fluido polimérico, e este último transfere as forças para os componentes do compósito. Portanto, essas forças quebram os aglomerados de aditivos e cargas [41].

A intensidade dessas forças transferidas através do meio depende da viscosidade da matriz polimérica, estando, portanto, ligada diretamente à eficácia da dispersão. Uma boa dispersão associada a uma adequada distribuição pode seguir rotas distintas como mostrado na Figura 9 [41]:

- utilizando-se baixa viscosidade da matriz polimérica (polímero). Nesse caso, primeiramente, são geradas uma boa distribuição e má dispersão e depois de muito tempo de cisalhamento nessas condições, o estado final de boa dispersão também é atingido.
- 2) utilizando-se alta viscosidade da matriz polimérica, inicialmente se atinge boa dispersão e má distribuição. Somente após muito tempo de cisalhamento nestas condições é que se alcança o estado final adequado.
- 3) iniciando-se com alta viscosidade para ocorrer a dispersão e logo a seguir utilizar baixa viscosidade para ocorrer boa distribuição, é atingido rapidamente o nível de boa mistura pretendida.

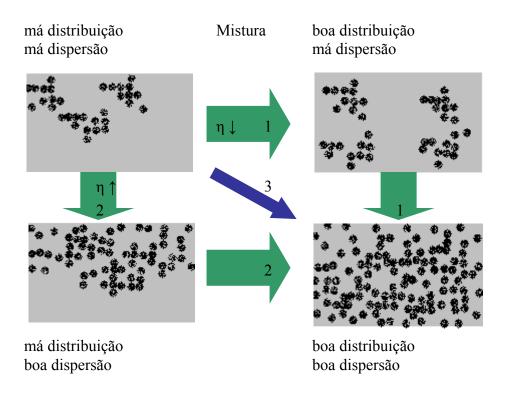


Figura 9: Distribuição e dispersão de misturas [41].

3.8- Propriedades químicas do XLPE

3.8.1- Análise de inchamento

Os parâmetros de solubilidade e de interação polímero/solvente são variáveis termodinâmicas de especial interesse na caracterização de sistemas poliméricos, tendo em vista que o seu conhecimento permite a determinação da densidade de ligações cruzadas em redes poliméricas. O método universalmente adotado para esta determinação baseia-se na teoria de Flory-Rehner e usa dados de inchamento em solvente [42].

As teorias de inchamento de Flory resultam em uma equação Flory-Rehner (Equação 1), que tem sido aplicada para calcular o peso molecular médio entre as ligações cruzadas. A equação de Flory-Rehner é dada como:

$$C = -\frac{V_{Pol} + \mu * V_{Pol}^2 + \ln(1 - V_{Pol})}{V_o * (V_{Pol}^{1/3} - V_{Pol}/2)} \quad [\text{mol/cm}^3]$$
 (1)

Onde C é a concentração das cadeias efetivas, V_{pol} é a fração volumétrica do polímero no gel, μ é o parâmetro de interação polímero/solvente de Huggins e V_o o volume molar do solvente [43, 44, 45, 46].

A fração volumétrica do polímero no gel V_{pol} está relacionada ao fator de inchamento (f) como mostra a Equação 2.

$$V_{Pol} = \frac{1}{1 + \frac{(f-1) * \rho_{Pol}}{\rho_{Solv}}} = \frac{1}{1 + \frac{(W_{sw}/W_{ex}) - 1) * \rho_{pol}}{\rho_{Solv}}}$$
(2)

Onde ρ_{pol} é a densidade do polímero e ρ_{sol} a densidade do solvente. O peso molecular médio entre as ligações cruzadas (Mc) pode ser calculado usando a Equação 3.

$$M_C = \frac{\rho_{Pol}}{C} \quad [g/mol] \tag{3}$$

Celina e George [30] analisaram as ligações cruzadas dos polímeros pela absorção e extração de solvente do XLPE, sob refluxo utilizando o p-xileno (p.e. 139 °C). A secagem final foi realizada em um forno a vácuo a 85 °C e o peso da fração insolúvel (W_{gel}) foi obtido. O teor de gel foi interpretado como uma medida relativa da homogeneidade da rede do polímero e o fator de inchamento como uma medida relativa à resistência ao inchamento da rede [42, 47].

O fator de inchamento (f) e o teor de gel (%gel) foram calculados, através das Equações 4 e 5, como:

$$f = \frac{W_{SW}}{W_{gel}} \tag{4}$$

Onde W_{SW} corresponde ao peso do gel inchado e W_{gel} o peso do gel seco.

$$\%gel = \frac{W_{gel}}{W_{ini}} *100\%$$
 (5)

Onde W_{gel} corresponde ao peso do gel seco e W_{ini} o peso inicial.

Um fator de inchamento elevado significa uma fácil absorção de solvente pelo gel, já um fator de inchamento baixo significa uma difícil absorção de solvente pela rede. O fator de inchamento também possibilita o cálculo da fração volumétrica do polímero no gel inchado [47] que pode estar relacionado ao peso molecular médio entre os pontos da ligação cruzada aplicando a equação de Flory-Rehner [43, 44, 45, 46]. Isto pode fornecer uma indicação das propriedades elásticas do gel.

Celina e George [30] observaram que a formação da rede é extremamente sensível às mudanças na quantidade de reticulante nas concentrações até aproximadamente 3%, como mostra as Figuras 10 (a) e (b). Além disso, as concentrações acima de 3% ocasionam apenas poucas mudanças nas propriedades da rede resultante. Isto também mostra que pequenas flutuações na concentração de peróxido ou de silano, em um processo, na faixa de 1,5-2% de ligação cruzada pode facilmente acarretar diferenças nas propriedades do XLPE.

As Figuras 10 (a) e (b) mostram as mudanças concorrentes nos dois parâmetros com aumento da concentração de ligação cruzada para o PEBD reticulado por adição de peróxido (a) e por adição de silano (b).

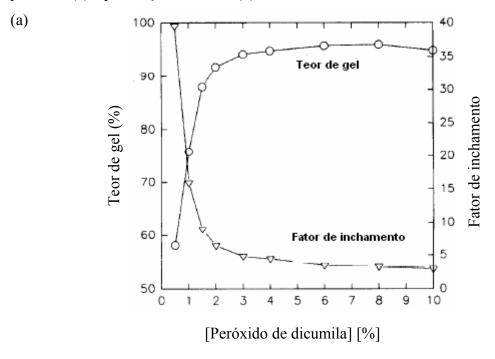


Figura 10 (a): Teor de gel *versus* fator inchamento do PEBD reticulado por adição de peróxido [30].

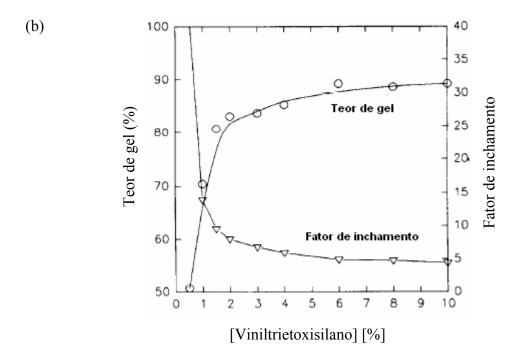


Figura 10 (b): Teor de gel *versus* fator de inchamento do PEBD reticulado por adição de silano [30].

A equação de Flory-Rehner [45, 46], citada anteriormente, foi usada por Celina e George [30] para calcular o peso molecular médio entre as ligações cruzadas e, um gráfico de (M_C) *versus* concentração do reticulante é apresentado na Figura 11.

Desta análise torna-se visível que o PEBD reticulado por adição de peróxido é um material fortemente reticulado, devido ao peso molecular médio entre as ligações cruzadas ser mais baixo que aquele do PEBD reticulado por adição de silano. Isto está diretamente relacionado a um fator de inchamento mais baixo para o PEBD reticulado por adição de peróxido em concentrações idênticas de reticulante [30].

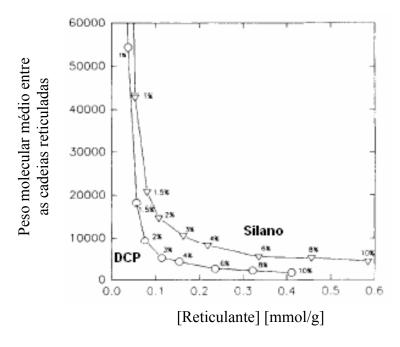


Figura 11: Peso molecular médio entre as ligações cruzadas das amostras de XLPE usando a equação Flory-Rehner [30].

Uma melhor indicação das diferenças reais entre o material reticulado por adição de silano e por adição de peróxido pode ser derivada de um gráfico do fator de inchamento *versus* teor de gel como apresentado na Figura 12.

A Figura 12 mostra claramente que o PEBD reticulado por adição de peróxido tem geralmente um teor de gel muito mais elevado e é, portanto, mais homogeneamente reticulado que o PEBD reticulado por adição de silano [30]. Isso pode está associado às diferenças entre as ligações cruzadas C-C que são menos volumosas que as siloxano (Si-O-Si), permitindo melhor distribuição nas cadeias poliméricas e, além disso, a afinidade do solvente (p-xileno) pode ser maior com o material reticulado com peróxido do que com silano.

Assim, a reticulação por adição de peróxido exibe uma rede relativamente homogênea, porém mais frágil; enquanto que a reticulação por adição de silano resulta em uma rede menos homogênea (devido ao grupo viniltrimetoxisilano (VTMS) que é volumoso e pela reticulação que ocorre apenas na fase amorfa), todavia mais resistente [30]. A maior resistência advém da energia de ligação das ligações Si-O-Si (452 kJ/mol) que é superior a das ligações C-C (347 kJ/mol) [48].

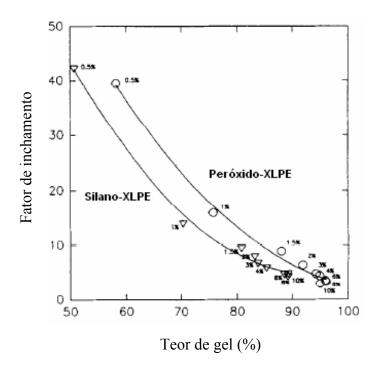


Figura 12: O fator de inchamento *versus* teor de gel para o PEBD reticulado por adição de silano e por adição de peróxido. A concentração de ligação cruzada em cada amostra está marcada sobre as curvas [30].

3.9- Efeito do teor de gel na densidade

A densidade indica o grau de uniformidade de um produto. Mudanças na densidade podem significar variação na cristalinidade, absorção de solventes ou umidade [41].

Kampouris e Andreopoulos [49] observaram, através da Figura 13, que a densidade parece não ser afetada pelo teor de gel até 30%, mas após este teor, a densidade é reduzida em 1,5%. Este comportamento pode ser atribuído à redução da cristalinidade por causa da formação da rede. As ligações cruzadas restringem a mobilidade das cadeias poliméricas, de modo que o empacotamento das mesmas torna-

se mais difícil. Assim, a formação e a destruição da cristalinidade são fatores competitivos e a destruição da cristalinidade ocasiona uma redução na densidade. A redução na cristalinidade torna-se clara acima de 30% de teor de gel, conforme observado na Figura 13.

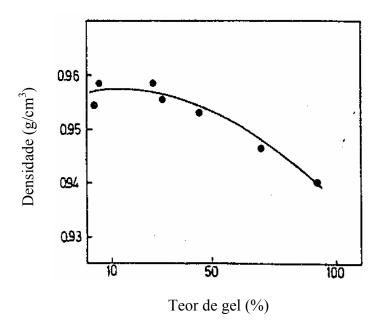


Figura 13: Densidade como uma função do teor de gel para o PEAD modificado por adição de peróxido de dicumila [49].

3.10- Estudo da cristalinidade de amostras de PEAD curadas por diferentes métodos de reticulação

O conhecimento do grau de cristalinidade de polímeros semicristalinos é indispensável, pois este tem efeito importante sobre as propriedades térmicas e mecânicas do produto final.

O grau de cristalinidade pode ser calculado via método total de entalpia, de acordo com a Equação 6:

$$Xc = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^+} \tag{6}$$

Onde Xc é o grau de cristalinidade, ΔH_m é a entalpia de fusão e ΔH_m^+ é a entalpia de fusão para o polietileno 100% cristalino. O valor de ΔH_m^+ para o polietileno 100% cristalino é correspondente a 288 kJ/kg como reportado na literatura [50, 51].

Venkatraman e Kleiner [52] estudaram, empregando calorimetria diferencial de varredura (DSC), a percentagem de cristalinidade no primeiro aquecimento para três tipos de amostras (PEAD reticulados por radiação, por adição de peróxido e por adição de silano (em que há presença de umidade)). Para amostras de PEAD curadas por umidade e por radiação, o grau de cristalinidade permanece constante com o teor de reticulante, conforme mostra a Figura 14. Isto se deve ao fato que a reticulação é feita bem abaixo do ponto de fusão (Tm) para essas amostras. Caso a reticulação ocorra predominantemente nas regiões amorfas é razoável esperar que o grau de cristalinidade, medido durante o primeiro aquecimento, não varie com o teor de reticulante.

Contudo, para amostras de PEAD curadas por adição de peróxidos, o grau de cristalinidade diminui com o teor de reticulante. Esta redução é ocasionada pela fusão do PEAD durante o processo de reticulação por adição de peróxido.

Amostras de PEAD curadas por adição de peróxido foram recristalizadas após o processo de reticulação (amostras curadas por umidade e por radiação não foram submetidas à recristalização e fusão neste estágio). Durante a recristalização, a presença de unidades reticuladas pode diminuir a percentagem de cristalinidade, por três motivos: (a) elas restringem a mobilidade das cadeias, (b) elas atuam como defeitos localizados e (c) resultam na formação de cristalitos com superfície/volume muito menor. Assim, um maior teor de reticulante produz um material menos cristalino, como pode ser visto Figura 14 [52].

