Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Lorena Rodrigues da Costa Moraes

Processos de formação de ligações cruzadas de polietileno de alto peso molecular

Nova Friburgo

2015

Lorena Rodrigues da Costa Moraes

Processos de formação de ligações cruzadas de polietileno de alto peso molecular

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos.

Orientadora: Profa. Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha

Nova Friburgo

2015

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

M827 Moraes, Lorena Rodrigues da Costa.
Processos de formação de ligações cruzadas de polietileno de alto peso molecular / Lorena Rodrigues da Costa Moraes.- 2015.
107 f. : il.

Orientador: Marisa Cristina Guimarães Rocha.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,

Instituto Politécnico.

1. Polietileno - Teses. 2. Polimeros - Misturas - Propriedades mecânicas - Teses. 3. Polimeros - Misturas - Propriedades térmicas - Teses. 4. Polimeros – Testes - Teses. 5. Mancais - Teses. 6. Rolamentos - Teses. 7. Desgaste mecânico - Teses. 8. Revestimentos protetores - Teses. 9. Polimerização - Teses. 10. Silano - Teses. I. Rocha, Marisa Cristina Guimarães. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 678.742.2: 620.197

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

_____ _____

Assinatura Data

Lorena Rodrigues da Costa Moraes

Processos de formação de ligações cruzadas de polietileno de alto peso molecular

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Materiais não-metálicos.

Aprovada em _____ de _____ de _____

Banca examinadora:

_____

Prof.ª Dra. Marisa Cristina Guimarães Rocha (Orientadora)

Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof. Dr. Helson Moreira da Costa

Instituto Politécnico - UERJ

_____

Prof.ª Dra. Ana Lúcia Nazareth da Silva

Universidade Federal Rio de Janeiro

Nova Friburgo

2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Aneliesse, por terem participado, intensamente, de todo o meu processo de aprendizagem fornecendo sempre o auxílio necessário e a compreensão em momentos nos quais a obrigação do mundo contemporâneo nos priva do conforto e do leito familiar. E ao meu irmão Leonardo, crescemos juntos e hoje partilhamos também a profissão, que possamos sempre contribuir para o crescimento um do outro.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por me auxiliar em todos os momentos e ao Senhor Jesus Cristo por sempre iluminar meu caminho. Agradeço também a Nossa Senhora por sempre passar à minha frente e a Santa Rita que é infalível.

Sinceros e profundos agradecimentos à minha orientadora, Marisa Cristina Guimarães Rocha pela amizade e carinho, pelos conselhos e orientações, e acima de tudo pela confiança depositada permitindo que alcançasse meus objetivos.

Aos funcionários do IPRJ e do Tecpol, principalmente ao técnico e amigo Jorge de Mattos Futigami pela paciência e ajuda na execução dos ensaios e a Ana Cristina Nunes pelo teor de gel.

À Universidade do Estado do Rio de Janeiro e ao IPRJ pela oportunidade que nos ofereceu para a realização do curso.

À empresa NFP Automotive que investiu em minha carreira, permitindo minha participação neste curso, especialmente ao Mr. Wiliam Korzan que também foi um orientador, suas conversas e conselhos contribuíram para o meu crescimento pessoal, profissional e acadêmico; e à equipe de prototipagem, Edson Cordeiro, Alexsandro Gama, José Eduardo Costa e Rodrigo Gomes, obrigada pela paciência nos momentos que estive ausente e pela ajuda na confecção de ferramentas e corpos de prova.

À empresa Braskem por ter cedido o polietileno HS5103, utilizado neste estudo.

A todos que, anonimamente, contribuíram para a realização desta dissertação.

E, por último, mas não menos importante, à minha família, sobretudo aos meus pais e irmão, pelo amor, companheirismo, incentivo e paciência.

Procuro semear otimismo e plantar sementes de paz e justiça. Digo o que penso, com esperança. Penso no que faço, com fé. Faço o que devo fazer, com amor. Eu me esforço para ser cada dia melhor, pois bondade também se aprende. Mesmo quando tudo parece desabar, cabe a mim decidir entre rir ou chorar, ir ou ficar, desistir ou lutar; porque descobri, no caminho incerto da vida, que o mais importante é o decidir.

Cora Coralina

RESUMO

MORAES, Lorena Rodrigues da Costa. *Processos de formação de ligações cruzadas de polietileno de alto peso molecular*. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

No projeto desenvolvido, ligações cruzadas foram formadas no polietileno de alta densidade e alto peso molecular, grade HS5103, através dos processos reticulação por peróxidos e silanos, com o objetivo de se avaliar o efeito da introdução de ligações cruzadas nas propriedades térmicas e mecânicas deste PEAD. Misturas entre o HS5103 e os peróxidos orgânicos, 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (DHBP) e peróxido de dicumila (DCP), foram produzidas e analisadas para a avaliação do efeito dos tipos de peróxido na reticulação e propriedades do PEAD e para determinação da concentração e do tipo de peróxido a ser utilizado como agente iniciador de reticulação por silano. Ensaios de índice de fluidez (MFI), reometria capilar, extração de polímero por xileno (teor de gel), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e tração foram realizados para caracterização das misturas com peróxidos. Os resultados indicaram aumento da viscosidade com o aumento da concentração de peróxido, sendo o DHBP o que apresentou maior índice de aumento; não houve mudanças relevantes nas propriedades mecânicas e, ocorreu aumento do grau de cristalinidade, sendo mais significativo nas amostras com DCP. Após avaliação dos resultados citados, para as amostras a serem reticuladas via silano, foi promovida a graftização de diferentes concentrações de viniltrimetóxisilano (VTMS) na presença de 0,01%p/p de DCP com a adição de 0,05%p/p de catalisador, posteriormente a reticulação foi promovida em água. As amostras produzidas foram caracterizadas por ensaios de teor de gel, análise dinâmico-mecânica (DMA), espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), TGA, ensaios de desgaste por deslizamento e tração. Nas amostras com silano a formação de ligações cruzadas foi gradativa, apresentando de 8% de gel para amostra com 0,5%p/p de VTMS a 57 % para amostra com1,5% p/p de silano, maior concentração utilizada. A análise dinâmico-mecânica (DMA) realizada evidenciou que houve um aumento densidade de ligações cruzadas e do módulo de armazenamento após temperatura de fusão com o teor de silano, concordando com os resultados de teor de gel. As análises de FTIR mostraram que houve a graftização e a formação de ligações cruzadas no PEAD HS5103. Não se observou um aumento significativo para o limite de resistência para o PEAD modificado. E os testes de desgaste por deslizamento indicaram um aumento da resistência ao desgaste das amostras reagidas com VTMS.

Palavras-chave: Sistema deslizante. Polietileno de alto peso molecular. Peróxido. Silano. Ligações cruzadas. Graftização.

ABSTRACT

MORAES, Lorena Rodrigues da Costa. *High weight molecular polyethylene crosslinks formation processes*. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2015.

In the project carried out, crosslinks were formed in high density and high molecular weight polyethylene, grade HS5103, through peroxide and silane reticulation processes, aiming to evaluate the effects of the introduction of crosslinks in thermal and mechanical properties of this PEAD. Mixtures between HS103 and organic peroxides, 2,5-Bis(t-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane (DHBP) and dicumyl peroxide (DCP) have been produced and analyzed for the evaluation of the effect of types of peroxide in reticulation and PEAD properties and to determine both concentration and type of the peroxide to be used as silane reticulation initiation agent. Melt flow index (MFI), capillary rheometry, xylem polymer extraction (gel content), thermogravimetric analysis (TGA), differential canning calorimetry (DSC) and traction tests were carried out for peroxide mixtures characterization. The results indicated increase of viscosity with the increase of the concentration of peroxide, being DHBP the one with the highest increase level; there have been no relevant changes concerning mechanical properties and there has been an increase in the crystallinity levels, mostly in DCP samples. After the assessment of the former results, for the samples to be reticulated through silane, graphitization of different concentrations of Vinyltrimethoxysilane (VTMS) was carried out, together with 0.01%p/p of DCP, adding 0.05%p/p of a catalyst; later, reticulation was carried out in water. The samples produced were characterized by gel content tests, dynamic-mechanical analysis (DMA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), TGA, sliding and traction wear tests. In the silane samples, formation of crosslinks was gradual, showing 8% of gel to the sample with com 0.5%p/p of VTMS to 57 % to the sample with 1.5% p/p of silane, the highest concentration used. The dynamic-mechanical analysis (DMA) showed an increase of density in crosslinks and storing mode after fusion temperature with silane content, converging with gel content results. FTIR analysis showed there has been graphitization and crosslink formations in PEAD HS5103. A significant increase has not been observed concerning the limit of resistance for the modified PEAD. Besides, sliding wear tests indicated an increase of resistance to the wear of samples reacted to VTMS.