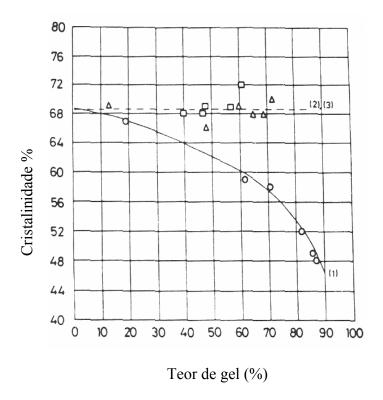


Figura 14: Grau de cristalinidade medido do calor de fusão durante a primeira etapa de aquecimento (razão de aquecimento 20 °C/min) em função do teor de gel para o PEAD: (O) reticulado por adição de peróxido [curva-1]; (Δ) reticulado por radiação [curva-2]; (□) reticulado por umidade [curva-3] [52].

Na Figura 15 que mostra o grau de cristalinidade *versus* o teor de gel medido durante o segundo aquecimento para as amostras de PEAD, Venkatraman e Kleiner [52] observaram que as amostras de PEAD curadas por radiação apresentam comportamento semelhante às amostras curadas por adição de peróxido. Contudo, as amostras curadas por umidade não apresentam o mesmo comportamento, pois a quantidade de cristalinidade continua sendo independente do teor de reticulante. Isto indica que a natureza e a posição das ligações cruzadas são semelhantes e que a cristalinidade não é afetada pela fusão e pela recristalização. Em outras palavras, as amostras curadas por umidade retém o mesmo grau de cristalinidade que o PEAD não reticulado. Isto pode ser explicado por:

a- Toda a interrupção da cristalização das amostras de PEAD ocorre durante a etapa da reação de graftização. Durante esta reação, o PEAD é fundido e reage com vinilsilano para formar o PEAD graftizado, com ramificações localizadas ao longo da cadeia principal. Posteriormente, o PEAD graftizado, alcança um nível de

- cristalinidade considerável, aproximadamente 70%, com a presença desses pontos graftizados.
- b- As reticulações ocorrem nos mesmos sítios que os pontos graftizados. Assim, a reticulação não afeta a cristalinidade, desde que a graftização já tenha sido feita.
- c- Contudo, para as amostras de PEAD curadas por radiação e por adição de peróxido, a adição de ponto reticulantes não ocorre em pontos graftizados, mas provavelmente em posições aleatórias ao longo da cadeia principal.

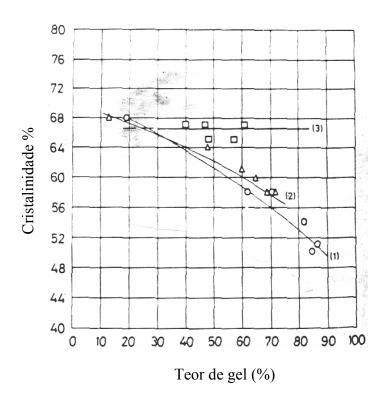


Figura 15: Grau de cristalinidade *versus* teor de gel medido durante o segundo aquecimento para as amostras de PEAD: (O) reticulada por adição de peróxido [curva-1]; (Δ) reticulada por radiação [curva-2]; (□) reticulada por umidade [curva-3] [52].

Com a não disponibilidade ou mesmo a falta de dados na literatura, referentes, principalmente, as propriedades mecânicas do PEAD reticulado com silano foi necessário para fins comparativo a inserção de dados do trabalho realizado inicialmente por Lage [53] e da empresa Borealis A.S. que produz o BorPEX, material composto de PEAD e vinilsilano.

A Tabela 2 que apresenta o grau de cristalinidade em função do tempo de reticulação para o PEX com 4% de silano, resultou do trabalho desenvolvido no LabPol por Lage [53], que também promoveu a reticulação do PEAD com silano.

Lage [53] observou que o grau de cristalinidade diminuiu com a presença do grupamento silano incorporado ao material. Notou-se, também, que com o aumento do tempo de reticulação o grau de cristalinidade diminuiu devido ao maior número de ligações cruzadas formadas no material.

Tabela 2: Grau de cristalinidade em função do tempo de reticulação para o PEX [53].

Material	Tempo de	Xc (%)	$\Delta Hm^+ (J/g)$
	Reticulação (min)		
PEAD	-	57,64	166,09
PEX-4%	45	51,04	147,95
PEX-4%	90	54,51	157,72
PEX-4%	135	54,16	156,05

As propriedades mecânicas, tensão no limite de escoamento e elongação, foram apresentadas na Tabela 3 variando o tempo de reticulação para os materiais reticulados. Lage [53] observou que com o aumento do agente reticulante, houve uma redução nos valores de tensão o que pode estar atribuído à diminuição de cristalinidade promovida pela incorporação de uma maior quantidade de silano no material.

Tabela 3: Tensão e elongação para o PEAD e PEX com 4 e 5 % de silano [53].

Material	Tensão (MPa)	Deformação Máxima (%)
PEAD	19,68	26,11
PEX-4%_45	22,32	20,71
PEX-4%_90	23,01	20,80
PEX-4%_135	23,00	20,80
PEX-5%_45	21,53	22,12
PEX-5%_90	21,66	20,73
PEX-5%_135	21,75	21,35

As propriedades físicas apresentadas na Tabela 4, referem-se ao BorPEX que é um produto da empresa Borealis A.S., produzido a partir do PEAD reticulado por adição de silano.

Tabela 4: Propriedades físicas de tubo PEX [54].

Propriedades	Valores	Unidades	Norma
Densidade	947 (0,947)	$kg/m^3 (g/cm^3)$	ISO 1183
			(ASTM D1505)
Módulo elástico	1000 (14,5)	MPa (psi)	ISO 527
			(ASTM D638)
Tensão	23 (3340)	MPa (psi)	ISO 527
			(ASTM D638)
Elongação	> 300	%	ISO 527
			(ASTM D638)

3.11- Viscoelasticidade

Quase sem exceção, os polímeros pertencem a uma classe de materiais conhecidos como materiais viscoelásticos. Como o nome implica, esses materiais respondem a forças externas em uma maneira intermediária entre o comportamento de um sólido elástico e um líquido viscoso [55]. Um importante exemplo desse comportamento viscoelástico é a fluência.

3.11.1- Fluência

Fluência é a deformação do material durante o tempo devido à aplicação de uma tensão constante e contínua. Materiais poliméricos apresentam excessiva deformação por fluência, sendo esta afetada por três fatores: tensão, tempo e temperatura [56].

A fluência pode ser subdividida em três categorias conhecidas como primária, secundária e terciária, que representam as seguintes regiões [57]:

 Região I - conhecida como estágio primário ou fluência primária, inicia-se em uma deformação rápida e suave com o tempo.

- Região II conhecida como estágio secundário ou fluência secundária, tem-se relativamente uma razão uniforme, ou seja, um gradiente mínimo.
- Região III estágio terciário ou fluência terciária, tem-se uma razão de fluência mais acentuada com o tempo e termina com a fratura do material.

O comportamento qualitativo da deformação com o tempo pode ser observado na Figura 16, que permite distinguir as três regiões de fluência.

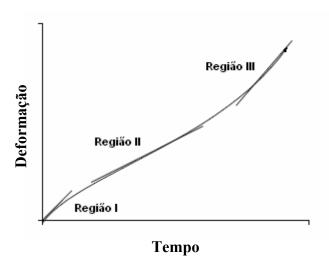


Figura 16: Estágios representativos da deformação com o tempo [57].

O conhecimento teórico do comportamento de fluência de polímeros tem sido elaborado na teoria de viscoelasticidade linear. Esta teoria assume que o compliance é uma função apenas do tempo, mas não da tensão ou deformação [58].

Em geral, para uma tensão σ , o compliance D(t) pode ser dado como uma razão da deformação e tensão em um certo tempo, conforme a Equação 7 [59].

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \tag{7}$$

Onde σ é a tensão constante aplicada e $\epsilon(t)$ a deformação observada com o tempo.

3.11.1.1- Efeito da reticulação sobre a fluência

A fluência de polímeros resulta em grandes deformações quando as cadeias moleculares deslizam umas sobre as outras sob a aplicação de uma tensão. A presença de forças de Van der Waals, intermediárias e fracas não são suficientes para impedir completamente o escoamento macromolecular. A introdução de ligações químicas permanentes através da reticulação pode ser usada para reduzir esse escoamento [60], evitando que as cadeias moleculares deslizem uma sobre as outras, como mostra a Figura 17 [53].

Na Figura 17, Lage [53] observou que houve uma diminuição na deformação do polietileno reticulado (pois as cadeias estão "amarradas" através das ligações cruzadas, evitando que elas escoem uma sobre as outras) se comparado com o material virgem.

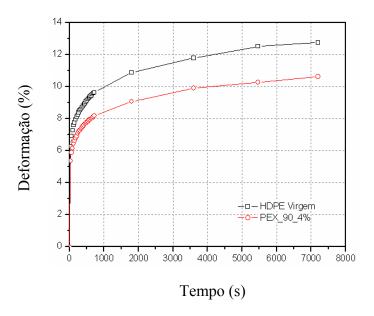


Figura 17: Fluência para o PEAD e para o PEX com 4% de silano reticulado por 90 min [53].

3.12- Análise das condições de operação para a graftização de PEBD por adição de silano

A análise das condições de operação para a grafitização das amostras de PEBD por adição de silano, em uma extrusora mono-rosca, foi realizada por Isac e George [61] com o auxílio de um reômetro de torque, Plasticorder Brabender, e a extrusão foi realizada em processos com uma e duas etapas. No processo com uma etapa, silano, peróxido de dicumila e polímero foram adicionados à extrusora e o processo se deu em um único estágio. Em duas etapas, o material extrusado foi coletado da matriz, cortado em pedaços pequenos e alimentou novamente a extrusora.

Isac e George [61] observaram um aumento inicial no torque de acordo com a reação de graftização/reticulação por adição de silano, conforme representado na Figura 18. O valor mais alto do torque foi obtido com 3% de silano, o que indica que nas condições de operação (160 °C e 60 rpm), a máxima reação de graftização/reticulação ocorre nesta concentração de silano e, portanto a concentração de 3% de silano foi escolhida como a concentração ótima para os novos testes.

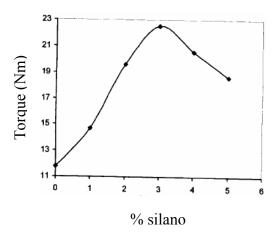


Figura 18: Variação do torque com o teor de silano em 160 °C e 60 rpm [61].

Na Figura 19, Isac e George [61] verificaram a ótima percentagem de silano após o processamento, em 160 °C e 60 rpm. Todavia, a tensão máxima foi obtida em 3% de silano, o que confirma que esta concentração é a concentração ótima para processar amostras de PEBD com adição de silano.

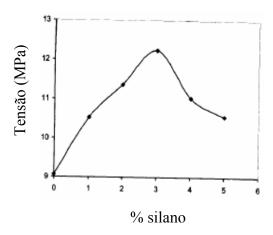


Figura 19: Variação da tensão após processamento com teor de silano em 160 °C e 60 rpm [61].

Para efeito comparativo, Isac e George [61] analisaram, através da Figura 20, a variação do torque com o teor de peróxido de dicumila (DCP). Nas mesmas condições de processamento, o torque máximo foi obtido com 4% de DCP e este teor foi escolhido para os novos testes. Assim, o teor ótimo de DCP foi verificado através da variação tensão das amostras, conforme representado na Figura 21. Então, observou-se que a tensão máxima foi alcançada com 4% de teor de DCP.

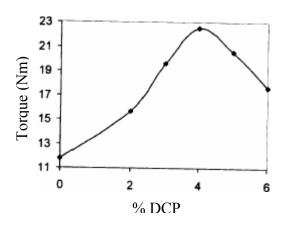


Figura 20: Variação do torque com teor de DCP em 160 °C e 60 rpm [61].

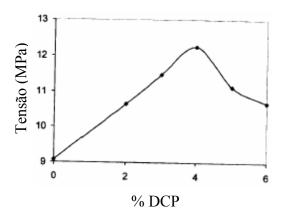


Figura 21: Variação da tensão após processamento com teor de DCP em 160 °C e 60 rpm [61].

A fim de aperfeiçoar a razão de cisalhamento, Isac e George [61] observaram a variação do torque em relação à rotação para as amostras de PEBD modificada e não modificada por silano, como pode ser visto na Figura 22. Desta análise, observa-se que para as amostras graftizadas por adição de silano, o torque máximo foi obtido em 60 rpm, mostrando que a razão de cisalhamento de 60 rpm é ótima para a graftização por adição de silano.

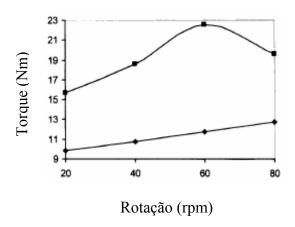


Figura 22: Variação do torque estabilizado *versus* rotação a 160 °C para o PEBD (■) modificado por adição de silano e (♦) não modificado [61].

Confirmando a ótima razão de cisalhamento, Isac e George [61] observaram a mudança da tensão com a rotação, para o processamento em uma e duas etapas, conforme representado na Figura 23. Observa-se que a tensão aumenta com a rotação e, um valor máximo de tensão foi obtido em 60 rpm, confirmando a ótima razão de cisalhamento pelo tempo de residência.

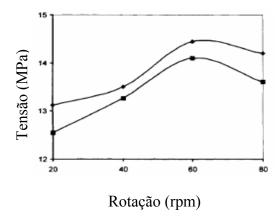


Figura 23: Tensão *versus* rotação para graftização por adição de silano em (♦) uma etapa e (■) duas etapas [61].

4- MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1- Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais no desenvolvimento experimental:

- ✓ A resina PEAD GM 7040 G em forma de pellets e com densidade 0,946 g/cm³ foi cedida pela Ipiranga Petroquímica. Esta resina apresenta coloração amarela e possui aditivação contra a ação da radiação ultravioleta.
- ✓ O iniciador foi o PEarlstab TM I-14.000 fornecido pela GE Advanced Materials-Silicones. Este material é um concentrado baseado em polietileno contendo catalisador, estabilizantes de processo, agente de processamento e sistema de anti-oxidante para proteção por longos períodos.
- ✓ O agente reticulante viniltrimetoxisilano empregado foi o XL-PEarl® 23 HDPE 40 Masterbatch que é um masterbatch de silano, em veículo de polietileno de alta densidade, também fornecido pela GE Advanced Materials-Silicones.
- ✓ Petróleo da Bacia de Campos cedido pela Petrobrás e álcool etílico hidratado combustível (concentração: 92,6 94,7% (peso)) da Shell Brasil para a realização dos ensaios de ganho de massa e envelhecimento.
- ✓ Tricloroetileno da marca Vetec com grau de pureza de 99,5% P.A. que foi utilizado na extração de PEX com 3 e 4% de silano.