Key-words: Sliding system. High weight molecular polyethylene. Peroxide. Silane. Crosslinks. Graphitization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mancal (Igus) e Árvore Intermediária (NFP Automotive).....15
Figura 2 - Polimerização do etileno.....20
Figura 3 - Principais processos de desgaste.....28
Figura 4 - Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica de 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano.....34
Figura 5 - Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica do peróxido de dicumila.....34
Figura 6 - Processo de reticulação do polietileno via peróxido.....35
Figura 7 - Mecanismos que induzem a formação de ligações cruzadas a partir da reação do polietileno graftizado com silanos com a água, resultando na formação de uma ponte.....37
Figura 8 - Estrutura molecular do Peróxido de Dicumila 46
Figura 9 - Estrutura química do DHBP.....46
Figura 10 - Estrutura química do VTMS.....48
Figura 11 -Extrusora de rosca simples.....49
Figura 12 - Plastômetro.....51
Figura 11 - Equipamento de ensaio de tração.....56
Figura 12 - Bancada de ensaio de desgaste por deslizamento.....58
Figura 13 - Suportes para aplicação de tensão.....58
Figura 16 - Influência do teor dos peróxidos no MFI do polietileno.....62
Figura 17 - Variação do teor de gel das amostras processadas com diferentes concentrações deperóxidos.....63
Figura 18 - Gráfico de Viscosidade X Taxa de Cisalhamento (Resultados para o PEAD puro e para amostras processadas com DCP).....69
Figura 19 - Módulo de Elasticidade do PEAD puro e das amostras processadas com peróxidos.....71
Figura 20 - Resistência a tração do PEAD puro e das amostras processadas com peróxido.....72
Figura 21 - Teor de Gel do PEAD Puro e das amostras processadas com silano, DCP e catalisador após imersão em água quente.....74

Figura 22 - PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p Catalisador + 1,5%p/p VTMS (Pós-banho).....76
Figura 23 - Curvas do Módulo de Armazenamento X Temperaturas para as amostras processadas com silano, DCP e catalisador após imersão em água quente.....78
Figura 24 - Módulo de Young do PEAD puro e das amostras processadas com DCP, VTMS e catalisador pós imersão em água quente.....80
Figura 25 - Tensão Máxima do PEAD puro e das amostras processadas com DCP, VTMS e catalisador pós imersão em água quente.....81
Figura 26 - Relação entre força de atrito e ciclos de deslizamento para as amostras processadas com VTMS.....83
Figura 27 - DSC HDPE Puro.....93
Figura 28 - DSC mistura HDPE + 0,01 % p/p DCP.....93
Figura 29 - DSC mistura HDPE + 0,0 2% p/p DCP.....94
Figura 30 - DSC mistura HDPE + 0,035 % p/p DCP.....94
Figura 31 - DSC mistura HDPE + 0,05 % p/p DCP.....95
Figura 32 - DSC mistura HDPE + 0,07 % p/p DCP.....95
Figura 33 - DSC mistura HDPE + 0,01 % p/p DHBP.....96
Figura 34 - DSC mistura HDPE + 0,02 % p/p DHBP.....96
Figura 35 - DSC mistura HDPE + 0,035 % p/p DHBP.....97
Figura 36 - DSC mistura HDPE + 0,05 % p/p DHBP.....97
Figura 37 - DSC mistura HDPE + 0,07 % p/p DHBP.....98
Figura 38 - TGA do PEAD Puro.....99
Figura 39 - TGA da mistura PEAD + 0,01 %p/p DCP.....96
Figura 40 - TGA da mistura PEAD + 0,05 %p/p DCP.....100
Figura 41 - TGA da mistura PEAD + 0,07 % p/p DCP.....100
Figura 42 - TGA mistura PEAD + 0,02 % p/p DHBP.....101
Figura 43 - TGA mistura PEAD + 0,035 % p/p DHBP.....101
Figura 44 - TGA mistura 0,05 % p/p DHBP.....102
Figura 45 - PEAD + 0,01 %p/p DCP + 0,05 %p/p Catalisador + 0,5 %p/p VTMS (Pós imersão em água quente).....103
Figura 46 - PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p Catalisador + 1,0%p/p VTMS (Pós imersão em água quente).....103

Figura 47 - PEAD + 0,01 %p/p DCP + 0,05 %p/p catalisador + 1,5 % p/p VTMS (após imersão em água quente).....103
Figura 48 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD puro - Início do teste.....104
Figura 49 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD puro - Final do teste.....104
Figura 50 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01 %p/p DCP + 0,05 %p/p de Catalisador + 0,5 %p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Início do teste.....104
Figura 51 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01 %p/p DCP + 0,05 %p/p de Catalisador + 0,5 %p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Final do teste.....105
Figura 52 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01 %p/p DCP + 0,05 %p/p de Catalisador + 1,0 %p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Início do teste.....105
Figura 53 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01 %p/p DCP + 0,05 %p/p de Catalisador + 1,0 %p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Final do teste.....105
Figura 54 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01 %p/p DCP + 0,05 %p/p de Catalisador + 1,5 %p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Início do teste.....106
Figura 55 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01 %p/p DCP + 0,05 %p/p de Catalisador + 1,5 %p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Final do teste.....106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas propriedades de diferentes tipos de Polietileno.....22
Tabela 2 - Comparação entre as propriedades do PEUAPM e demais PE's.....23
Tabela 3 - Comparação entre o PEUAPM e outros plásticos de engenharia.....24
Tabela 4 - Aplicações do PEUAPM 25
Tabela 5 - Propriedades dos polímeros produzidos com diferentes suportes.....26
Tabela 6 - Efeito da reticulação nas propriedades do polietileno.....31
Tabela 7 - Propriedades do PEAD HS5103.....45
Tabela 8 - Propriedades do DCP.....46
Tabela 9 - Propriedades do DHBP.....47
Tabela 10 - Características do VTMS.....47
Tabela 11 - Índice de fluidez (MFI) do polietileno virgem e dos produtos de reação com os peróxidos orgânicos.....61
Tabela 12 - Resultados do teor de gel para as diferentes concentrações de peróxidos.....63
Tabela 13 - Propriedades térmicas das amostras.....66
Tabela 14 - Estabilidade térmica das reações.....67
Tabela 15 - Valores de Índice da Lei das Potências, n das amostras PEAD/DCP.....69
Tabela 16 - Viscosidade do PEAD puro e para as amostras processadas com DCP.....70
Tabela 17 - Teor de Gel do PEAD Puro e das amostras processadas com silano, DCP e catalisador após imersão em água quente.....74
Tabela 18 - Densidade de reticulação e massa molecular entre cadeias para o PEAD puro e para os produtos reagidos com DCP, VTMS e catalisador após imersão em água quente.....79
Tabela 19 - Módulos de Young e resistência à tração das amostras.....80
Tabela 20 - Perda de massa das amostras processadas com VTMS e do PEAD puro após teste de desgaste.....84

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM	American Society for TestingandMaterials
DBTDL	Di-butildi-laurato de estanho
DCP	Peróxido de Dicumila
DHBP	2,5-dimetil-2,5-di(t-butil)peróxi-hexano
DMM	Distribuição de Massa Molecular
DSC	Differential scanning calorimetry
DTG	Velocidade de variação de massa em função da temperatura
FTIR	Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier
HDPE	Polietileno de altadensidade
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IMA	Instituto de Macromoléculas
IV	Infravermelho
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MM	Massa Molecular
MFI	Melt Flow Index
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEUAPM	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PEX	Polietileno Reticulado
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PU	Poliuretano
PVC	Poli cloreto de vinila
TGA	Análise termogravimétrica
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UHMWPE	Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
ULDPE	Polietileno de ultra baixa densidade
VTES	Vinyltriethoxysilane
VTMS	Vinyltrimethoxysilane

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....15

1. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**.....19

1.1 **Tipos de polietileno**.....19

1.1.1 Características do PEUAPM.....22

1.1.2 Polietileno de alta densidade e alta massa molecular e processabilidade.....25

1.2 **Desgaste**.....27

1.3 **Reticulação em polietilenos**.....30

1.4 **Métodos para reticulção de polietilenos**.....31

1.4.1 Introdução de ligações cruzadas no polietileno através da adição de peróxidos.....32

1.4.2 Introdução de ligações cruzadas no polietileno através de graftização de silanos vinílicos na cadeia polimérica promovida por peróxido orgânico.....36

1.5 Influência da Reticulação nas Propriedades Reológicas, Térmicas e Mecânicas do Polietileno.....39

2. **OBJETIVO**.....43

3. **METODOLOGIA**.....44

3.1 **Materiais**.....44

3.1.1 Polietileno.....44

3.1.2 Peróxidos Orgânicos.....45

3.1.2.1 Peróxido de Dicumila (DCP).....45

3.1.2.2 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (DHBP).....46

3.1.3 Viniltrimetoxissilano (VTMS).....47

3.1.4 Catalisador.....48

3.2 **Preparação das amostras**.....48

3.2.1 Reação do PEAD com os peróxidos orgânicos.....48

3.2.2 Reações de graftização do VTMS na cadeia do polietileno.....49

3.2.3 Reação de formação de ligações cruzadas (reticulação) no PEAD.....50

3.3 **Caracterização do polímero virgem e dos produtos obtidos**.....50

3.3.1 Índice de fluidez (MFI).....50

3.3.2 Determinação do teor de gel.....51

3.3.3 Reometria Capilar.....52

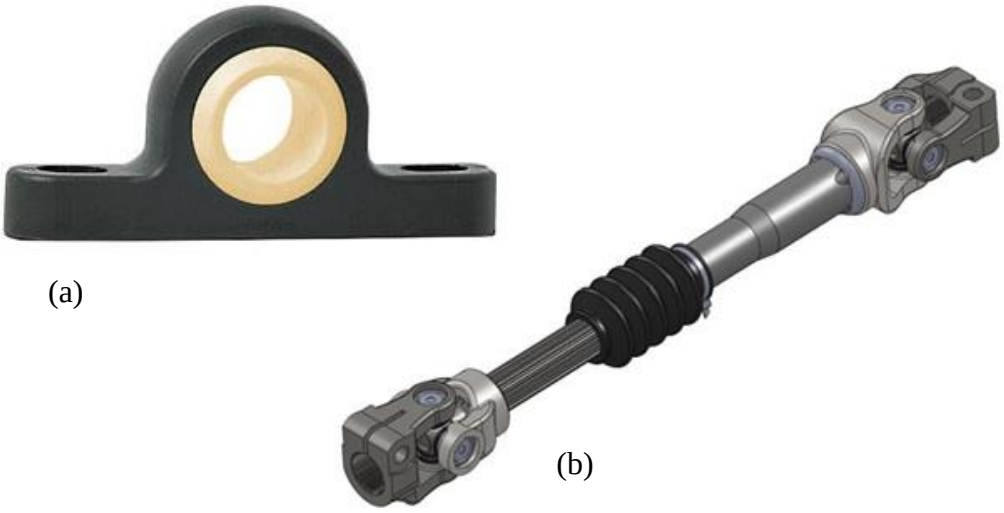
3.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....53
3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA).....54
3.3.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA).....54
3.3.7 Caracterização da estrutura química através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....55
3.3.8 Ensaio de tração.....56
3.3.9 Desgaste por deslizamento.....57
4. **ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**.....59
4.1 **Efeito da concentração de peróxidos na reticulação das amostras de PEAD**.....59
4.1.1 Ensaio de Índice de Fluidez.....59
4.1.2 Ensaio de Teor de Gel.....62
4.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura.....64
4.1.4 Análise Termogravimétrica.....67
4.1.5 Reometria Capilar.....68
4.1.6 Ensaio de Tração.....70
4.2 **Efeito da concentração de silanos na reticulação das amostras de PEAD**.....73
4.2.1 Resultados de teor de gel.....73
4.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....75
4.2.3 Análise termomecânica-dinâmica.....77
4.2.4 Ensaios de tração.....79
4.2.5 Ensaios de Desgaste.....82
CONCLUSÕES.....85
SUGESTÕES.....87
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....88
ANEXO A – Curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....93
ANEXO B – Curvas de TGA para misturas com peróxidos.....99
ANEXO C – Espectroscopia de Infravermelho – FTIR.....103
ANEXO D – Curvas de Força de Atrito X Ciclos.....104

INTRODUÇÃO

Em se tratando de instrumentos indispensáveis na engenharia, a utilização de sistemas que solicitam esforços de deslizamento ou rolamento entre superfícies sólidas, como mancais, rolamentos, árvores intermediárias, entre outros, é frequente. Esses componentes têm como função suportar cargas de eixos - muitas vezes elevadas - e permitir que estes girem ou realizem movimentos axiais, sendo elementos abundantes em máquinas e equipamentos mecânicos em geral.

Em geral, esses sistemas deslizantes têm especificações de tempo de vida útil e capacidade muito rigorosas, dependendo de sua aplicação. A fim de apresentar melhor os esforços a que esses materiais são submetidos e as especificações deles exigidas, os mancais e principalmente, as árvores intermediárias da coluna de direção são utilizados como exemplo. Esses componentes são usualmente constituídos de uma base com resistência às cargas aplicadas, na grande maioria dos casos feita em aço, sobre a qual é aplicado um material resistente ao desgaste. A Figura 1 ilustra esses componentes.

Figura 1 – Sistemas de Deslizamento



(a)

(b)

Legenda: (a) - Mancal de Deslizamento; (b) - Árvore Intermediária.
Fonte: IGUS, 2015; NFP AUTOMOTIVE, 2015.

O desgaste é definido como a perda progressiva de massa da superfície em operação de um corpo, devido ao seu movimento relativo. (YAMAGUCHI,1990). Esta perda de material pode acarretar na perda da funcionalidade do componente e, consequentemente, do dispositivo no qual está inserido.

O funcionamento das máquinas modernas depende, principalmente, do perfeito desempenho dos mancais nela existentes. A falha dos mancais é motivo suficiente para provocar paradas na produção, trazendo prejuízos com a diminuição da produtividade de uma linha e com os custos de uma manutenção. No caso da árvore intermediária de uma coluna de direção, o mal funcionamento do sistema deslizante além de causar prejuízos com manutenção, dependendo da frequência de ocorrência de casos pode ocasionar o descrédito de imagem de toda uma cadeia de produtores, desde a montadora até o fornecedor final (principalmente quando acontece o chamado “recall”) e, no mais grave dos casos, até mesmo causar acidentes.

Para tentar minimizar os efeitos do desgaste nos dispositivos mecânicos, materiais com baixos coeficientes de atrito são dispostos sob a interface onde ocorre o movimento relativo. Os polímeros são geralmente escolhidos como revestimentos nestes casos por possuírem boas propriedades, facilidade no processo de aplicação e baixo custo em relação a outros materiais.

O Politetrafluoretileno (PTFE) e o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) são os materiais com menor coeficiente de atrito encontrados no mercado. O grande diferencial entre esses dois polímeros é o fato do PTFE não possuir uma boa resistência ao desgaste, ao contrário do PEUAPM, material polimérico que apresenta o melhor índice de resistência à abrasão dentre os outros termoplásticos. Em consequência dessas ótimas propriedades, o PEUAPM tem sido altamente solicitado em aplicações mais complexas, de alta tecnologia, onde a presença de desgaste não é tolerada, como em mancais, amortecedores, rolamentos, próteses ortopédicas, entre outras.

Porém, a grande desvantagem do PEUAPM, que prejudica substancialmente a sua aplicação, é o fato de não possuir boa processabilidade. A massa molar extremamente alta do PEUAPM proporciona uma viscosidade tão elevada no estado fundido que seu índice de fluidez se aproxima de zero. Sendo assim é impossível processá-lo pelos métodos convencionais de injeção, sopro e extrusão. Então, do ponto de vista tecnológico para essa aplicação, o PEUAPM também não se torna atraente, além de ser bastante caro em relação aos

demais plásticos de engenharia, devido às suas condições de processamento que requer várias operações para se obter o produto final.

O melhor conhecimento da relação estrutura e propriedades dos polímeros tornou possível um maior controle das técnicas de polimerização de modo a se obter materiais com as propriedades desejadas. Este foi o ponto de partida para o surgimento de inúmeros novos tipos de polímeros, satisfazendo novas aplicações.

Partindo deste princípio, um grupo de pesquisadores do CENPES (Centro de Pesquisas da Petrobras) ao avaliar e relacionar os processos de polimerização do PEAD e do PEUAPM conseguiu bons resultados através de pesquisas envolvendo catalisadores Ziegler-Natta suportados para polimerização do eteno, desenvolvendo um "grade" especial de Polietileno de Alta Densidade que apresenta propriedades mecânicas similares ao do polietileno de ultra alto peso molecular, como o alto módulo, podendo, entretanto, ser processado em equipamentos convencionais de transformação.

Seguindo esses preceitos, a Braskem, empresa produtora de materiais plásticos de base, lançou no mercado o PEAD HS5103, um Polietileno de Alta Densidade e Alta Massa Molecular, copolímero de 1-hexeno, desenvolvido principalmente para moldagem por sopro. O HS5103 apresenta uma massa molecular alta, índice de fluidez próximo ao produto desenvolvido pelos pesquisadores do CENPES, sendo também um PEAD de fácil processabilidade.

Contudo, mesmo o PEUAPM possui limitações para algumas aplicações. Em situações mais agressivas, onde uma maior exigência da combinação entre resistência ao desgaste e baixo coeficiente de atrito é solicitada seu desempenho pode ficar abaixo do ideal. Na utilização do PEUAPM em próteses ortopédicas, por exemplo, uma maior resistência ao desgaste e à abrasão é requerida.

Estudos recentes têm apontado que especificamente a combinação da força de contato, a velocidade de deslizamento e a distância, refletem sobre o resultado do desgaste. Sugere-se que os resultados não possam ser explicados somente pelo efeito da distância de deslizamento e que a taxa de desgaste do PEUAPM é sensível a outros parâmetros, tais como a magnitude do movimento de cisalhamento multi-direcional e a razão da cinemática de contato rolamento/deslizamento em combinação com a carga aplicada. (SCHWENKE et al., 2005).

A modificação química dos polietilenos através de ligações cruzadas, possibilita a sua utilização em aplicações que demandam elevadas temperaturas, assim como dão origem a materiais com propriedades físico-mecânicas superiores. Comparado com o polímero não

modificado, o polietileno reticulado apresenta maior resistência ao impacto, maior resistência química, melhor estabilidade dimensional, boa resistência à abrasão, propriedades elétricas superiores e maior resistência à propagação de trincas e à deformação.