4.2- Metodologia

4.2.1- Preparação das amostras

As amostras foram preparadas em recipientes com aproximadamente 80g de mistura e pré-homogeneizadas variando-se a quantidade de agente reticulante (VTMS), XL-PEarl® 23 HDPE 40 Masterbatch. O teor de peróxido, iniciador, foi mantido fixo em 5% (p/p) de PEarlstab TM I – 14.000, enquanto que as concentrações de agente reticulante foram 3 e 4% (p/p) e 92 e 91% (p/p) de PEAD, respectivamente. As concentrações de agente reticulante foram escolhidas a fim de obter-se um material mais homogêneo e com menor razão custo-benefício, já que na concentração de 5% (p/p) utilizada por Lage [53], o material não apresentou resultados satisfatórios em relação ao PEX com 4 % de silano, conforme pode ser observado na Tabela 3.

4.2.2- Otimização das condições de processamento

A otimização das condições de processamento foi realizada inicialmente em uma câmara de mistura, Reômetro Haake Rheocord 9000, do Instituto de Macromoléculas (IMA), nas velocidades de 50, 60 e 70 rpm, para avaliar o efeito da rotação no processamento dos materiais e garantir a esses, melhor homogeneidade e boas propriedades mecânicas.

A avaliação do efeito da rotação foi feita através das curvas de torque *versus* tempo para o PEAD e para as misturas com 3 e 4% de agente reticulante e 5% de iniciador. Não foi possível, entretanto, observar uma diferença significativa entre as regiões de estabilidade das curvas de torque *versus* tempo, que permitem verificar em qual velocidade o material foi processado com mais facilidade, ou seja, quando apresenta menor valor de torque nessa região. Como as misturas de PEAD com 3 e 4% de agente reticulante, processadas em 50 e 60 rpm, tenderam a menor valor de torque nessa região, estas velocidades foram escolhidas e utilizadas no processamento dos materiais, para posterior otimização.

Com as velocidades transportadas para a extrusora mono-rosca (Extrusão Brasil, modelo MR-25, com L/D igual a 26), do Laboratório de Polímeros (LabPol/COPPE) e junto às combinações das temperaturas correspondentes a cada zona que compõem a extrusora, os materiais foram processados. Dentre as combinações de temperaturas

analisadas, conforme a Tabela 5, na faixa 1.4 os materiais apresentaram, visualmente, boa homogeneidade.

Tabela 5: Faixas de temperaturas analisadas.

Faixa de Temperatura (°C)	Zona 1 ^a	Zona 2 ^b	Zona 3 ^c	Zona 4 ^d
1.1	180	195	215	200
1.2	180	200	220	210
1.3	185	210	225	215
1.4	180	200	215	200
1.5	180	210	210	200
1.6	180	215	205	190

A partir da faixa 1.4, novas combinações de temperatura foram feitas resultando em duas faixas, que estão apresentadas na Tabela 6, assim como também a faixa utilizada por Lage [53] que foi nomeada por 2.1. Nessas novas faixas, os materiais processados na faixa 2.2, visualmente, apresentaram melhor homogeneidade.

Tabela 6: Novas faixas de temperaturas.

Faixa de Temperatura (°C)	Zona 1 ^a	Zona 2 ^b	Zona 3 ^c	Zona 4 ^d
2.1	180	190	210	200
2.2	185	195	215	200
2.3	190	200	220	210

Com a observação das temperaturas da faixa 2.2, uma nova faixa foi analisada e, para melhor identificação e formalização, as faixas foram nomeadas por letras. Assim a faixa utilizada por Lage, a 2.2 e essa nova faixa 2.3 foram representadas pelas letras A, B e C, conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Valores de temperaturas correspondentes a cada zona da extrusora.

Faixa de Temperatura (°C)	Zona 1 ^a	Zona 2 ^b	Zona 3 ^c	Zona 4 ^d
A	180	190	210	200
В	185	195	215	200
C	185	200	215	200

a: alimentação; b: compressão; c: dosagem; d: matriz

Assim, a faixa de temperatura e a velocidade de processamento foram definidas através da análise da resistência dos materiais processados e reticulados conforme o item 4.2.3. Para tal definição e otimização, 5 corpos de provas de cada material: PEAD, PEX com 3 e 4% de silano foram ensaiados na máquina universal Instron, modelo 5567, para a determinação da média dos valores de tensão no limite de escoamento. Contudo, a condição de processamento, na qual os materiais tenderam a um maior valor de tensão, foi a escolhida como a condição ótima para ser utilizada neste trabalho.

4.2.3- Processamento e reticulação de PEX

As misturas foram processadas em uma extrusora mono-rosca do LabPol. As condições de operação foram fixadas decorrentes do aperfeiçoamento das condições de processamento. A velocidade de mistura foi de 60 rpm e os valores de temperatura das respectivas zonas que compõem a extrusora foram os seguintes: 185 °C na zona de alimentação, 195 °C na zona de compressão, 215 °C na zona de dosagem e 200 °C na matriz; valores estes que representam a faixa de temperatura B. O produto final graftizado na extrusora resultou em uma fita com dimensões de 0,25 cm de espessura e 3 cm de largura.

A etapa de reticulação foi realizada através da imersão dos corpos de prova em um sistema fechado a 100 °C, sob pressão, em presença de água, durante 90 minutos. Este tempo foi escolhido com base na análise das propriedades mecânicas (Tabela 3) encontradas por Lage [53] para o PEX com 4 e 5% de silano, reticulados em 45, 90 e 135 minutos. Como os materiais reticulados em 135 minutos não apresentaram um aumento significativo nos valores de tensão comparado aos dos materiais reticulados em 90 minutos e, como em 45 minutos os materiais tenderam a menores valores tensão, o tempo de 90 minutos foi escolhido para ser utilizado na etapa de reticulação dos materiais. Quanto à temperatura de reticulação de 100°C, esta foi utilizada para facilitar

a difusão da água no material, possibilitando a formação de mais ligações cruzadas nos corpos de prova.

4.2.4- Caracterização dos materiais

4.2.4.1- Análise do teor de gel

O grau de ligações cruzadas das amostras de polietileno reticulado foi medido pela determinação do teor de gel. A determinação do teor de gel foi realizada pela extração do material com o auxílio de um condensador de refluxo e um extrator de Soxhlet, onde foi colocada uma tela de aço inox, mesh 100, na forma de um cartucho, com 4x4 cm de dimensão, com aproximadamente 0,5 g de PEX em pedacinhos e, utilizando um balão de 125 mL com 80 mL de tricloroetileno (p.e. 87 °C) por 12h de acordo com a norma ASTM D 2765.

Após 12 horas de extração, tempo indicado pela norma para a extração com xileno e decahidronaftaleno, a tela foi retirada do extrator Soxhlet e em seguida foi seca para remover o excesso de solvente e pesada em uma balança analítica para aferir o peso do gel inchado. Em seguida foi colocada em estufa a 80°C por 5h para obter-se o peso do gel seco. Através das relações que envolvem o peso do gel seco com o peso inicial da amostra e com o peso do gel inchado, foi possível determinar o teor de gel e o fator de inchamento do PEX.

4.2.4.2- Difração de Raios-X

A difração de Raios-x é uma técnica que utiliza o espalhamento coerente da radiação x, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e sua fração percentual [62].

As amostras de PEAD e PEX com 3 e 4 % de silano foram submetidas à análise de difratometria de Raios-x. As análises das respectivas amostras foram realizadas em um difratômetro Rigaku-Miniflex, do Instituto de Macromoléculas (IMA), com fonte de radiação $CuK\alpha$ (λ = 0,1542 nm), voltagem de 30 KV, corrente de 15 mA e com velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

4.2.4.3- Análise de espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de absorção de infravermelho é uma técnica utilizada para a identificação, determinação de grupos funcionais e para estudos de conformação e estrutura de macromoléculas [62].

As análises de espectroscopia na região de infravermelho foram realizadas para a caracterização do PEX com 3 e 4% de silano, através das ligações cruzadas siloxano, utilizando o equipamento Perkin-Elmer 1720x modelo Excalibur Series 3100 Varian, do Instituto de Macromoléculas (IMA), com refletância total atenuada (ATR), com cristal de diamante, operando na região de 4000 a 600 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 100 varreduras.

4.2.4.4- Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) [63].

A análise termogravimétrica das amostras PEAD e PEX com 3 e 4% de silano foi realizada usando um TGA modelo Rigaku TAS-100, do Laboratório do Núcleo de Catálise, equipado com acessório TG 8110, na faixa de temperatura de 50 a 700°C com razão de aquecimento de 10°C/min, sob condição de fluxo de N₂ (55 mL/min).

4.2.4.5- Ganho de massa em petróleo e em álcool combustível

A análise da variação de massa das amostras procedeu durante o período de 20 dias com a imersão de corpos de prova em bequers contendo petróleo e álcool combustível. Os corpos de prova em forma retangular e com dimensões de 0,25 x 1,50 x 2,00 cm foram numerados, pesados e amarrados de três em três com o auxílio de fios de arame, para posterior fixação nos bequers.

Para a avaliação do meio sobre as amostras, os bequers foram preenchidos com petróleo e tampados com papel alumínio. Então, os mesmos foram colocados em banhomaria a 80 °C. O mesmo procedimento foi seguido para as amostras preparadas para a análise em álcool combustível, todavia, essas permaneceram em banho-maria a 60 °C.

Observação: O ensaio em petróleo não foi realizado a 60 °C, pois no LabPol há resultados deste ensaio realizado nessa temperatura, para o material em questão.

Durante o período de 20 dias, todos os dias e na mesma hora que se iniciou o experimento, um fio foi retirado de cada bequer contidos em ambos os banhos. As amostras foram secas com papel toalha e após 1 hora foram pesadas para a determinação da variação de massa calculada através da Equação 8.

$$%M = (\frac{Mf - Mo}{Mo})*100$$
 (8)

Onde Mf é a massa final após o envelhecimento e Mo é a massa antes do envelhecimento

4.2.4.6 - Envelhecimento de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano

Buscando um melhor conhecimento sobre as propriedades mecânicas do PEAD e PEXs, e visando a possibilidade de novas aplicações, por exemplo, para álcooldutos, fez-se o envelhecimento dos materiais em petróleo e álcool combustível.

Os corpos de prova de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano, para ensaio de tração e fluência, foram imersos em cubas de vidro pirex, cujos fluidos foram petróleo e álcool combustível, com o auxílio de uma tela de aço que atuou como suporte e divisor das amostras.

Para ambos os ensaios, corpos de prova foram envelhecidos em petróleo a 80 °C durante 30 dias e em álcool combustível a 60 °C em 31 dias. Após o período de envelhecimento os corpos de prova foram removidos dos respectivos fluidos e secos com papel toalha para a remoção de petróleo e álcool combustível sobre as superfícies das amostras.

4.2.4.7- Ensaio mecânico de tração

A resistência mecânica das amostras envelhecidas e não envelhecidas em petróleo a 80 °C e em álcool combustível a 60 °C foram avaliadas através do ensaio mecânico de tração.

O ensaio foi realizado em uma Máquina Universal Instron modelo 5567, conforme representado pela Figura 24, à temperatura de 23°C, com velocidade de carregamento de 50 mm/min e com o extensômetro limitado a 15% de deformação, para evitar uma possível danificação do mesmo. Os corpos de prova, na forma de gravatas e com as dimensões segundo a norma ASTM D 638, foram cortados com o auxílio de um cunho padrão e uma Prensa Hidráulica Carver modelo C/ S/N 41000-915.



Figura 24: Máquina para ensaio de tração.

4.2.4.8- Ensaio mecânico de fluência

Os ensaios mecânicos de fluência procederam-se em um equipamento projetado no LabPol e construído pela empresa IND.COM.METALÚRGICA BROMBERG Ltda, utilizando uma carga de 7 MPa, correspondente a 30% do limite de escoamento do material, por um período de 5 horas para amostras envelhecidas em petróleo e 48 horas para amostras envelhecidas em álcool combustível para a estabilização da curva de deformação com o tempo. Amostras imersas em petróleo foram ensaiadas em um período menor, pois os valores de deformação das mesmas foram maiores que os das

amostras envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível, ultrapassando o limite de deformação máxima (10 mm) permitido pelas máquinas para ensaios de fluência e relaxação de tensão.

Inicialmente aferiu-se a carga a ser aplicada com a utilização de uma barra de metal. De acordo com a norma ASTM D 2990 - 01, as amostras foram fixadas por duas garras, inferior e superior, que compõem a máquina para ensaio de fluência. Em seguida, zerou-se o relógio que fornece o tempo correspondente a cada valor de deformação, abaixou-se a alavanca permitindo a transferência da carga sobre o corpo de prova. Durante o ensaio valores de deformação foram anotados periodicamente até completar o tempo total de ensaio.



Figura 25: Máquina para ensaio de fluência e relaxação.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Avaliação do torque

As análises para observar o comportamento de fusão durante as condições preliminares de processamento do PEAD e das misturas de PEAD e 5% de peróxido com 3 ou 4% de silano foram realizadas através da curva de torque ao longo do tempo, que permite verificar o torque necessário para fundir, misturar e homogeneizar o material.

A Figura 26 apresenta a variação do torque em função do tempo a 50, 60 e 70 rpm para o PEAD, na temperatura de 185 °C, tendo sido, atingido um valor máximo de aproximadamente 208 °C, durante a fusão do material. A temperatura inicial foi escolhida observando-se que o reômetro representa apenas as duas primeiras zonas da extrusora, ou seja, zonas de alimentação e compressão, onde ocorre a plastificação do material.

Como já era esperado, observou-se que, para o PEAD processado em 50 rpm, o valor de torque máximo, que representa o torque necessário para o carregamento do material, foi ligeiramente superior aos valores encontrados para o material processado em 60 e 70 rpm, com uma variação de torque de aproximadamente 5,5 Nm. Isso ocorre devido ao menor cisalhamento promovido nessa velocidade, que resulta em maior valor de torque. Todavia, após a queda nos valores de torque com posterior estabilização dos mesmos, indicando que o material foi fundido por completo, não se pode notar uma diferença significativa entre as curvas.

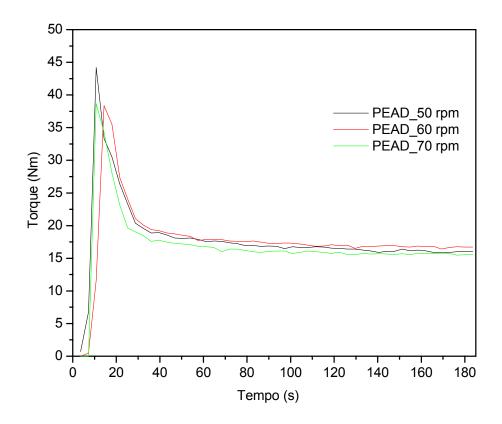


Figura 26: Variação do torque em função do tempo para PEAD processado em 50, 60 e 70 rpm.

As Figuras 27 e 28 representam a variação do torque ao longo do tempo a 50, 60 e 70 rpm, para o PEAD e 5% de peróxido com 3 e 4% de silano. Observou-se que, para ambas as misturas em 50 e 60 rpm, os valores que representam a estabilidade das curvas, que indica a facilidade do material ser processado, foram inferiores aos do PEAD nas mesmas velocidades de processamento, conforme apresentado na Tabela 8. Tal fato pode ser explicado pela presença do grupo viniltrimetoxisilano (VTMS) na cadeia polimérica, que promove a graftização do polímero e consequentemente reduz as forças secundárias entre as cadeias, facilitando a fusão do material. Entretanto, não houve uma variação significativa entre os valores de torque dos materiais PEAD com 3 e 4% de silano.

Pode-se também observar que para o PEAD com 3 e 4% de silano processado na velocidade de 70 rpm, houve uma tendência das curvas nessa velocidade apresentarem maiores valores de torque que as curvas em 50 e 60 rpm. Isso pode está atribuído a graftização.

Tabela 8: Valores de estabilidade das curvas nas velocidades específicas de processamento.

Velocidade de	Amostras	Estabilidade da Curva	
processamento (rpm)		(N.m)	
50	PEAD	16,05	
50	PEAD com 3% silano	13,23	
50	PEAD com 4% silano	12,82	
60	PEAD	16,72	
60	PEAD com 3% silano	14,00	
60	PEAD com 4% silano	13,79	

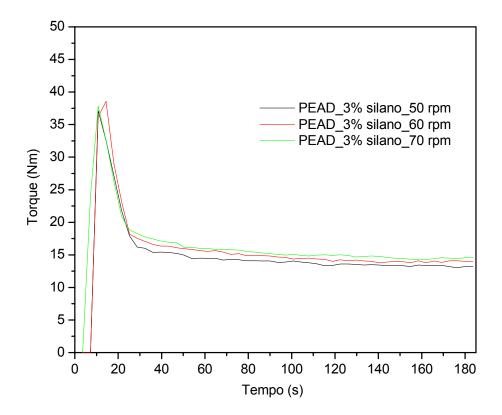


Figura 27: Variação do torque em função do tempo para mistura de PEAD com 3% de silano processado em 50, 60 e 70 rpm.

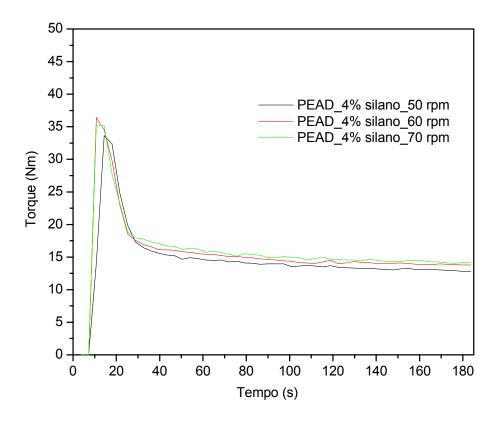


Figura 28: Variação do torque em função do tempo para mistura de PEAD com 4% de silano processado em 50, 60 e 70 rpm.

5.2- Avaliação das propriedades mecânicas dos materiais para a otimização das condições de processamento

As condições de processamento foram otimizadas e fixadas com base na análise da resistência mecânica e do módulo elástico dos materiais processados em condições distintas de temperatura e rotação. Para tal otimização, amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano foram submetidas ao ensaio mecânico de tração e com a média da tensão no limite de escoamento de 5 amostras de cada material, pode-se avaliar o efeito da temperatura e da rotação sobre a resistência mecânica e o módulo elástico dos materiais. De acordo com a Figura 29, observou-se que a faixa de temperatura B (Tabela 7) combinada à rotação de 60 rpm resultou em materiais com melhor resistência à tração e módulo elástico, indicando que esta condição, do ponto de vista das propriedades avaliadas, é ótima para processar PEAD. Além disso, essas análises permitem concluir que tanto a faixa de temperatura B quanto a velocidade de processamento 60 rpm

tiveram efeito predominante no desempenho do produto final, conforme observado pelos valores de tensão e módulo elástico encontrados nessa condição de processamento.

De forma geral, a otimização levou a pequenos aumentos nos valores de tensão no limite de escoamento. Com essa discreta melhoria, pode-se observar que o PEAD processado na faixa de temperatura A e a 50 rpm apresentou um valor de tensão de aproximadamente 23 MPa. Este valor é superior a 19,7 MPa (Tabela 3), que corresponde ao valor encontrado por Lage [53] que processou o material nas mesmas condições. Esse aumento pode estar associado ao resfriamento do material que após deixar a matriz da extrusora foi submetido a um banho onde a água era trocada parcialmente apenas ao final de cada amostra processada. Como a parte inicial da amostra era desprezada para garantir a composição real de cada material e, com o aumento da temperatura do banho devido à transferência de calor da fita para o mesmo, a parte considerável da fita era resfriada em um banho mais aquecido. O resfriamento do material e a formação dos cristais podem ter ocorrido mais lentamente, já que o meio não se encontrava tão resfriado, como ocorreria em um banho com fluxo contínuo. Quanto maior a velocidade de resfriamento menor é o grau de cristalinidade [64]. Com o resfriamento mais rápido, os cristais são formados com mais defeitos, pois não há tempo suficiente para ocorrer um melhor empacotamento das cadeias, consequentemente, a cristalinidade é menor e resistência é reduzida.

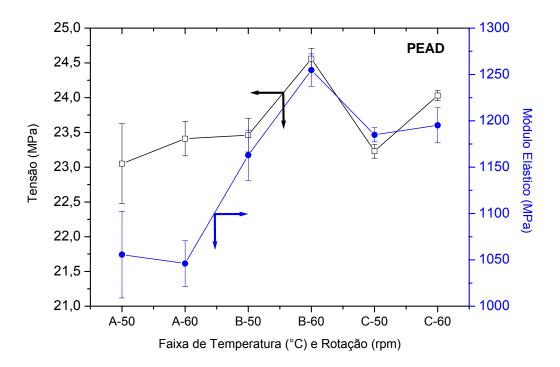


Figura 29: Tensão no limite de escoamento e módulo elástico em função das condições de processamento de PEAD.

A Figura 30 mostra que existe uma tendência de aumento nos valores de tensão no limite de escoamento e módulo elástico dos materiais com a adição de 3% de silano, quando comparados nas mesmas condições de processamento. Entretanto, os resultados obtidos na Figura 30 são similares.

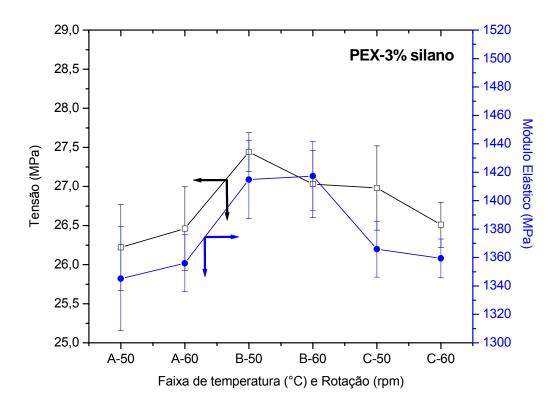


Figura 30: Tensão no limite de escoamento e módulo elástico em função das condições de processamento de PEX com 3% de silano.

A Figura 31 mostra que para os materiais com a adição de 4% de silano, a velocidade de processamento não teve influência sobre as propriedades avaliadas. Não houve variação significativa nos resultados, entretanto, é possível observar uma tendência a ocorrer um aumento das propriedades analisadas para os materiais processados na faixa de temperatura B.

Embora a rotação de 60 rpm não proporcionou uma diferença significativa nas propriedades avaliadas para os materiais com 3 e 4% de silano, essa velocidade foi escolhida para ser utilizada junto à faixa de temperatura B no desenvolvimento deste trabalho. Além disso, levando-se em consideração a discreta melhora das propriedades mecânicas dos materiais reticulados, por ser muito pequena a quantidade de agente reticulante comparada a do PEAD, os materiais PEAD e PEX com 4% de silano, processados em 60 rpm e na faixa de temperatura B tenderam a um aumento nas propriedades avaliadas em comparação as dos materiais processados na faixa de temperatura A e a 50 rpm, condição esta utilizada por Lage [53].

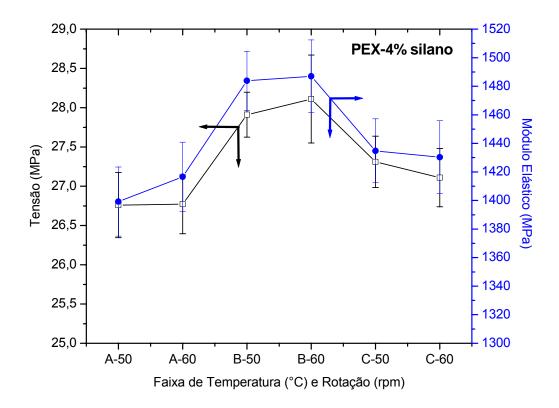


Figura 31: Tensão no limite de escoamento e módulo elástico em função das condições de processamento de PEX com 4% de silano.

Uma vez decidida a condição de processamento ideal, procedeu-se a caracterização dos materiais reticulados para a confirmação da formação das ligações cruzadas siloxano, além do efeito dessas sobre as propriedades dos materiais.

5.3 Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para confirmar a presença da ligação siloxano (-Si-O-Si-) formada na estrutura do PEX. O resultado da análise permitiu identificar os picos correspondentes a cada grupamento, conforme representado na Figura 32.

Nos espectros relativos aos materiais reticulados, a presença da ligação siloxano foi observada em torno de 1030 cm⁻¹, que corresponde à deformação axial da ligação (-Si-O-Si-). Além dessa ligação, observou-se a banda de deformação angular simétrica fora do plano, em torno de 1230 cm⁻¹, do grupamento -Si-CH₂-. Notou-se também a

existência de um pico de absorção em 1596 cm⁻¹. Esse pico corresponde à deformação angular simétrica no plano da molécula de água confirmando sua presença nos matérias reticulados.

Para fins comparativos, a análise do PEAD também foi feita e através do seu espectro pode-se observar a presença de grupamentos comuns aos espectros relativos aos materiais reticulados. Dentre os grupamentos característicos dos materiais reticulados, os grupamentos comuns aos materiais analisados podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9: Bandas e os tipos de vibrações característicos dos grupamentos [65].

Banda (cm ⁻¹)	Vibrações
719	Deformação angular assimétrica no plano de CH ₂
1110-1000	Deformação axial de Si-O-Si
1250-1200	Deformação angular simétrica fora do plano de Si-CH ₂
1459	Deformação angular simétrica fora do plano de CH ₂
1596	Deformação angular simétrica no plano de HOH
2863-2843	Deformação axial simétrica de CH ₂
2936-2916	Deformação axial assimétrica CH ₂
3700-3200	Deformação axial de OH do grupo SiOH

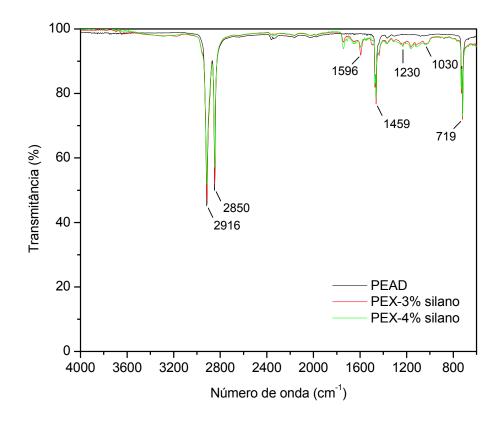


Figura 32: Espectro de FTIR do PEAD e dos polietilenos reticulados com 3 e 4% de silano.

5.4- Caracterização por difração de Raios-x.

A Figura 33 mostra os difratogramas das amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano. Observou-se que os difratogramas apresentam dois picos cristalinos intensos em $2\theta = 21,7^{\circ}$ e $24,1^{\circ}$, que são característicos dos planos (110) e (200), respectivamente, em uma região cristalina do polietileno [66].

Observou-se que os difratogramas apresentam certas similaridades, tanto em relação à posição dos picos quanto à intensidade relativa dos mesmos, de forma que não foi possível distingui-los quanto a um possível deslocamento dos picos dos materiais reticulados em relação ao PEAD. A não percepção das possíveis diferenças que eram esperadas entre os difratogramas dos materiais reticulados em relação ao do PEAD não modificado, pode estar associada à quantidade de agente reticulante que é muito pequena, de forma que não foram detectadas por essa técnica. Isso faz com que não ocorram mudanças significativas na fase cristalina, que permanece igual a do PEAD

puro. Isso indica que a reticulação seria mais efetiva na fase amorfa, como esperado. Como o processo de grafitização é feito no polímero fundido, espera-se que as graftizações sejam segregadas da parte cristalina, visto que as mesmas atuariam como defeitos, dificultando o empacotamento.