Devido aos bons resultados que as ligações cruzadas proporcionam tanto ao PEAD comum quanto ao PEUAPM, vislumbrou-se a oportunidade de avaliar o efeito da produção de ligações cruzadas na resina produzida pela Petrobras. Questões de sigilo, entretanto, não possibilitaram que esse estudo fosse realizado no momento. Sendo assim, atendendo à sugestão de pesquisadora da Petrobras, se tornou interessante avaliar o efeito das ligações cruzadas nas propriedades do contra tipo, produzido pela Braskem, que é um tipo de polietileno desenhado para moldagem de peças grandes, como tambores por sopro, denominado PEAD HS5103.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Tipos de polietileno

A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição (meros) unidas por ligações covalentes. Outro conceito importante é o de monômero, que são moléculas de baixa massa molecular que através de reações de polimerização dão origem aos polímeros (MANO, MENDES, 2001; CANEVAROLO, 2004).

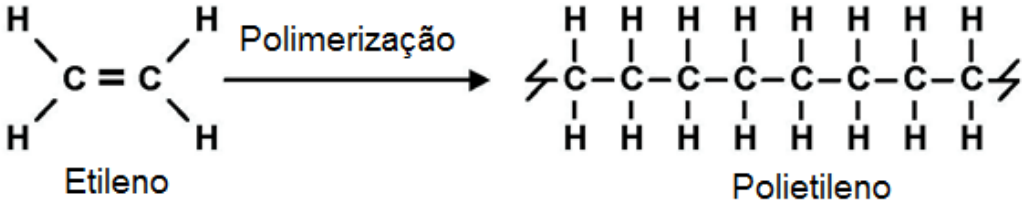
Os polímeros se caracterizam por apresentar cadeias longas; quanto maior o tamanho da cadeia, maior é a massa molecular. Em virtude dos processos de polimerização, nem todas as cadeias poliméricas crescem atingindo o mesmo comprimento. Em consequência, os polímeros apresentam uma distribuição no comprimento das cadeias ou das massas moleculares. A massa molecular (MM) é igual à soma das massas atômicas de todos os átomos em uma molécula, variando, nos polímeros, entre 10^3 e 10^6 g/mol. As propriedades dos polímeros, tais como cristalinidade, densidade, viscosidade, propriedades mecânicas etc., são influenciadas pela massa molecular (FERREIRA, 2007).

Os polímeros podem ser classificados com base na sua origem (natural ou sintético), número de meros, método de preparação (adição, condensação), estrutura química, encadeamento da cadeia polimérica, configuração dos átomos, taticidade, isomeria, fusibilidade (termoplástico ou termorrígido), comportamento mecânico, pelo tipo de cadeia (linear, ramificada e reticulada), pelo tipo de átomo existente na cadeia principal (cadeia carbônica e cadeia heterogênea), entre outras. As características citadas influenciam o comportamento do polímero, e suas possíveis combinações definem as propriedades do material e, portanto, indicam suas possíveis aplicações.

O polietileno é quimicamente o polímero mais simples. É representado pela cadeia: $(-CH_2-CH_2-)_n$ e é obtido pela polimerização do etileno, vide Figura 2. Devido a sua alta produção mundial, é também o mais barato, sendo um dos tipos de polímero mais comum. É um termoplástico sintético, semicristalino – em sua estrutura molecular têm-se regiões tanto amorfas (desordenadas) quanto cristalinas (ordenadas) –, é quimicamente inerte, geralmente

branco e opaco. Atualmente, os polietilenos são mais apropriadamente descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (MARTINS, 1999).

Figura 2 - Polimerização do etileno



Fonte: PASQUIMICO, 2015.

Reprojetado em função da globalização, o mercado brasileiro de polietileno ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos (grades) de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação. O que diferencia os principais tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Essas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos de polimerização. Um fator importante é a escolha do catalisador, a partir do qual se pode controlar o teor de comonômeros incorporados na cadeia polimérica, o tipo e a distribuição de ramificações, características essas que influenciam diretamente a densidade, a cristalinidade, as propriedades e assim as aplicações desses polímeros (COUTINHO et al., 2003).

No início, o único polietileno produzido comercialmente era um polímero altamente ramificado, produzido via radicais livres e cujo processo necessitava de altas pressões, o polietileno de baixa densidade, PEBD. A presença de ramificações longas e curtas tem uma importante relação com as propriedades desse polímero, como redução da sua viscosidade, do grau de cristalização e da temperatura de transição vítrea. Afeta também parâmetros cristalográficos. A polimerização sob pressões elevadas produzia um polímero caro, e por isso, pouco disponível comercialmente.

Com o advento dos catalisadores Ziegler-Natta, o polímero começou a ser produzido sob menores pressões e se apresentou bem menos ramificado. De uma forma geral, o PEAD é produzido desta forma. O baixo teor de ramificações eleva o grau de cristalinidade do material, o que aumenta sua temperatura de fusão e de transição vítrea, além, de melhores propriedades mecânicas superiores (módulo e resistência mecânica) ao do PEBD (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) se difere por ser um copolímero de etileno com uma α-olefina. Sua polimerização é catalisada por metais de transição a baixas

pressões e temperaturas. Esse polímero apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição de massa molecular estreita. As ramificações de cadeia curta têm influência, tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como, rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. Já as ramificações de cadeia longa presentes no PEBD apresentam um efeito mais pronunciado sobre a reologia do fundido devido à redução do tamanho molecular e ao aumento dos entrelaçamentos (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) é um copolímero de etileno e 1-octeno com teores acima de 20 % em massa de comonômero, sintetizado com um catalisador metalocênico. Os catalisadores metalocênicos apresentam alta capacidade de incorporação de comonômeros α-olefínicos na cadeia polimérica, quando empregados em copolimerização. Devido a esse comportamento, os metalocenos dão origem a homopolímeros de etileno contendo ramificações longas. O comprimento das ramificações e o teor de comonômero determinam as propriedades do produto. É um polietileno com densidade aproximadamente igual a 0,865 g/cm³ e oferece maior resistência, mais flexibilidade e melhores propriedades ópticas em relação ao PELBD (COUTINHO et al., 2003).

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é sintetizado com um catalisador Ziegler-Natta similar ao utilizado para o PEAD convencional, sob baixas pressões e temperaturas baixas a medianas. Em relação à estrutura química, o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos polímeros de cadeia essencialmente linear. A elevada massa molecular do PEUAPM confere a este material melhores propriedades físicas (COUTINHO et al., 2003). Algumas outras propriedades dos tipos de polietileno podem ser observadas na Tabela 1:

Tabela 1- Algumas propriedades de diferentes tipos de Polietileno

Tipo	Peso molecular	Densidade g/cm^3	T_m (°C)	T_g (°C)	Cristalinidade (%)
LDPE	50000	0,92/0,94	109/125	-20/-30	até 60
HDPE	200000	0,94/0,97	130/135	-100/-125	até 95
LLDPE	---	0,92/0,94	120/130	---	---
ULDPE	---	0,865	---	---	---
UHMWPE	3000000/ 6000000	0,93/0,94	135	-100/-125	45

Fonte: FERREIRA, 2007.

1.1.1 Características do PEUAPM

O PEUAPM é um polietileno linear de alta densidade (0,93-0,94 g/cm³), e sua massa molecular média varia de 3 a10 milhões de gramas por mol, dez vezes maior que o PEAD. Este polímero é branco e opaco a temperatura ambiente, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) que varia entre 100ºC e 125ºC e uma temperatura de fusão (T_m) de 135ºC, com índice de cristalinidade em torno de 45%. É um termoplástico que apresenta uma combinação excepcional de propriedades. Além das características de superfície não aderente, baixo coeficiente de atrito e boa resistência química, típicas das poliolefinas, o PEUAPM apresenta ainda uma altíssima resistência ao impacto, explicável pelas grandes extensões de áreas amorfas, e a mais alta resistência ao desgaste de todos os polímeros de engenharia.

Esta combinação de propriedades, especialmente a elevada resistência ao desgaste, é explicada pelo tamanho especialmente grande das moléculas que compõe o polímero. O comprimento elevado conduz a uma maior entropia e consequentemente à formação de um grande número de emaranhamentos entre as moléculas, resultando numa estrutura com características que se assemelham a polímeros que apresentam reticulação. Em termos mecânicos, a formação de emaranhamentos entre as cadeias pode ser entendida como nós em uma rede, que possibilitam a dispersão das tensões aplicadas em um ponto isoladamente.

Algumas propriedades do PEUAPM em relação aos outros polietilenos podem ser comparadas na Tabela 2, onde é possível confirmar a melhor aplicação do PEUAPM em substituição aos polietilenos convencionais.

Tabela 2 - Comparação entre as propriedades do PEUAPM e demais PE's

Testes DIN, ASTM	Propriedades	Densidade dos PE's			Peso molecular ultra elevado (PEUAPM)
		Baixa	Média	Alta	
	Físicas				
D(53479)	Densidade (g/cm³)	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965	0,928-0,941
D(53473)	Absorção de água 24h, 3mm de espessura (%)	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
	Mecânicas				
D(53455)	Resistência à tração (10^2 Kgf/cm²)	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8	2,8-4,2
D(53455)	Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
D(53457)	Módulo de flexão (10^4 Kgf/cm²)	0,06-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5	0,7-1,2
D256 (ASTM)	Resistência ao impacto (Kg)	Não quebra	—	—	Não quebra
D785 (ASTM)	Dureza Rockwell R	10	15	65	67
	Térmicas				
D(52612)	Condutividade térmica (10^{-4}cal/s cm² °C/cm)	8,0	8,0-10,0	11,0-12,4	11,0
D(52328)	Expansão térmica linear (10^{-5} cm/°C)	20	15	14	15
D(53461)	Temperatura de deflexão (°C)	32-42	42-50	45-55	50
	Ópticas				
D542 (ASTM)	Índice de refração	1,51	1,52	1,52	—
D1003 (ASTM)	Transmitância (%)	4-50	40-50	10-50	—

Fonte: COUTINHO et al., 2003.