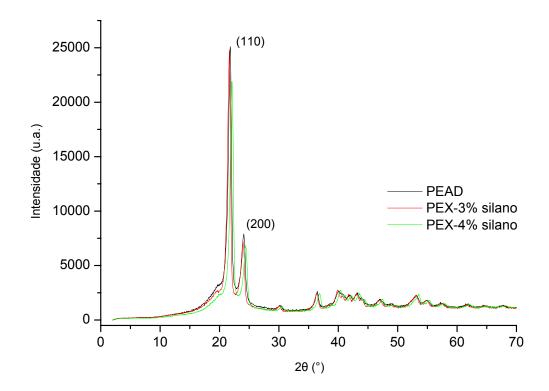


Figura 33: Difratogramas das amostras de PEAD e de PEX com 3 e 4% de agente reticulante.

5.5- Análise termogravimétrica

Na tentativa de verificar a estabilidade térmica dos materiais, as amostras PEAD e PEX com 3 e 4% de silano foram submetidas a um aquecimento, em que a temperatura variou de 50 a 700 °C, a uma velocidade de 10°C/min.

A Figura 34, limitada entre 350 e 550 °C para melhor visualizar a diferença entre a estabilidade térmica dos PEXs em relação a do PEAD, mostra as curvas resultantes da análise termogravimétrica. Pode-se observar que os materiais não mostraram uma perda de massa até 425 °C, aproximadamente, porém além desse valor uma perda foi observada. O comportamento das curvas é quase idêntico para todas as amostras, porém

é possível observar que a decomposição das amostras reticuladas ocorreu em temperatura maior que a do PEAD. Isso está associado às ligações cruzadas -Si-O-Si-(energia de ligação: 452 kJ/mol [48]) que são mais resistentes termicamente que as ligações C-C (energia de ligação: 347 kJ/mol [48]) presentes na estrutura química do PEAD.

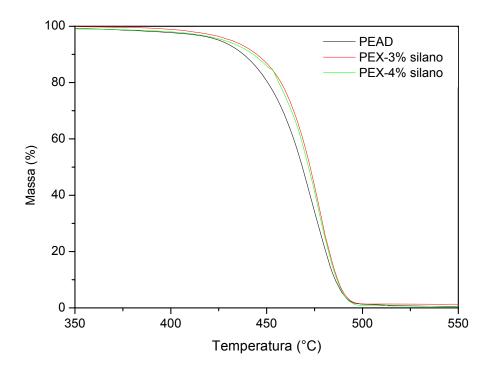


Figura 34: Curva termogravimétrica do PEAD e PEX com 3 e 4% de silano.

A curva da análise térmica diferencial (DTA) está apresentada na Figura 35, que permite distinguir a temperatura de decomposição de cada material. Através dos valores dessa temperatura, pode-se corroborar que houve uma maior estabilidade térmica dos PEXs em relação ao PEAD.

É possível observar que o PEX com 4% de silano tendeu a um maior valor de temperatura para se decompor, comparado ao PEX com 3% de silano. Essa tendência está atribuída ao maior teor de agente reticulante que, nessa proporção com 5% de peróxido, garantiu a esse material maior número de ligações cruzadas. Assim, a maior diferença entre os valores de temperatura de decomposição ocorreu entre esse material e o PEAD, sendo essa diferença de 10 °C, aproximadamente, indicando o ganho de estabilidade térmica promovido pela reticulação.

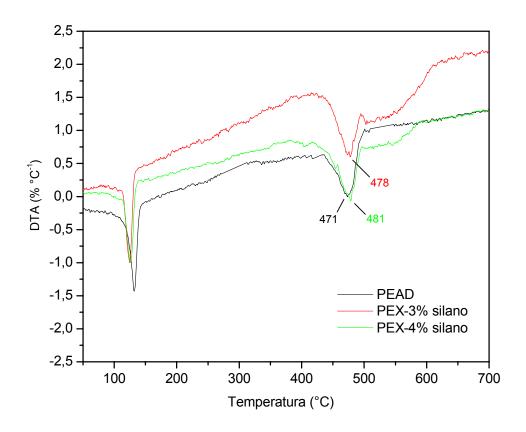


Figura 35: Derivada da curva termogravimétrica do PEAD e PEX com 3 e 4% de silano.

5.6- Análise do teor de gel

Para avaliar a eficiência da reticulação, a norma ASTM D 2765, indica o decahidronaftaleno e xileno como solventes. Lage [53] utilizou o xileno obtendo resultados de valores de teor de gel superiores aos encontrados na literatura. Na tentativa de realizar a extração do PEX com 3 e 4% de silano com um solvente que levasse também em consideração o caráter polar do silano que não reagiu, analisou-se a solubilidade na água e o parâmetro de solubilidade de cada solvente padrão (xileno e decahidronaftaleno), assim como de outros solventes (tricloroetileno e diclorometano), que têm caráter apolar menos acentuado que os solventes padrões. Como os solventes padrões são insolúveis na água e por apresentarem parâmetros de solubilidade próximos ao do polietileno ($\delta = 16,16$ MPa $^{1/2}$ [67]), conforme representados na Tabela 10, optouse por utilizar um solvente que apresentasse um caráter menos apolar. Como é sabido, um material será solúvel em um solvente se ambos apresentarem parâmetros de

solubilidade próximos. Sendo assim, o solvente em questão não deveria ter um valor de parâmetro de solubilidade tão diferente ao do polietileno e não ser muito polar, pois é viável ressaltar que a concentração do PEAD na mistura é bem maior que a do silano. Então, para garantir a solubilização das partes solúveis, silano e polietileno que não fazem parte da rede polimérica, utilizou-se o solvente tricloroetileno que não é totalmente apolar e por ter um valor de parâmetro de solubilidade mais próximo ao do polietileno do que o do diclorometano.

Tabela 10: Valores de parâmetro de solubilidade Hildebrand e solubilidade na água.

Solvente	Parâmetro de solubilidade	Solubilidade na água [71]
	Hildebrand (MPa ^{1/2})	
Decahidronaftaleno	17,6 ^a	insolúvel
Xileno	18,2 ^b	insolúvel
Tricloroetileno	18,7 ^b	$0,11~\mathrm{g}/100~\mathrm{mL}$ de água a $25^{\circ}\mathrm{C}$
Diclorometano	20,2 °	1,38 g/100 mL de água a 20 °C

Referências: a- [68]; b- [69]; c- [70].

Com a extração realizada com o tricloroetileno, num período de 12 horas conforme indicado pela norma para extração com xileno e decahidronaftaleno, as análises do teor de gel e do fator de inchamento foram feitas de acordo com os valores apresentados na Tabela 11. Observou-se que com o aumento do teor de gel, houve uma redução nos valores do fator de inchamento, indicando que as redes poliméricas mostraram-se mais resistentes ao inchamento. Tal fato pode estar associado ao maior número de ligações cruzadas formadas, resultando em redes mais compactas que dificultam a difusão do solvente nos materiais.

Embora os valores de teor de gel foram elevados, sendo superiores ao valor de aproximadamente 90 % de teor de gel, encontrado na literatura para o PEBD reticulado por silano por Celina e George [30] e de aproximadamente 75% para o PEAD reticulado por silano por Hashim et al. [24], não significa que esses valores representem somente a rede polimérica que é insolúvel.

Os valores elevados de teor de gel podem ser explicados pela escolha do solvente utilizado e pela cristalinidade do material. Quanto ao solvente, tricloroetileno, este não garantiu resultados satisfatórios e atuou como um mau solvente. Isso pode ser justificado pelo seu valor de parâmetro de solubilidade que é maior que o do polietileno

e, além disso, o seu caráter mais polar pode ter dificultado a extração, pois nos PEXs a maior parte solúvel resultante provavelmente seja de origem apolar, já que a concentração de polietileno é bem maior que a do silano. Todavia, a alta cristalinidade do material também pode ter contribuído para a não solubilização. As regiões cristalinas nos polímeros são mais ordenadas que as regiões amorfas e o volume livre será muito menor nessas regiões [72]. Assim, a alta cristalinidade dificulta a difusão do solvente devido às cadeias, na fase cristalina, estarem mais próximas umas das outras, decorrente do melhor empacotamento das mesmas.

Tabela 11: Valores de teor de gel e fator de inchamento para as amostras reticuladas.

Amostras	Teor de Gel	Desvio	Fator de	Desvio
	(%)	Padrão	Inchamento	Padrão
PEX-3% silano	96,93		1,40	
PEX-3% silano	97,46	0,42	1,39	0,01
PEX-3% silano	97,96		1,38	
PEX-4% silano	96,70		1,42	
PEX-4% silano	97,61	0,45	1,22 ^(*)	0,09
PEX-4% silano	97,71		1,39	

^(*) Erro experimental.

5.7- Ganho de massa

O ensaio de ganho de massa permite avaliar a afinidade do material com o fluido. Neste ensaio analisou-se a variação de massa com o tempo, das amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano ao serem expostas ao petróleo e ao álcool combustível.

No caso da imersão em petróleo conforme apresentado na Figura 36 observou-se que amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano tendem a ganhar massa acentuadamente logo nos primeiros dias devido à afinidade da estrutura química do PE com o petróleo. Como ambos são apolares, a afinidade aumenta resultando no inchamento dos materiais.

Na reticulação por silano ocorre inicialmente a graftização da cadeia polimérica através do viniltrimetoxisilano (VTMS) que além de ser volumoso também é trifuncional [39]. Com isso, a cristalinidade do material graftizado tende a ser reduzida,

pois a graftização atua como uma ramificação não permitindo que as cadeias se agrupem de forma mais compacta. Deve-se salientar, entretanto que, como a quantidade de VTMS adicionada é pequena, este efeito não deve ser muito acentuado. Assim como uma possível redução da cristalinidade tende a facilitar a difusão do fluido decorrente do aumento do volume livre, o caráter trifuncional também pode contribuir, pois permite que pelo menos duas ligações cruzadas sejam formadas em um único sítio. Ao serem formadas, essas ligações ou pontes de siloxano, que garantem flexibilidade ao material, podem sofrer efeito estérico por serem volumosas e, por serem flexíveis podem se afastar umas das outras facilitando a difusão. Mesmo assim, foi possível observar através das curvas de ganho de massa das amostras reticuladas uma menor tendência à variação de massa do que a do PEAD. Essa diferença advém da presença de ligações cruzadas formadas na fase amorfa, que fazem parte da rede polimérica. Embora elas possam sofrer efeito estérico, elas também atuam como barreira oferecendo resistência à difusão do petróleo no material. Outra observação foi que o comportamento entre as amostras PEX com 3% e 4% de sialno foi similar.

Além do efeito estérico e da flexibilidade garantida pelas pontes siloxanos, outros fatores podem ter contribuído para uma diferença não tão nítida entre as curvas, como: a temperatura em que o ensaio é realizado que dá flexibilidade às cadeias, resultando em um aumento do volume livre; a alta cristalinidade do PEAD que por mais que dificulte a difusão devido ao maior empacotamento entre as cadeias, ela também limita a formação das ligações cruzadas. A limitação ocorre quando o material é resfriado após sair da extrusora e o VTMS que é o grupamento graftizante, é expulso da estrutura cristalina formada pelo empacotamento das cadeias. Como a etapa de reticulação ocorre a 100 °C, temperatura abaixo da Tm do PEAD, o material não é fundido e as ligações cruzadas são formadas na fase amorfa onde estão presentes os grupamentos graftizantes. Outro fator é a presença de água no petróleo que tende a reduzir o inchamento do PEAD devido a sua não afinidade com o mesmo e, provavelmente pode ter ajudado no inchamento do PEX, devido à afinidade entre a água e as pontes siloxano (-Si-O-Si-) por apresentarem caráter polar.

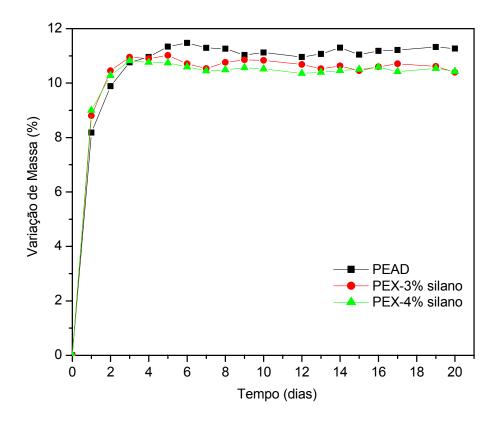


Figura 36: Variação de massa das amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano em petróleo a 80 °C.

No ensaio realizado com álcool combustível, ao contrário do ensaio com petróleo, nota-se na Figura 37 que todas as amostras tiveram um pequeno ganho de massa com o tempo. Embora a temperatura e o efeito estérico possam contribuir para o inchamento dos materiais, a não afinidade do álcool combustível com os materiais, não permite que os mesmos ganhem massa significativamente.

Pode-se observar que por mais que as ligações cruzadas ofereçam aos materiais reticulados resistência ao inchamento, o ganho de massa do PEAD foi menor. Isso é justificado pela ausência de ligações cruzadas na estrutura do material, que por não ser modificado com agente reticulante que é polar, seu caráter extremamente apolar foi preservado.

O aumento de temperatura acarreta em maior mobilidade entre as cadeias poliméricas e consequentemente aumenta o volume livre entre as mesmas [72]. A pequena variação de massa apresentada pelo PEAD pode ser explicada com base neste conceito, pois a 60 °C as cadeias ganham mais mobilidade e assim, o volume livre aumenta, facilitando a difusão das moléculas de álcool combustível.

Analisando as curvas dos materiais ensaiados é possível notar uma variação pequena entre as curvas, tanto dos materiais reticulados quanto desses em relação a do PEAD. Essa pequena diferença pode ser notada através dos valores médios de variação de massa do PEAD (0,24 %), PEX com 3% de silano (0,28 %) e PEX com 4% de silano (0,32 %). Isso provém da maior quantidade de ligações cruzadas formadas no PEX com 4%, já que neste o teor de agente reticulante é maior e conseqüentemente aumenta a afinidade com o álcool combustível, sem promover a solubilização do mesmo.

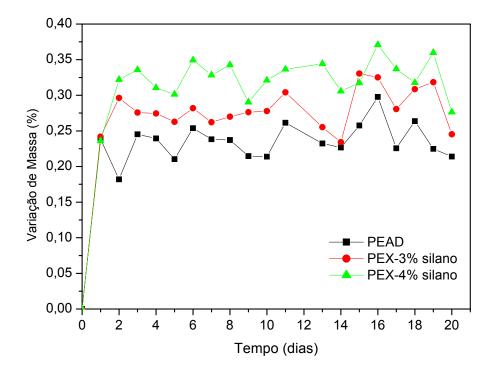


Figura 37: Variação de massa das amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano expostos ao álcool combustível a 60 °C.

5.8- Propriedades mecânicas dos materiais

5.8.1- Resistência à tração

As análises dos valores médios de resistência à tração e módulo elástico, conforme o item 5.2, permitiram otimizar as condições de processamento dos materiais. Através dessas análises a faixa de temperatura B (Tabela 7) e a rotação de 60 rpm foram escolhidas e utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, pois nessa condição os materiais tenderam a um aumento nos valores das propriedades mecânicas avaliadas.

O ensaio mecânico de tração foi realizado com o propósito de avaliar o comportamento mecânico do PEX com 3 e 4 % de silano, para fins comparativos com o PEAD. Para tal propósito, foram ensaiados 5 corpos de prova representativos de cada amostra e com a média dos resultados construiu-se a curva de tensão em função da deformação.

Através da Figura 38 observou-se que os materiais reticulados com 3 e 4% de silano apresentaram valores de tensão no limite de escoamento praticamente iguais, ou seja, 27.0 ± 0.4 e 28.1 ± 0.6 MPa, respectivamente, que são superiores 24.5 ± 0.1 MPa encontrado para o PEAD. Observações similares também foram reportadas por Lage [53]. Essa diferença de resistência entre os materiais está atribuída à presença de ligações cruzadas no material reticulado, que dificulta o desenovelamento e o escoamento das cadeias oferecendo mais resistência à tração.

Nota-se também que na concentração de 4 % de silano o PEX tendeu a um melhor desempenho mecânico quando comparado ao material reticulado com 3 % de silano. Essa tendência deve-se a maior concentração de agente reticulante que possibilita a formação de um maior número de ligações cruzadas.

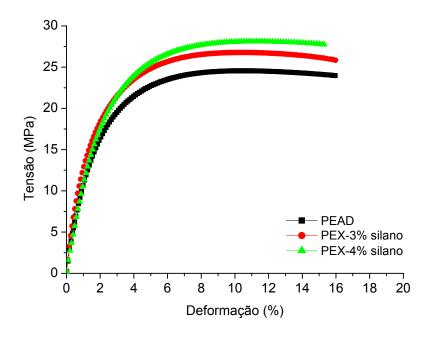


Figura 38: Gráfico de resistência à tração *versus* deformação para PEAD e PEX com 3 e 4% de silano.

Nas Figuras 39, 40 e 41 foi avaliado o efeito dos fluidos sobre o comportamento mecânico dos corpos de prova de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano, envelhecidos e não envelhecidos em petróleo e em álcool combustível. Como se pode observar, a queda no valor de resistência para todas as amostras envelhecidas em petróleo é claramente evidenciada quando comparada aos valores correspondentes das amostras envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível. Isso se deve à afinidade química do petróleo com os materiais, resultando no inchamento dos mesmos, conforme observado no ganho de massa (item 5.7), ao ocorrer a difusão de petróleo nos materiais, ocasionando o afastamento das cadeias e reduzindo dessa forma as forças intermoleculares. A temperatura também é um fator contribuinte para esse efeito, ao promover mobilidade às cadeias poliméricas, o que gera um aumento no volume livre [72] e reduz a interação entre as cadeias, facilitando a difusão de petróleo na estrutura dos materiais. Consequentemente, o desempenho mecânico dos materiais envelhecidos em petróleo é menor que o dos materiais não envelhecidos. Por outro lado, como era esperado, a resistência dos materiais expostos ao álcool combustível não sofreu uma redução conforme observado no comportamento dos materiais expostos ao petróleo. Essa não redução pode ser explicada pelo fato do álcool combustível atuar como um não solvente (não incha e nem solubiliza o material) decorrente da sua não afinidade química com os materiais. Embora as ligações siloxano possuem caráter polar elas não são suficientes para aumentar a afinidade química de maneira que os PEXs possam ter suas propriedades mecânicas alteradas. Além da baixa concentração de agente reticulante, o ganho de massa em álcool combustível (item 5.7) justifica a pouca afinidade entre esse fluido e os materiais.

De modo geral, esses resultados apresentaram valores de resistência à tração superiores a aproximadamente 12 MPa, valor encontrado por Isac e George [61] que processaram PEBD reticulado com 3% silano na rotação de 60 rpm. Esse aumento na resistência mecânica dos materiais está associado à diferença de cristalinidade entre o PEBD e o PEAD. Como o PEAD é mais cristalino por possuir uma estrutura química mais compacta permitida pelas poucas ramificações presentes na cadeia polimérica, ele oferece maior resistência quando tencionado, levando à conclusão de que além das ligações cruzadas a cristalinidade também tem um desempenho fundamental na melhoria da resistência mecânica dos PEXs.

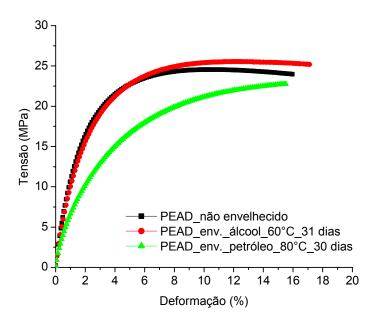


Figura 39: Gráfico comparativo da resistência à tração entre as amostras de PEAD envelhecido e não envelhecido em álcool combustível e em petróleo.

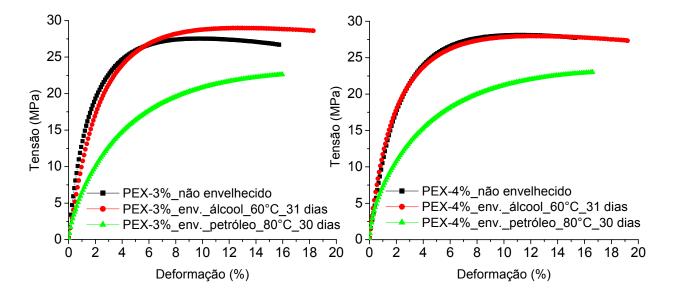


Figura 40: Gráfico comparativo da resistência à tração entre as amostras de PEX com 3% de silano, envelhecido e não envelhecido em álcool combustível e em petróleo.

Figura 41: Gráfico comparativo da resistência à tração entre as amostras de PEX com 4% de silano, envelhecido e não envelhecido em álcool combustível e em petróleo.

As propriedades mecânicas para os materiais envelhecidos e não envelhecidos estão apresentadas na Tabela 12. Os valores referentes aos materiais não envelhecidos foram determinados pela média de 5 corpos de prova, enquanto os dos materiais envelhecidos foram originários da média de 3 corpos de prova, devido ao espaço limitado nos recipientes utilizados para o envelhecimento dos corpos de prova para tração e fluência. Em relação à deformação, todos os materiais apresentaram os mesmos valores, pois o extensômetro foi removido durante o ensaio em 15% de deformação para evitar a danificação do mesmo.

O módulo de elasticidade ou módulo de Young que especifica a resistência do material em baixas deformações [55], corresponde à inclinação da região linear inicial da curva tensão-deformação.

Os módulos dos materiais envelhecidos e não envelhecidos foram determinados de acordo com as seguintes considerações: R² > 0,99 e desprezando as regiões iniciais (abaixo de aproximadamente 1 MPa) e finais (acima de aproximadamente 5 MPa). Assim, os módulos foram obtidos quando todos os pontos das curvas dos materiais se

sobreporam à linha de tendência, garantindo dessa forma valores de R² superiores a 0,99.

Ao analisar os resultados dos módulos, observou-se que para os materiais envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível não houve uma diferença significativa entre os valores encontrados para os materiais. Entretanto, é observado uma tendência a aumento do módulo à medida que aumenta o teor de silano e que os valores encontrados para o PEX com 3 e 4% de silano foram maiores que o do PEAD. Essa diferença está associada às ligações cruzadas presentes na fase amorfa, que restringe a mobilidade e o desenovelamento das cadeias, reduzindo a deformação dos materiais reticulados. Tal observação é válida para o PEX com 3 e 4% de silano, envelhecidos em petróleo, que também apresentaram maiores valores de módulo em relação ao do PEAD envelhecido nesse fluido. Todavia, houve uma queda acentuada nos valores do módulo de todos esses materiais, comparado aos dos materiais não envelhecidos. Como o petróleo apresenta afinidade química com os materiais, logo esse fluido promove o inchamento dos materiais, conforme observado no ganho de massa, e também atua como agente plastificante. Consequentemente, as cadeias poliméricas ganharam maior mobilidade, facilitando a deformação, o que justifica a redução nos valores do módulo dos materiais.

Tabela 12: Propriedade mecânica do PEAD e do PEX com 3 e 4% de silano, envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível e em petróleo.

Amostras	Propriedade Mecânica	
Não envelhecidas	Módulo Elástico (MPa)	Variação Módulo (%)
PEAD puro	$1254,73 \pm 17,51$	_
PEX-3% silano	$1417,30 \pm 24,47$	_
PEX-4% silano	$1487,00 \pm 25,49$	_
Envelhecidas em Petróleo a		
80°C em 30 dias		
PEAD puro	$543,24 \pm 38,29$	- 56,70
PEX-3% silano	$657,99 \pm 26,46$	- 53,57
PEX-4% silano	$787,55 \pm 37,77$	- 47,04
Envelhecidas em Álcool a		
60°C em 31 dias		
PEAD puro	$1219,93 \pm 52,45$	- 2,77
PEX-3% silano	$1384,40 \pm 48,10$	- 2,32
PEX-4% silano	$1532,27 \pm 25,36$	+ 3,04

Ao analisar a tensão no limite de escoamento dos materiais, conforme Tabela 13 observou-se que assim como na avaliação dos módulos, não houve uma diferença significativa entre os valores de tensão encontrados para as amostras envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível. No entanto, as envelhecidas em petróleo tiveram suas resistências reduzidas, devido a esse fluido atuar como agente plastificante reduzindo as forças intermoleculares, as quais atribuem resistência aos materiais.

De uma forma geral, os materiais apresentaram boa resistência mecânica, quando comparado aos encontrados por Lage [53], conforme constam na Tabela 3. Assim como a nova faixa de temperatura e rotação, o resfriamento das fitas após extrusão pode ter contribuído para essa melhoria, como já discutido anteriormente.

Deve-se ressaltar que os valores de tensão, referentes aos materiais PEAD e PEX com 3% de silano, tenderam a ser superiores aos dos correspondentes materiais não envelhecidos. Essa diferença pode estar associada a um possível efeito de enrijecimento provocado pelo álcool combustível.

Tabela 13: Propriedade mecânica do PEAD e do PEX com 3 e 4% de silano envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível e em petróleo.

Amostras	Propriedade Mecânica	
Não envelhecidas	Tensão (MPa)	Variação Tensão (%)
PEAD puro	$24,5 \pm 0,1$	_
PEX-3% silano	$27,0 \pm 0,4$	_
PEX-4% silano	$28,1 \pm 0,6$	_
Envelhecidas em Petróleo a		
80°C em 30 dias		
PEAD puro	$23,3 \pm 0,3$	- 4,9
PEX-3% silano	$23,3 \pm 0,3$	- 13,7
PEX-4% silano	$23,1\pm0,3$	- 17,8
Envelhecidas em Álcool a		
60°C em 31 dias		
PEAD puro	$25,5 \pm 0,6$	+ 4,1
PEX-3% silano	$28,9 \pm 0,4$	+ 7,0
PEX-4% silano	$28,4 \pm 0,6$	+ 1,1

5.8.2- Fluência

Através do ensaio de fluência foi possível comparar a diferença no comportamento mecânico dos materiais com o tempo quando submetidos a uma carga constante e contínua.

De acordo com Struik [73], em um polímero semicristalino os cristais reduzem a mobilidade dos segmentos das regiões amorfas próximas. As regiões amorfas afastadas dos cristais, por permanecerem não perturbadas, têm mais mobilidade que as regiões próximas aos cristais.

Como pode ser observado na Figura 42, a introdução de ligações cruzadas nos materiais garante maior resistência à deformação com o tempo, comparado a do PEAD. Embora os polímeros semicristalinos tenham regiões amorfas com menos mobilidade, por estarem mais próximas dos cristalitos, as regiões amorfas mais afastadas dos mesmos, por apresentarem maior mobilidade, tendem a facilitar a deformação dos materiais. No entanto, a presença de ligações cruzadas nas regiões amorfas mais

afastadas dos critalitos, restringe a mobilidade das cadeias poliméricas e dificulta o seu desenovelamento reduzindo dessa forma a deformação dos PEXs.

Pode-se verificar uma diferença relativamente acentuada na deformação dos materiais em períodos próximos a 250 minutos. Essa diferença, que corresponde ao estágio primário, ou seja, fluência primária, resulta da rotação, do estiramento das ligações e do desenovelamento das cadeias poliméricas da fase amorfa. Entretanto, no PEX com 4% de silano a deformação tende a ser menos acentuada e requer um tempo maior para corresponder ao mesmo valor de deformação registrado para o PEAD e para o PEX com 3% de silano. Esse comportamento está associado a maior quantidade de pontes de siloxano formadas no PEX com 4% de silano, que além de dificultar a rotação das ligações e o desenovelamento das cadeias, essas pontes garantem ao material uma tendência ao aumento da resistência mecânica, como observado nos resultados da análise de tração.

Nota-se também que para tempos longos a diferença entre as curvas torna-se menos pronunciada e essas tendem a se estabilizar com o tempo. Esse estágio caracteriza-se como fluência secundária e nele as cadeias, após se desenovelarem, alinham-se na direção da tensão aplicada e escorregam umas em relação às outras, resultando em deformação plástica.

É importante ressaltar que as distâncias entre as curvas de deformação com o tempo, em períodos curtos e longos, não se mantém constantes. Isso ocorre porque na reticulação por silano, as ligações cruzadas são formadas apenas nos pontos graftizados. A estrutura graftizada tende a ser segregada das estruturas cristalinas quando o material é cristalizado. Quando é feito o processo de reticulação a temperatura abaixo da Tm, não ocorre fusão do material. Assim, as ligações cruzadas se formam na região amorfa e garantem aos materiais maior resistência em períodos curtos como observado nas curvas da Figura 42. Portanto, em longo prazo, as cadeias que fazem parte da região cristalina se orientam no sentido da tensão aplicada e escoam umas em relação às outras, resultando em deformação plástica e em uma menor distância entre curvas de deformação.