A Tabela 3 apresenta uma comparação entre o PEUAPM e outros plásticos de engenharia.

Tabela 3 - Comparação entre o PEUAPM e outros plásticos de engenharia.

Propriedades	Unidades	PEUAPM	PTFE	Nylon 6,6	PC	POM	PEAD	PP
Densidade	g/cm3	0,93	2,18	1,41	1,2	1,41	0,95	0,91
Abrasão (UHMW=100)	-	100	360	155	166	550	430	950
Temperatura de Fusão	ºC	133	327	260	-	170	133	168
Tensão de Escoamento	Mpa	>17	30	55	60	66	25	27
Alongamento de Ruptura	%	>200	250	80	>100	50	>800	500
Resistência ao Impacto IZOD	J/M	NB	160	112	800	69	800	800
Dureza	Shore-D	64	55	85	-	-	65	76
	Rockell-R	-	62	90	120	100	-	70
HDT at 0,45MPA	ºC	79	135	210	142	160	85	95
Coeficiente de Dilatação Linear	%/ºC	0,015	0,016	0,009	0,007	0,011	0,015	0,015
Absorção de Água	%	0,01	0	8,5	0,35	Hidrollisis	0	0
Resistência Química	-	Excep	Excep	Média	Média	Média	Bom	Bom
Temperatura de Operação	-	Ampla	Ampla	Média	Média	Média	Estreita	Estreita
RFTA	-	Não	Não	Sim	Não	Não	Sim	Sim
Coeficiente de Fricção	-	1,5	1	8	10	1,5	2,5	2,5

Fonte: BRASKEM S. A., 2008.

As resinas de PEUAPM são consideradas polímeros de engenharia devido as suas propriedades diferenciadas e têm uma grande versatilidade de aplicações, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 - Aplicações do PEUAPM

Utilização	Aplicação
Mineração	revestimentos, misturadores, raspadores, mancais e tubos.
Indústria química	tubos, bombas, válvulas, filtros, gaxetas, misturadores, revestimentos de tanques metálicos e concreto.
Indústria alimentícia e bebidas	guias para linhas de embalagem, transportadores, roletes, bicos de enchimento, bombas e cepos de corte
Papel e celulose	tampas de caixa de sucção, réguas e perfis
Indústria têxtil	tacos, guias, mancais e redutores de ruído.
Outras	galvanoplastia, transportadores industriais, artigos esportivos, ortopédicos e cirúrgicos.

Fonte: COUTINHO et al., 2003.

1.1.2 Polietileno de alta densidade com alta massa molecular e processabilidade

Apesar de apresentar propriedades atraentes, as dificuldades de processamento do PEUAPM inerentes à sua massa molecular elevada restringem seu campo de aplicação.
Em virtude desses fatores, alternativas têm sido desenvolvidas visando melhorar a processabilidade desse polímero (ISLABÃO, 2005; LIMA et al., 2009). Na literatura há desde pesquisas sobre blendas entre o PEUAPM e outros tipos de polietilenos a estudos sobre mudanças nos métodos de polimerização, entre os quais pode-se destacar o projeto desenvolvido pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES).

Estudos realizados pelo CENPES na área de catalisadores Ziegler-Natta envolveram o uso de dois suportes catalíticos: uma alumina especial desenvolvida no CENPES, que levou à obtenção de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), um tipo de termoplástico que apresenta excelentes propriedades mecânicas associadas a processabilidade deficiente

(HAAG et al., 1988); e um cloreto de magnésio comercial, que leva à produção de polietileno de alta densidade (PEAD), um polímero que pode ser transformado em equipamentos convencionais (ALVARES et al., 1995).

Quando misturas $MgCl_2/Al_2O_3$ foram utilizadas, obteve-se um polietileno com propriedades especiais que foi denominado PEM. Pode-se observar que este polímero, apesar de apresentar massa molecular na faixa 2 - 5 x 10^5, possui propriedades mecânicas comparáveis às do PEUAPM. Uma explicação para essa inesperada associação de excepcionais propriedades mecânicas com massas moleculares bem inferiores a um milhão, pode estar relacionada com as frações de massa molecular altíssima (aproximadamente 6%) observadas na distribuição de massa molecular do PEM e ausentes na do PEAD. Por outro lado, a massa molecular média relativamente baixa seria responsável pela alta fluidez do PEM em comparação com o índice de fluidez nulo do PEUAPM (ALVARES et al., 1995). A Tabela 5 com os resultados obtidos é apresentada a seguir:

Tabela 5 - Propriedades dos polímeros produzidos com diferentes suportes

SUPORTE CATALÍTICO	POLÍMERO				
	TIPO	PESO MOLECULAR (a)	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (kg/cm^2)	RESISTÊNCIA AO IMPACTO (kg.cm/cm)	ÍNDICE DE FLUIDEZ (c) (g_{pol}/10 min)
Al_2O_3	PEUAPM	$> 10^6$	290 - 490	não quebra (b)	zero
$MgCl_2$	PEAD	$< 2 \times 10^5$	150 - 200	20 - 30	10 - 15
Al_2O_3 / $MgCl_2$	PEM	$2 - 5 \times 10^5$	300 - 400	não quebra (b)	4 - 8

(a) Peso molecular viscosimétrico médio
(b) Método Izod; valores > 90 Kg.cm/cm
(c) Usando peso de 21,6 Kg.
Fonte: ALVARES et al., 1995.

Pode-se verificar que foi desenvolvido um tipo de polietileno, o qual apresenta as notáveis propriedades mecânicas de um PEUAPM combinadas a um bom desempenho em equipamentos convencionais de transformação. As expectativas são que aplicações de PEM incluirão aquelas típicas de um plástico de engenharia como o PEUAPM com a vantagem de um processamento mais fácil (HAAG et al., 1988).

Atualmente no mercado é possível encontrar vários tipos de polietileno de alta densidade com alto peso molecular. Os fornecedores concordam e enfatizam que o produto apresenta boa combinação de rigidez, dureza, capacidade de amortecimento mecânico com resistência à abrasão e desgaste. Afirmam que se trata de um produto com boa

processabilidade, extrusável quando necessário. Esse tipo de polietileno pode ser utilizado onde PEAD não é suficiente e PEUAPM não é necessário. Apresenta propriedades superiores ao PEAD padrão, e é mais econômico do que o PEUAPM, o que torna o material ideal para aplicações de desgaste e peças usinadas. Ele também pode ser usado em aplicações tais como forros, transportadores, calhas, tábuas de corte, entre outras.

Dentre esses tipos de poletileno está o PEAD HS5103, produzido pela Braskem. É considerado um polietileno de alta densidade, embora na verdade seja um copolímero de eteno com 1-hexeno. Não há informações sobre o teor de ramificações ou de copolímero. Esse polímero foi desenvolvido para moldagem por sopro de peças de grande volume, possivelmente devido a necessidade do estado fundido elevado.

1.2 Desgaste

Desgaste é a perda progressiva de matéria da superfície de um corpo sólido devido ao contato e movimento relativo com um outro corpo sólido, líquido ou gasoso (RIBAS, 2002).

Tribologia é definida como a ciência e tecnologia da interação entre superfícies em movimento relativo e das práticas relacionadas. Envolve a investigação científica de todos os tipos de fricção, lubrificação e desgaste e também as aplicações técnicas do conhecimento tribológico (GAHR, 1987).

A fricção é a resistência ao movimento e cresce com as interações dos sólidos e com a real área de contato. Fricção e desgaste são respectivamente causas sérias de dissipação de energia e de material. O desgaste é causado por desintegração da interação entre componentes da máquina como resultado de uma tensão do material nas vizinhanças da superfície. Num componente o desgaste é raramente catastrófico, mas leva a perda de eficiência, causa vibração e desalinhamento. Em casos extremos algumas trincas podem levar a fratura e os fragmentos formados normalmente podem danificar o equipamento (PASCOALI, 2004).

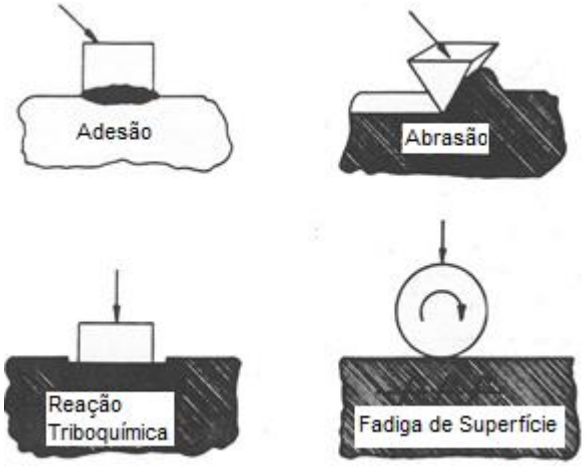
O desgaste ocorre em situações diferentes, tais como: equipamentos em movimento, arados, bombas de lamas, rolamentos, anéis de pistão, engrenagens, freios, entre outras (GAHR, 1987). Os processos de desgaste principais são quatro:

- Desgaste adesivo (formação e quebra das ligações interfaciais adesivas);

- Desgaste abrasivo (remoção do material devido ranhura);
- Desgaste corrosivo (interação química entre os elementos que resulta em reação química);
- Fadiga de superfície (fadiga e formação de trincas devido a ciclos de tensões).

Uma ilustração desses processos é apresentada na Figura 3.

Figura 3 - Principais processos de desgaste



Fonte: GAHR, 1987.

Dentre os elementos de máquinas, os mancais de deslizamento são os principais componentes mecânicos e os que mais sofrem com o processo de desgaste. Esses componentes juntamente com cavidades para extrusão, cames e seguidores, engrenagens, ferramentas de corte, por exemplo, estão envolvidos com o processo de desgaste adesivo.

O desgaste adesivo, frequentemente caracterizado como uma subcategoria mais básica ou fundamental do desgaste, sempre ocorre em algum grau quando duas superfícies sólidas estiverem em contato com alguma fricção externa. Este tipo de desgaste pode ocorrer quando as superfícies deslizam uma contra a outra. A alta pressão local entre as asperezas em contato resulta em deformação plástica, adesão e consequentemente na formação de junções localizadas. O deslizamento relativo entre as superfícies em contato causa ruptura destas junções e frequentemente transfere material de uma superfície para outra. Isto pode aumentar o risco de sobrecarga devido à tensão, velocidade ou temperatura, sendo relacionado a um grande aumento do coeficiente de fricção e desgaste. Em casos extremos é impossível haver novo movimento relativo. A formação de junção no local do contato entre as duas superfícies pode ser formada por adesão ou coesão. Coesão une as superfícies através de uma solda e do

desaparecimento da interface entre as duas superfícies. Adesão preserva a interface na junção. A tendência para formar juntas aderidas depende das propriedades físicas e químicas dos materiais em contato, do modo e valor da carga, bem como de contaminantes e rugosidades (PASCOALI, 2004).

Desgaste abrasivo é a retirada de material causada pela presença de partículas duras. As partículas duras podem estar aprisionadas na interface entre as duas superfícies em movimento relativo, ou serem as protuberâncias que fazem parte da rugosidade de uma das superfícies. Uma partícula dura pode ser produto de um processo, como sílica, um fragmento desgastado ou advindo de eventuais partículas de fora do sistema tribológico, como sujeiras.

Desgaste devido à fadiga de superfície pode ser caracterizado pela formação de trincas e descamação do material causadas por ciclos de carga na superfície do material. Os contatos dos corpos sólidos por rolagem, escorregamento e impacto de sólidos ou líquidos podem resultar em ciclos alternados de tensão na superfície.

A resistência ao desgaste por abrasão é uma propriedade marcante do PEUAPM. Isto faz com que o mesmo seja adequado para substituir metais em aplicações que exijam uma alta resistência à abrasão. Além disso, as peças de PEUAPM são mais leves do que as peças de metal (POLIETILENO, 2010).

Porém, assim como a maioria dos polímeros sintéticos, o PEUAPM é sujeito a reações de degradação induzida por radiação ultravioleta e oxigênio. As modificações podem ser permanentes ou temporárias e ocorrem na aparência, ou nas propriedades físicas, químicas ou mecânicas. Efeitos na aparência consistem na perda de cor, aparecimento de manchas, ocorrência de trincas etc. Os efeitos nas propriedades são gerados pela diminuição das massas moleculares, o que produz, comumente, uma redução nas propriedades mecânicas (redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração) e um aumento da fragilização do polímero (CALLISTER, 2002; CANEVAROLO, 2004).

A ligação cruzada é um método amplamente utilizado para a modificação das propriedades dos polímeros (KRUPA; LUYT, 2001). Muitas pesquisas têm sido realizadas utilizando as ligações cruzadas para melhoria da resistência ao desgaste do PEUAPM, principalmente para próteses ortopédicas.

LIU et al. (2010) promoveram um estudo sobre a reticulação do PEUAPM pela irradiação de plasmas de argônio e oxigênio, o que gerou uma reticulação significativa entre as cadeias moleculares. As ligações cruzadas formadas por esses gases aumentaram também a força entre cadeias moleculares e a dureza da superfície do polímero. A resistência a riscos, ao

desgaste, à deformação plástica e a fragmentação por fadiga das amostras tratadas pelos plasmas ficaram melhores em comparação com o PEUAPM puro. Os resultados dos testes de desgaste apontaram um aumento no coeficiente de atrito, mas baixa taxa de desgaste após a reticulação.

Na mesma linha, Muratoglu e colaboradores (2001) descrevem um método de reticulção do PEUAPM usando irradiação por feixe de elétrons. Este método conduz a um PEUAPM altamente reticulado com diminuição acentuada no desgaste, aumento da resistência à oxidação e propriedades mecânicas.

O efeito da reticulação nas propriedades de vários tipos de PE tem sido extensivamente estudado. Há um acordo sobre algumas mudanças das propriedades básicas do PE reticulado. A reticulação conduz a um aumento na viscosidade da massa fundida de polímero, o aumento da resistência à tração, a melhoria de propriedades de fluência e um aumento na resistência à quebra sob tensão ambiental (KHONAKDAR et al., 2003).

Logo, como a presença de ligações cruzadas melhora a resistência ao desgaste do PEUAPM e pode promover melhoria das propriedades mecânicas dos vários tipos de PE, espera-se que de forma similar, um PEAD de alta massa molecular possa apresentar elevada resistência ao desgaste e à abrasão através de processos de formação de ligações cruzadas.

1.3 Reticulação em polietilenos

A introdução de ligações cruzada é um método amplamente utilizado para a modificação das propriedades do polímero. Este processo envolve a formação de estruturas tridimensionais (géis) que provocam alterações substanciais nas propriedades dos materiais. A técnica mais utilizada nos processos de formação de ligações cruzadas em poliolefinas envolve a formação de radicais livres iniciada por peróxidos ou por irradiação. Outro método de introdução de ligações cruzadas em polietilenos envolve a graftização de silanos vinílicos na cadeia principal do polímero O polímero graftizado é reticulado através da hidrólise dos grupos trimetóxi-silil promovida pela água, e posterior condensação dos grupos silanol formados. Este método tem atraído muita atenção nos últimos anos devido às vantagens que apresenta, dentre as quais; o baixo custo e obtenção de propriedades de desempenho superiores às do polímero virgem (SHIEH; CHUANG; LIU, 2001).

A massa molecular dos polímeros aumenta durante o processo de reticulação, e este aumento está diretamente relacionado com a alteração das propriedades do polímero em relação à capacidade de deformação da amostra. De uma forma geral a reticulação conduz a um aumento na viscosidade da massa fundida do polímero, na resistência à tração, a melhoria de propriedades de fluência (resistência ao creep), a um aumento na resistência à quebra por exposição a intempéries, e estabiliza a rede molecular natural (emaranhamentos, cristalitos), entre outras melhorias (KRUPA; LUYT, 2001).

Além da melhora da temperatura máxima de operação, promovida pela reticulação, existem outras vantagens do polietileno com ligações cruzadas (PEX) em comparação ao polietileno conforme apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Efeito da reticulação nas propriedades do polietileno.

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

Fonte: HASHIM; RAHMAN; CHONG, 2000.

1.4 Métodos para reticulação de polietilenos

Existem três principais métodos que podem ser empregados para promover a reticulação do polietileno: radiação; adição de peróxido e graftização de silano vinílico promovida por peróxido e posterio reticulação atravésde reação com água. Dentre os três métodos, a reticulação envolvendo a graftização com silanos (patenteada no fim de 1960 pela empresa Dow Corning) tem despertado muito interesse por causa das propriedades favoráveis e facilidade de processamento.

O primeiro polietileno reticulado (PEX) foi preparado em 1930, através da irradiação de um tubo extrusado com um feixe de elétrons. Em 1960, Engel reticulou o polietileno de alta densidade (PEAD), misturando o polímero com peróxido antes da extrusão. As ligações cruzadas foram formadas durante a passagem do polímero fundido através de uma longa matriz aquecida. Em 1968, o processo Sioplas, processo de reticulação envolvendo graftização com silanos e efetuado em duas etapas, foi patenteado, seguido por outro processo também baseado em silanos, denominado Monosil, mas realizado em uma etapa, que foi patenteado em 1974 (OLIVEIRA, 2008).

Dos métodos citados, os que envolvem radiação e os que se baseiam na adição de peróxidos tem como ponto comum, a geração de radicais livres que dão origem às ligações cruzadas entre as cadeias do polímero. Porém, estes métodos apresentam algumas desvantagens como: alto custo de investimento, limitação da espessura no caso de irradiação, possibilidade de cura prematura e alto custo de produção no caso de reticulação promovida por peróxidos.

Segundo Liu, Yao e Huang (2000) a técnica de reticulação que emprega silanos oferece vantagens tecnológicas e gera materiais com propriedades superiores aos obtidos pelos outros dois processos (ANDERSSON, GUSTAFSSON, HJERTBERG, 2004; HUANG, LU, LIU, 2000).