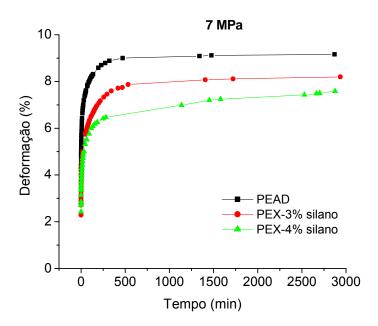


Figura 42: Comportamento mecânico de fluência para amostras de PEAD e PEX com 3 e 4% de silano.

O efeito do álcool combustível sobre o comportamento de fluência do PEAD e dos PEXs foi avaliado através da Figura 43 que apresenta a deformação dos materiais ao longo do tempo.

Pode-se observar que o álcool combustível não afetou as estruturas dos materiais envelhecidos, o que é comprovado pela preservação da resistência dos materiais e pela resposta desses à carga aplicada, ao apresentarem curvas similares as dos materiais não envelhecidos. Essas observações devem-se a não afinidade do álcool com o material, que por não inchar o PEAD, não aumenta a mobilidade das regiões amorfas próximas aos cristalitos, o que aumentaria a deformação.

As curvas que representam as deformações dos materiais reticulados com 3 e 4% de silano, envelhecidos em álcool combustível, permitiram observar que esses materiais apresentaram comportamento similar ao dos respectivos materiais não envelhecidos e, por isso, um ataque químico do álcool combustível sobre as ligações siloxano não ocorreu. A possibilidade de um inchamento significativo das amostras não se realizou, conforme confirmado pela Figura 37, que representa a variação de massa desses materiais com o tempo. Assim, as interações secundárias se preservam entre as cadeias poliméricas, por garantirem aos materiais envelhecidos desempenhos mecânicos semelhantes aos dos materiais não envelhecidos. Por mais que o PEX com 4% de silano tenha maior afinidade com o meio devido ao maior número de pontes de siloxano

formadas na sua estrutura, a sua integridade bem como a do PEX com 3% de silano foram conservadas quando em contato com o álcool combustível. Entretanto, pequenas diferenças entre as curvas foram notadas para todos os materiais, principalmente para o PEAD. Essas diferenças que foram compensadas em longo prazo com a aproximação das curvas referentes a cada amostra, podem ser justificadas pela presença de bolhas formadas nos corpos de prova durante a etapa de resfriamento e também pela própria dispersão do ensaio.

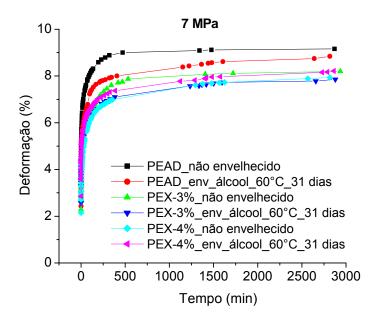


Figura 43: Gráfico de deformação em função do tempo para os PEAD e PEX com 3 e 4% de silano envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível.

Na tentativa de analisar qual fluido afetou pronunciadamente o comportamento mecânico dos materiais envelhecidos, plotou-se gráficos referentes à deformação dos materiais envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível e em petróleo em função do tempo de exposição. Embora esse tempo seja diferente para ambos materiais é possível comparar o comportamento dos mesmos com o dos materiais não envelhecidos.

A diferença entre as respostas à deformação dos PEAD envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível e em petróleo está representada na Figura 44. Notase claramente uma queda acentuada na resistência à deformação do PEAD envelhecido em petróleo. Essa queda é consequente do petróleo funcionar como agente plastificante ao afastar as cadeias poliméricas levando a uma redução nas interações intermoleculares.

Uma ligeira diferença entre as curvas dos PEAD envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível está associada à dispersão do ensaio.

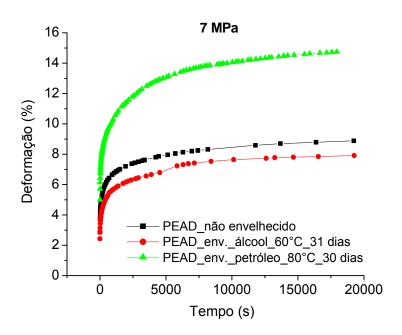


Figura 44: Deformação *versus* tempo para amostras de PEAD envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e petróleo.

Analisando o comportamento da deformação do material reticulado com 3% de silano, pode-se melhor visualizar na página 68 (Figura 42) que a presença de ligações cruzadas é necessária para reduzir a tendência do material a se deformar, porém não é suficiente para impedi-la, devido serem formadas na fase amorfa.

Ao contrário das curvas do PEX com 3% de silano envelhecido e não envelhecido em álcool combustível, nota-se nitidamente, na Figura 45, um aumento acentuado na deformação das amostras envelhecidas em petróleo. Por mais que a rede polimérica possa atuar como barreira, a temperatura facilita a difusão do petróleo no material resultando em um material inchado por apresentar estrutura química semelhante ao fluido utilizado para envelhecer as amostras. Assim, como no PEAD o petróleo também atuou como agente plastificante e ocasionou o inchamento do PEX com 3% de silano, conforme observado no ganho de massa (item 5.7), afastando as cadeias, facilitando dessa forma a deformação do material.

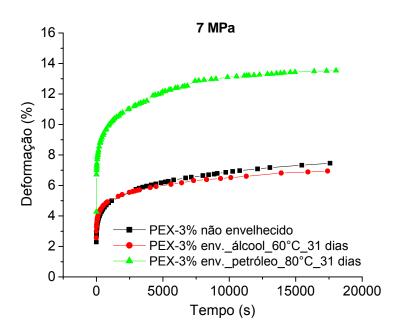


Figura 45: Deformação *versus* tempo para amostras de PEX com 3% de silano envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e petróleo.

A Figura 46 apresenta a deformação em função do tempo referente ao PEX com 4% de silano. Ainda que a concentração do agente reticulante seja maior, as ligações cruzadas formadas a mais que no PEX com 3% de silano, não propiciaram de forma satisfatória a resistência do material envelhecido em petróleo. Como discutido anteriormente, além do petróleo agir como agente plastificante, ele acarretou um envelhecimento físico acelerado nos materiais, ao garantir maior mobilidade às cadeias que fazem parte das regiões amorfas próximas aos cristalitos. Assim como observado na Figura 45 referente à deformação do PEX com 3% de silano, envelhecido e não envelhecido, a integridade do material envelhecido em álcool combustível se conserva, assegurando que o álcool combustível atua como não solvente frente ao PEAD e aos PEXs.

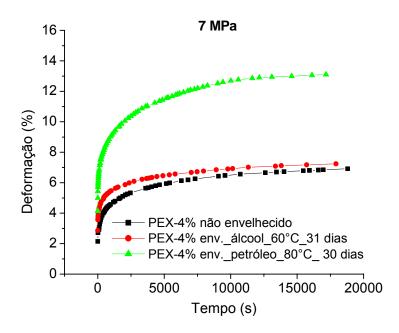


Figura 46: Deformação *versus* tempo para amostras de PEX com 4% de silano envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e petróleo.

A avaliação do compliance em fluência foi realizada com o auxílio das curvas do logaritmo do compliance em função do logaritmo do tempo, que mostraram o comportamento do compliance em fluência dos materiais com o tempo, a uma carga constante de aproximadamente 7 MPa. Além do compliance, essas curvas permitiram distinguir os estágios, primário e secundário, para cada amostra.

Uma análise do compliance em fluência para os materiais não envelhecidos foi realizada com base nos dados de fluência obtidos num período de 48 horas. Com esses dados representados na Figura 47, observou-se que o compliance aumentou com o aumento do tempo e que para tempos entre valores de log(t) iguais a aproximadamente 10^4 e $10^{4,5}$, as retas mudaram de inclinação e tenderam a se estabilizar, iniciando o estágio de fluência secundária.

Como pode ser observado a reticulação mais uma vez garantiu resistência à deformação, através das ligações siloxano. Embora essas ligações dêem flexibilidade aos PEXs, elas também restringem a deformação ao dificultarem a rotação e o desenovelamento das cadeias.

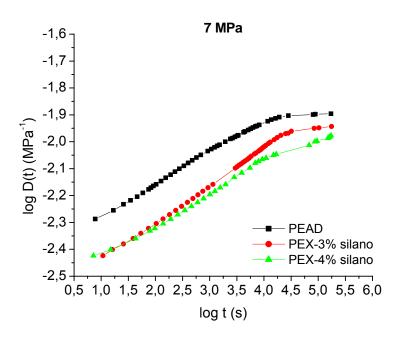


Figura 47: Compliance em fluência em função do tempo para amostras não envelhecidas.

As curvas de compliance em fluência das amostras de PEAD envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e em petróleo foram representadas na Figura 48. Pode-se observar que o compliance em fluência do PEAD envelhecido em petróleo foi maior que os do PEAD não e envelhecidos em álcool combustível. Essa diferença está atribuída à redução das forças intermoleculares ocasionada pela difusão do petróleo na estrutura química do material. Além da sua afinidade química com o material e da temperatura de ensaio que garante mais mobilidade às cadeias e facilita a difusão do fluido ao aumentar o volume livre, o petróleo também atuou como agente plastificante reduzindo a resistência à deformação, acarretando aumento nos valores de compliance em fluência.

Uma notável diferença, como no PEAD envelhecido em petróleo, foi observada entre as curvas dos materiais envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível. Essa diferença, provavelmente, deve estar associada à pequena quantidade de álcool combustível que consegue difundir no material enrijecendo a cadeias poliméricas do mesmo.

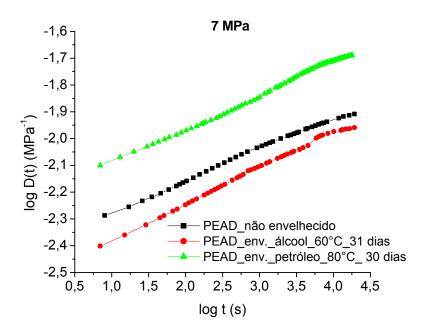


Figura 48: Compliance em fluência em função do tempo para amostras de PEAD envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e em petróleo.

Com o mesmo propósito, plotou-se as curvas do logaritmo do compliance em fluência em função do logaritmo do tempo, para os PEXs com 3% de silano envelhecidos e não envelhecidos em álcool combustível e em petróleo. Conforme apresentado na Figura 49, o PEX com 3% de silano envelhecido em petróleo teve um comportamento similar ao observado no PEAD envelhecido no mesmo fluido. No entanto, o aumento da resistência garantido pelas ligações siloxano não foi suficiente para reduzir o aumento da deformação do material. Além de atuar como agente plastificante, o petróleo pode ter favorecido a ocorrência de um ataque químico dessas ligações. Isso explicaria o fato de todas as curvas tenderem a um mesmo comportamento. Entretanto, uma avaliação da integridade da estrutura química, por exemplo, por FTIR, deve ser feita para confirmar esta hipótese.

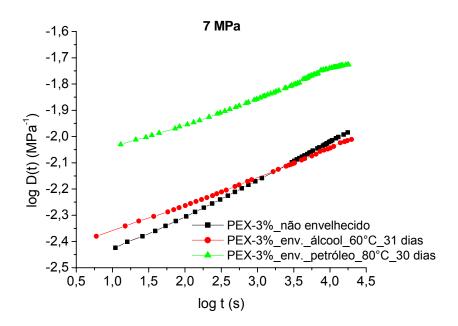


Figura 49: Compliance em fluência em função do tempo para amostras de PEX com 3% de silano envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e em petróleo.

Os resultados relativos ao PEX com 4% de silano apresentados na Figura 50 mostram que as amostras envelhecidas em petróleo tiveram comportamento análogo ao PEAD e ao PEX com 3% de silano, envelhecidos no mesmo fluido. É possível também observar que todos os materiais envelhecidos em petróleo tiveram suas retas bem comportadas até log t(s) igual a aproximadamente 10⁴ s. Entretanto, após esse tempo as retas tenderam a uma mudança na inclinação, resultando em uma região menos inclinada. Esse comportamento pode ser explicado pela mudança da região de fluência primária para secundária, onde o gradiente de deformação é mínimo.

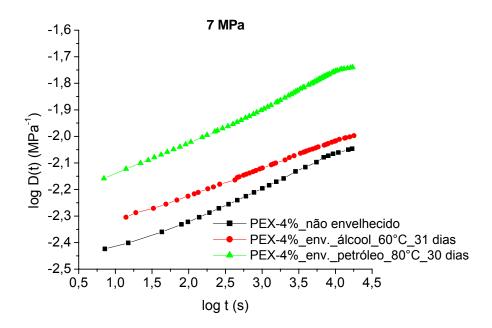


Figura 50: Compliance em fluência em função do tempo para amostras de PEX com 4% de silano envelhecidas e não envelhecidas em álcool combustível e em petróleo.

6- CONCLUSÕES

Ao término deste trabalho foi possível chegar as seguintes conclusões:

- O PEX foi obtido devido a presença das ligações cruzadas siloxano que foram confirmadas através da análise de infravermelho, que permitiu observar a banda característica da ligação siloxano nos espectros do PEX com 3 e 4% de silano.
- Com a otimização das condições de processamento por extrusão do PEX, a velocidade de processamento não teve influência significativa sobre os resultados encontrados para as propriedades mecânicas avaliadas, tração e módulo elástico. Embora não houve uma variação significativa nos resultados, foi possível observar uma tendência a ocorrer aumento das propriedades analisadas para os materiais processados na faixa de temperatura B. Notou-se que quando essa faixa foi combinada à velocidade de 60 rpm a tendência aumentou, permitindo dessa forma otimizar a condição ótima para processar o PEX com 3 e 4% de silano.
- Os PEXs tenderam a um aumento de resistência à tração comparado ao polietileno não modificado, devido a presença das ligações cruzadas siloxano. O PEX com 4% de silano tendeu a um melhor desempenho mecânico dentre os materiais analisados, levando à conclusão de que a concentração de 4% de agente reticulante foi a concentração ótima para modificar quimicamente o PEAD.
- As ligações cruzadas siloxano garantiram a melhora de estabilidade térmica dos materiais reticulados. Essa melhora foi significativa, pois o aumento da temperatura do PEX com 4% de silano foi de 10 °C, comparado ao valor encontrado para o PEAD, conforme observado pela DTA.
- Com os materiais submetidos aos ensaios mecânicos de tração e fluência, podese observar que os materiais envelhecidos em petróleo apresentaram menor resistência mecânica que os materiais envelhecidos e não envelhecidos em

álcool combustível. Essa diferença ocorreu devido ao petróleo se comportar como um agente plastificante reduzindo as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Este efeito também possibilitou verificar o quanto esse fluido pode afetar as propriedades mecânicas dos materiais.