Por serem os métodos químicos de reticulação os mais utilizados atualmente (KHONAKDAR et al., 2003), neste projeto foram avaliadas amostras produzidas através dos processos de reticulação iniciados por peróxidos orgânicos e envolvendo a graftização de silanos, que serão apresentados a seguir:

1.4.1 Introdução de ligações cruzadas no polietileno através da adição de peróxidos

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 (OLIVEIRA, 2008). Os peróxidos quando aquecidos acima da temperatura de decomposição dão origem a radicais livres. Estes radicais livres podem abstrair átomos de hidrogênio da cadeia do polietileno gerando macro-radicais poliméricos. Esses macro-radicais podem se conectar com outros formando ligações cruzadas,

que somente cessam quando a temperatura responsável pelo seu desencadeamento atinge um valor menor que a temperatura de decomposição do peróxido, ou quando todo o peróxido empregado é consumido pela reação (PESSANHA, 2009).

A escolha do peróxido orgânico a ser utilizado nos processos de modificação química de poliolefinas é baseada em fatores como: estabilidade em temperatura ambiente, velocidade de decomposição e tempo de meia vida na temperatura adotada, que devem ser adequados de forma a possibilitar a reação com o polímero dentro do tempo de residência do material na extrusora, dispersão adequada no polímero, produtos de decomposição não tóxicos (ROCHA, 1995).

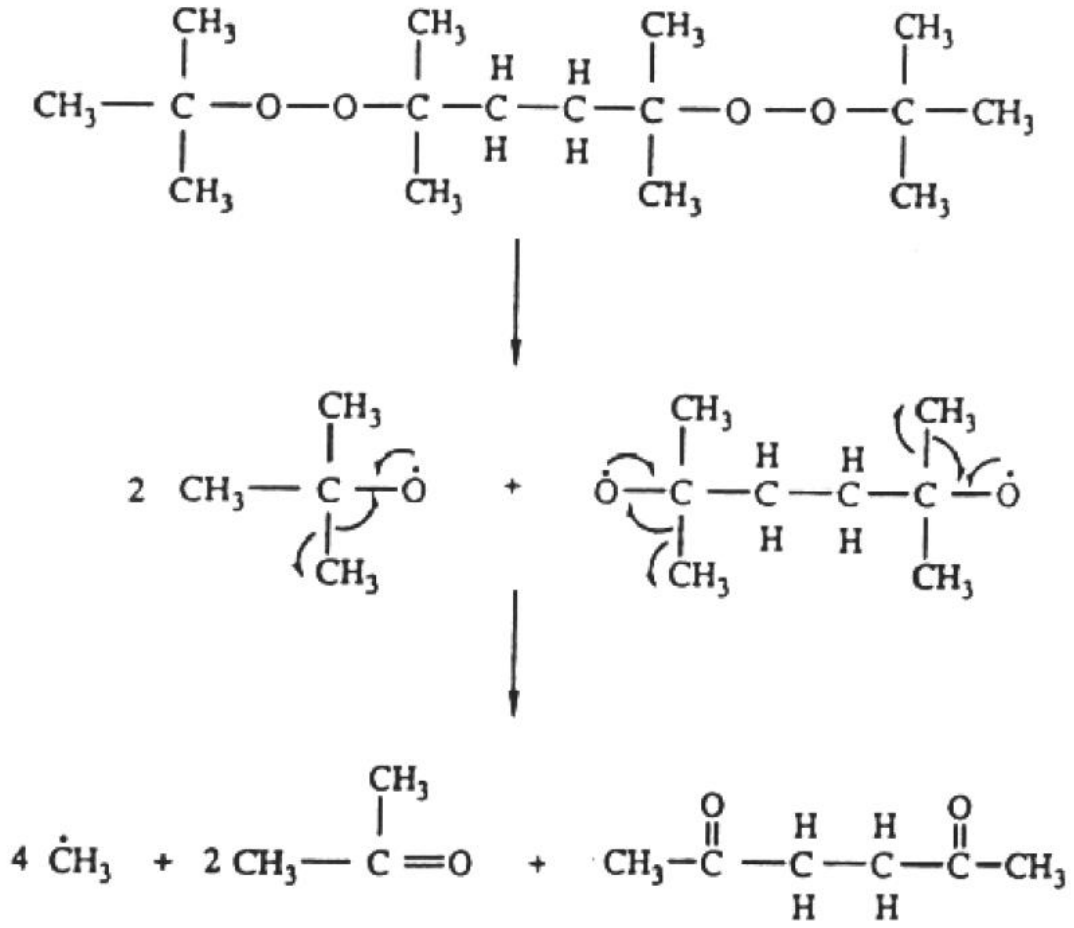
A velocidade de decomposição é um dos principais fatores determinantes da escolha de um peróxido para uma dada aplicação. Em geral, a velocidade de decomposição é avaliada através do tempo de meia vida ($T_{1/2}$) que é o tempo requerido para a quantidade de peróxido ser reduzida à metade em um solvente específico a uma dada temperatura (AKZO NOBEL, 2013). De maneira mais formal, o tempo de meia vida de um peróxido a uma dada temperatura é definido como o tempo necessário para que a sua concentração de oxigênio ativo seja reduzida à metade.

A temperatura na qual cada peróxido tem um tempo de meia vida de 10 horas (10 h $T_{1/2}$) é utilizada para comparar a reatividade dos peróxidos orgânicos. O peróxido mais reativo é aquele que apresentar valor de temperatura para 10 h $T_{1/2}$ mais baixo.

O peróxido mais utilizado em processos de reticulação de polietilenos é o DCP que é utilizado comercialmente para produção de cabos elétricos. O DHBT, entretanto, parece ser adequado para processos de extrusão reativa de formação de ligações cruzadas de polietileno, de forma a melhorar suas propriedades e processabilidade em processos de moldagem por sopro. Nesse caso, a melhoria das propriedades ocorre devido ao alargamento da distribuição de massa molecular. Outro fator importante é que a utilização desse peróxido promove a obtenção de coloração mais adequada, determinada pelo índice de amarelecimento (*yellowness index*) mais baixo. (FINA TECHNOLOGY, INC, 2002)

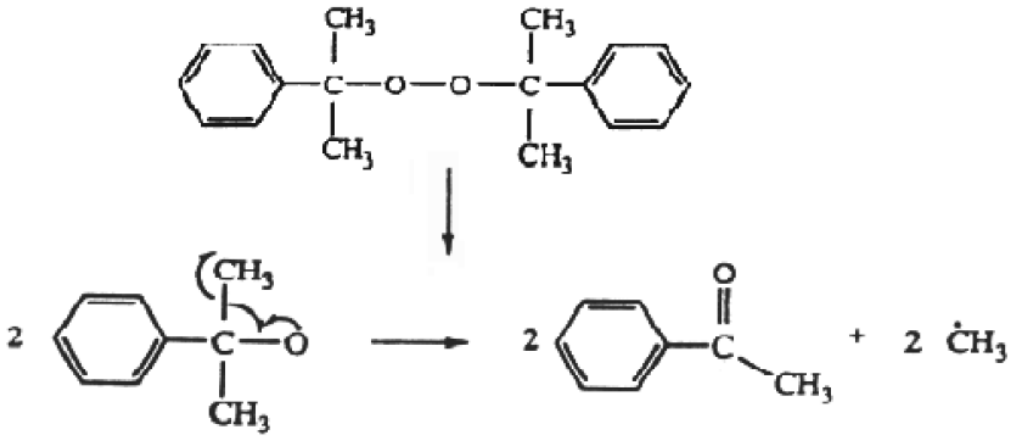
Um dos objetivos desse trabalho é comparar a eficiência de dois peróxidos: peróxido de dicumila e 2,5 dimetil-terc-butil-peróxi-hexano no processo de formação de ligações cruzadas no PEAD. A estrutura desses peróxidos, assim como os seus processos de decomposição são apresentados pelas Figuras 4 e 5 a seguir:

Figura 4 - Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica de 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano.



Fonte: SANCHEZ, 2002.

Figura 5 - Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica do peróxido de dicumila

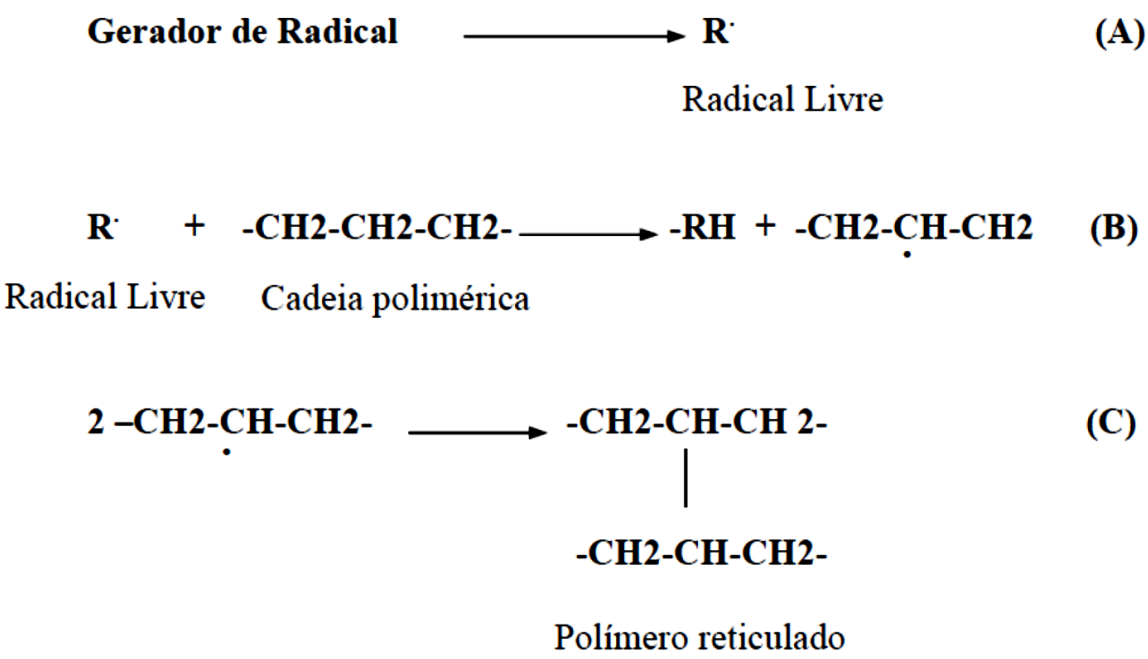


Fonte: SANCHEZ, 2002.