 Além das aplicações do PEX para tubulações de água quente e gás e como camada para contenção de gases em liners, esse material poderá ser aplicado também em dutos de transporte (álcooldutos) devido a integridade das suas propriedades mecânicas que foram comprovadas através dos ensaios mecânicos.

7- SUGESTÕES

A fim de um melhor conhecimento das propriedades e do comportamento do polietileno reticulado frente a meios que podem afetar diretamente sua estrutura química acarretando baixas propriedades, pensou-se nas seguintes propostas:

- Avaliar a resistência mecânica do PEX através de ensaios de tração e fluência, em temperaturas superiores à temperatura ambiente e em 95 °C que corresponde à temperatura máxima que o material suporta, quando aplicado em tubulações de água quente.
- Promover a extração do PEX com o solvente, decahidronaftaleno, para a obtenção de um valor de teor de gel que realmente represente a rede polimérica formada pelas ligações cruzadas.
- Caracterizar por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier os corpos de prova envelhecidos em petróleo para checar um possível ataque químico desse fluido sobre as ligações siloxano.
- Caracterizar por difratometria de Raios-x os materiais reticulados e não reticulados, resultantes do envelhecimento em petróleo e em álcool combustível para possíveis observações no grau de cristalinidade de cada material.
- Projetar um sistema de resfriamento para que o material ao sair da extrusora, seja resfriado sem entrar em contato com o meio e assim possa estar ausente das bolhas formadas durante o resfriamento.
- Explorar mais a questão de preparação do PEX, aumentando o teor de silano e peróxido, trabalhar com menor velocidade de rotação da extrusora e aumentar o tempo de reticulação.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]- http://www.silon.eu/download/br_TA11XXHD (acessado em:17/01/2007).
- [2]- LEVOWITZ, I.L., *Modern Plastics Encyclopedia '99*, New York, McGraw-Hill, v. 75, pp.B3-B6, 1999.
- [3]- BIELINSKI, D., LIPINSKI, P., SLUSARSKI, L., et al, "Surface layer modification of ion bombarded HDPE", *Surface Science*, v. 564, pp. 179-186, 2004.
- [4]- MEOLA, C., GIORLEO, G., PRISCO, U., "Experimental Evalution of Properties of Cross-Linked Polyethylene", *Materials and Manufacturing Processes*, v. 18, pp. 135-144, 2003.
- [5]- SULTAN, B.A., PALMLOF, M., "Advances in Crosslinnking Technology", *Plastic, Rubber and Composite Processing and Applications*, v.21, pp. 65, 1994.
- [6]- SCOTT, H.G., British Patent 1 286 460, 1968.
- [7]- http://www.mtec.or.th/th/seminar/msativ/pdf/PP09.pdf. (acessado em:13/02/2007).
- [8]- http://en.wikipedia.org/wiki/PEX (acessado em: 16/01/2007).
- [9]http://www.pexassociation.com/wharehouse/what%20IS%20crosslinked%20Polyeth ylene!,pdf. (acessado em:13/02/2007).
- [10]- DISSADO, L.A., FOTHERGIL, J.C., *Eletrical degradation and breakdown in polymers, London*, United Kingdom, Peter Peregrinus Ltd., 1992.
- [11]- ANDRADE, C. T., COUTINHO, F. M. B., DIAS, M. L., et al., *Dicionário de Polímeros*, Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2001.
- [12]- MANO, E.B., MENDES, L.C., *Introdução a Polímeros*. 2 ed. São Paulo, Editora Blücher, 1999.
- [13]- GALLI, P., VECELLIO, G., "Polyolefins: The most promising large-volume materials for the 21st century". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v. 42, pp. 396-415, 2003.
- [14]- KHONAKDAR, H.A., MORSHEDIAN, J., WAGENKNECHT, U., et al., "An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene", *Polymer*, v. 44, pp. 4301-4309, 2003.
- [15]- VAUGHAN, A.S., ZHAO, Y., BARRÉ, L.L., et al., "On additives, morphological evolution and dielectric breakdown in low density polyethylene", *European Polymer Journal*, v.39, pp. 355-365, 2003.
- [16]-http://www.polyprocessing.com/pdf/technical/tdpolyolefins.pdf (acessado em: 08/02/2007).

- [17]- MARCILLA, A., RUIZ-FEMENIA, R., HERNÁNDEZ J., et al., "Thermal and catalytic pyrolysis of crosslinked polyethylene", *Journal Analytical and Appllied Pyrolysis*, v. 76, pp. 254-259, 2006.
- [18]- CHEN, J., ZHU, F., PAN, H., et al., "Beam Interactions with Materials and Atoms", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, v. 169, n°1, 2000.
- [19]- http://en.wikipedia.org/wiki/High-density-polyethylene (acessado em: 24/01/2007).
- [20]- MORTON-JONES, D.H., ELLIS J.W., *Polymer Products*. London, Chapman & Hall, 1986.
- [21]- HOFFMAN, J.W., "Insulation enhancement with heat-shrinkable compounds", *IEEE Electr. Insul. Mag*, v. 7, n° 3, pp. 16, 1991.
- [22]- RADO, R., ZELENAK, P., "Applications of crosslinked polyethylene. Introdution Polymer", *Science Technical*, v. 19, n° 4, pp. 72-77, 1992.
- [23]- JIAO, C., WANG, Z., LIANG, X., et al., "Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene", *Polymer Test*, v. 24, n ° 1, pp. 71-80, 2005.
- [24]- HASHIM, S., RAHMAN, W. A. W. A., CHONG, T.S., Design and Process for Producing silane-Crosslinked Polyolefin Compound. In: NO. VOT PENYELIDIKAN 71815, Malaysia, 2006.
- [25]- DOAK, K.W., "Ethylene Polymers". In: Mark, H.M.; Bikales, N.M.; Overberg, C.G.; Menges, G.; *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*, 2 ed., New York,
- John-Wiley & Sons v. 6, pp. 385, 1986.
- [26]- YOUNG, R.J., *Introduction to Polymers*. 2 ed. New York, Chapman and Hall, 1983.
- [27]- ANDREOPOULOS, A.G., KAMPOURIS, E.M., "Mechanical Properties of Crosslinked Polyethylene", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 31, n° 44, pp. 1061-1068, 1986.
- [28]- ANDERSSON, L.H.U., GUSTAFSSON, B., HJERTBERG, T., "Crosslinking of bimodal polyethylene", *Polymer*, v. 45 pp. 2577-2585, 2004.
- [29]- BEVERIDGE, C., SABISTON, A., "Methods and Benefits of Crosslinking Polyolefins for Industrial Applications", *Materials Design*, v. 8, n° 5, pp. 263-268, 1987.

- [30]- CELINA, M., GEORGE, G.A., "Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene", *Polymer Degradation and Stability*, v. 48, pp. 297-312, 1995.
- [31]- KIRCHER, K., *In Chemical Reactions in Plastics Processing*, Munich, Carl Hanser Verlag, p. 153, 1987.
- [32]- LAZAR, M., RADO, R., RYCHLY, J., *In Advances in Polymer Science*, Berlin Springer Verlag, v. 95, p.149, 1990.
- [33]- LIU, N.C., YAO, G.P., HUANG, H., "Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture crosslinked polypropylenes", *Polymer*, v. 41, n° 12, pp. 4537-4542, 2000.
- [34]- http://www.padanaplastusa.com. (acessado em:15/02/2007).
- [35]- BICC Ltd and Maillefer S A, US Patent, 4 117 195.
- [36]- KÄNEKAS, F., KEUPER, D., VOIT, H.U., Kabel-und Metallwerke Gutehoffnungshütte AG, DE-OS 2 649 874, 1978.
- [37]- CAMERON, R., LIEN, K., LORIGAN, P., "Advances in Silane: Crosslinkable Polyethylene", *Wire Journal International*, pp. 56-58, 1990.
- [38]- http://www.specialchem4polymers.com/tc/Silane-Crosslinking Agents/index.aspx?id=mechanism (acessado em: 26/01/2007).
- [39]- MUNTEANU, D., In: *Metal-containing Polymeric Systems*. Shears, J.E., Carraher, C.E., Pitlman Jr., C.U., editors, New York, Plenum Press, pp. 479-509, 1985.
- [40]- OSSWALD, T.A., *Polymer Processing Fundamentals*, United States, Carl Hanser Verlag, Munich, 1998.
- [41]- MANRICH, S., Processamento de Termoplástico: rosca única, extrusão, matrizes, injeção e moldes. 1 ed. São Paulo, Artiliber Editora Ltda, 2005.
- [42]- SANTOS, E.M., AGUIAR, M., CÉSAR-OLIVEIRA, M.A.F., et al., "Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, nº 2, p. 64-69, 2000.
- [43]- HENDRA, P.J., PEACOCK, A.J., WILLIS, H.A., The Structure of Melt-Crystallized Polymers in General, *Polymer*, v. 28, pp. 705-709, 1987.
- [44]- BURFORD, R.P., In Polymer update Science and Engineering, ed. W.D. Cook &
- G.B. Guise. Polym. Div. Royal Australian Chemical Institute, Melbourne, p.175, 1989.
- [45]- FLORY, P.J., REHNER, J.J., "Statistical Mechanics of Crosslinked Polymer Networks, II. Swelling", *Journal of Chemical Physics*, v° 11, pp. 521, 1943.

- [46]- FLORY, P.J., "Statistical Mechanics of Swelling of network Strutures", *Chemical Physics*, v. 18, pp. 108, 1950.
- [47]- VOIGT, H.U., Kautsch. Gummi Kunstst., v. 29, n° 1, pp. 17, 1976.
- [48]- ZUMDAHL, S. S., Introduction Chemistry, 5 ed. Houghton-Mifflin, 2003.
- [49]- KAMPOURIS, E.M., ANDREOPOULOS, A.G., "The effect of the gel content of crosslinked polyethylene on its physical properties", *Eur. Polym. J.*, v. 25, n° 3, pp.321-324, 1989.
- [50]- WUNDERLICH, B., *Macromolecular physics II*. New York: Academic Press; 1973.
- [51]- KRUPA, I., LUYT, A.S., "Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear low-density polyethylene/wax blends", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, pp. 973-980, 2001.
- [52]- VENKATRAMAN, S., KLEINER, L., Properties of Three types of crosslinked Polyethylene, *Advances in Polymer Technology*, v. 9, n° 3, pp. 265-270, 1989.
- [53]- LAGE, R.O., *Caracterização do Polietileno Reticulado por Silano*, Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- [54]- HOJER, L., JANSEN, N., ODERKERK, J., et al. *Copolymerized Silane PEX Technology. A New Innovation for Producing PEX Pipes*, Borealis GmbH, Vienna, Austria.
- [55]- SHAW, M.T., MACKNIGHT, W.J., *Introduction to Polymer viscoelaticity.* 3 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2005.
- [56]- GERRY, T., RON, N., *Structural analysis of thermoplastic components*. 1. ed., New York, Peggy Malnati, 1994.
- [57]- MAXWELL, A. S., BROUGHTON, W. R., DEAN, G., et al., "Review of accelerated ageing methods and lifetime prediction techniques for polymeric materials". *In: NPL Report DEPC MPR 016*, 2005.
- [58]- KOLARIK, J., PEGORETTI, A., "Non-linear tensile creep of propylene: Time-strain superposition and creep prediction", *Polymer*, v.47, p. 346-356, 2006.
- [59]www.me.umn.edu/labs/composites/Projects/Polymer%20Heat%20Exchanger/Creep %20description (acessado em: 22/01/2008).
- [60]- SALERNI, R., Continuous UV Irradiation Process for Producing Low Creep Polyethylene, Tese de M.Sc., Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Canada, 1996.

- [61]- ISAC S., GEORGE, E., "Optimisation of silane garfting in single screw extruder", *Plastics, Rubber and Composites*, v. 30, n° 1, 2001.
- [62]- CANEVAROLO Jr, S.V., *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo, Artiliber Editora, 2007.
- [63]- LUCAS, E.F., SOARES, B.G., MONTEIRO, E., *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2001.
- [64]- SARANTÓPOULOS, C.I.G.L., OLIVEIRA, L.M., PÁDUA, M., et al., *Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades*. Campinas, CETEA/ITAL, 2002.
- [65]- SILVERSTAIN, R. M., BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5 ed, New York, John Wiley & Sons, 1991.
- [66]- DAS-GUPTA, D.K., *Polyethylene: Structure, Morphology, Molecular Motion and Dielectric Behavior*. IEEE Electrical Insulation Magazine v.10, n° 3, 1994.
- [67]- PATRICK, R.L., *Treatise on Adhesion and Adhesives*. v. 1, Marcel Dekker, New York, 1976
- [68]- JARUSUWANNAPOOM, T., HONGROJJANAWIWAT, W., JITJAICHAM, S., et al., "Effect of solvents on electro-spinnability of polystyrene solutions and morphological appearance of resulting electrospun polystyrene fibers", *European Polymer Journal*, v.41, p. 409-421, 2005.
- [69]- BURKE, J., Solubility Parameters: Theory and Application, v. 3, 1984.
- [70]- BURKE, J., Part 2. Hildebrand Solubility Parameter, 1984.
- [71]- www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/ficha_completa1.asp? (Acessado em: 23/11/20007).
- [72]- DUNCAN, B., URQUHART, J., ROBERTS, S., "Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers", In: *NPL REPORT DEPC MPR* 012, 2005.
- [73]- STRUIK, L.C.E., "The mechanical behaviour and physical ageing of semicrystalline polymers:2", *Polymer*, v. 28, pp. 1534-1542, 1987.