Comparando-se os valores de 10 h $T_{1/2}$ do DCP em decano e em benzeno, 117^0 C e 115^0C respectivamente, com os do DHBP, 120^0C, em ambos os solventes, chega-se à conclusão que o DCP é um pouco mais reativo do que o DHBP. Essa mesma conclusão é obtida a partir dos dados de $T_{1/2}$ dos dois peróxidos em temperaturas de 180, 190, 200, 210 e 220^0C apresentados na literatura (SANCHEZ, 2002; AKZO NOBEL, 2013).

Após a etapa de formação de radicais livres (A), o processo de reticulação envolve as etapas de abstração de hidrogênio (B), e a dimerização de dois radicais poliméricos para formar uma nova ligação carbono-carbono (C) (CELINA; GEORGE, 1995). A reação é esquematicamente representada na Figura 6.

Figura 6 - Processo de reticulação do polietileno via peróxido



Fonte: CELINA; GEORGE, 1995.

Segundo Harlin e Heino (1995), que estudaram a extrusão reativa do 2,5 dimetil-terc-butil-peróxi-hexano com resinas PEAD produzidas com catalizadores Phillips e com Ziegler-Natta, as reações termoquímicas que ocorrem durante o processo de reticulação envolvem a competição entre reações de cisão de cadeia e de combinação. Ambas são controladas pela temperatura e iniciadas pela formação de radicais livres, podendo ser classificadas em três categorias: adição por extensão de cadeia ou reticulação, cisão de cadeia e oxidação (SANCHEZ, 2002).

A principal vantagem deste método é o elevado grau de reticulação e as desvantagens são: alto consumo de energia, baixa velocidade de produção, risco de pré-cura e alto custo de produção (OLIVEIRA, 2008).

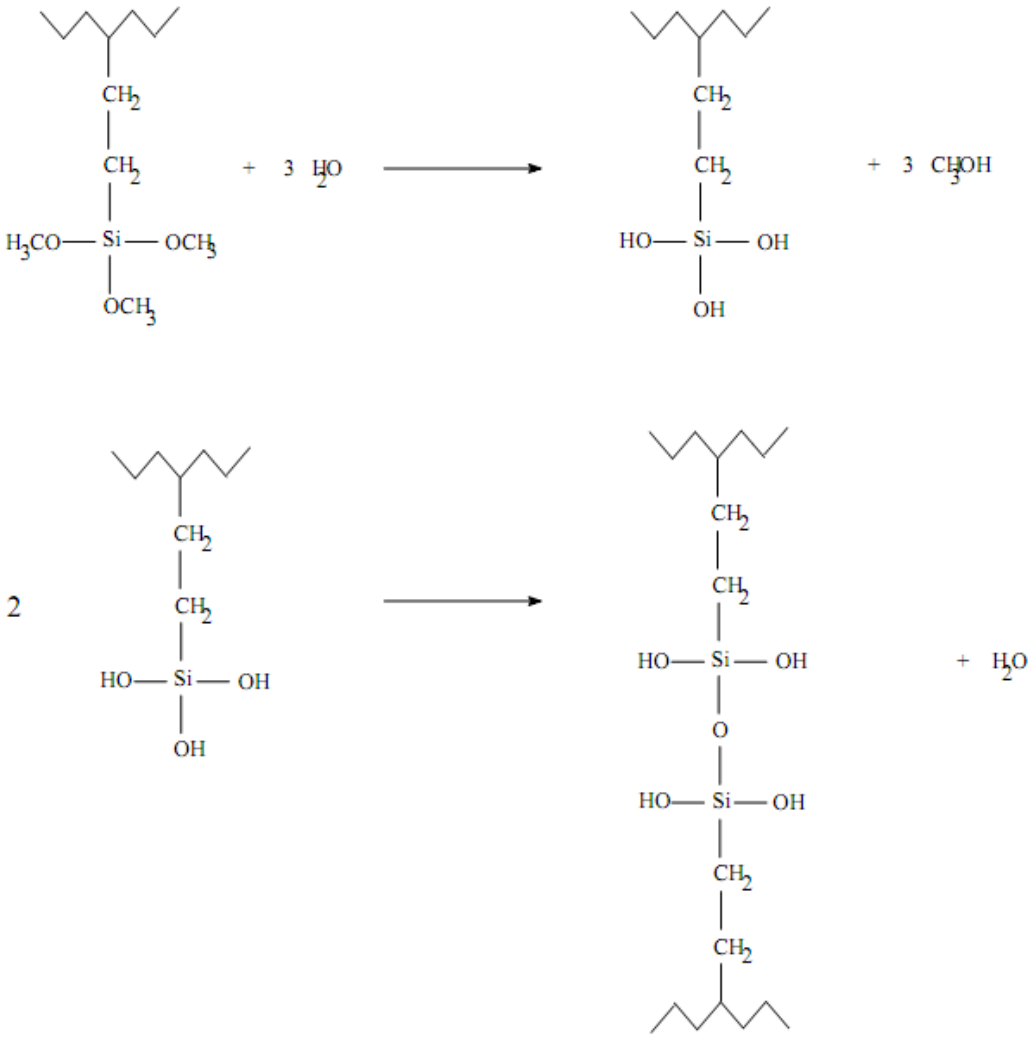
1.4.2 Introdução de ligações cruzadas no polietileno através de graftização de silanos vinílicos na cadeia polimérica promovida por peróxido orgânico

Este método alternativo empregado em processos de modificação de polietilenos envolve a reação de graftização com silanos vinílicos, na presença de peróxidos, na cadeia principal do polímero (HUANG, LU, LIU, 2000 & SMEDBERG, HJERTBERG, GUSTAFSSON, 1997 & SHIEH, LIU, 1999). Normalmente, o silano introduzido na cadeia de polietileno é o viniltrimetoxissilano (VTMS) e o processo é geralmente efetuado no estado fundido. O peróxido empregado como iniciador sofre reação de decomposição por ação térmica ou por ação do cisalhamento no processo de extrusão.

O peróxido atua como fonte de radicais livres que abstraem prótons da cadeia principal do polímero gerando sítios reativos, que na etapa posterior reagirão com as moléculas do silano. O polietileno graftizado com silano é reticulado através de reação com água. E os grupos metóxi-silano são hidrolisados gerando grupos silanóis que sofrem reação de condensação gerando uma estrutura tridimensional na cadeia polimérica (HUANG, LU, LIU, 2000; SMEDBERG, HJERTBERG, GUSTAFSSON, 1997; SEN et al., 1992 & GROSS, 1988 & TOYNBEE, 1994 & SHIEH, TSAI, 1998).

A reação de graftização geralmente envolve um catalisador, como o dibutil-di-laurato de estanho. Após o processamento, o polímero graftizado é colocado em um banho de água (80°C). Acredita-se que o mecanismo que conduz a formação de ligações cruzadas envolva a formação de uma ponte CH_2-CH_2-Si-O-Si-CH_2-CH_2 entre as cadeias poliméricas (BARLOW, 1991). Uma ilustração desse mecanismo é apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Mecanismos que induzem a formação de ligações cruzadas a partir da reação do polietileno graftizado com silanos com a água, resultando na formação de uma ponte entre as cadeias poliméricas



Fonte: RAMOS, 2007.

A reticulação por adição de silano pode se dar através de processos realizados em uma ou duas etapas: No processo em uma etapa: conhecido como processo Monosil, patenteado em 1974 por BICC UK e Maillefer, o silano, peróxido e catalisador de estanho são adicionados com o polietileno na zona de alimentação e a reticulação ocorre imediatamente dentro da extrusora. No processo em duas etapas, processo Sioplas, o polímero é inicialmente graftizado com um silano vinílico, como o viniltrietoxissilano (VTES) ou viniltrimetoxissilano (VTMS), com a ajuda de pequenas quantidades de peróxido como iniciador. Este polímero pode ser após peletizado armazenado em embalagens seladas a vácuo e reticulado quando necessário. Nesse caso, o catalisador normalmente misturado com um

pouco de polietileno é processado com o polímero, que é posteriormente exposto à umidade ou a reação com água quente. A água causa a hidrólise do silano e a posterior condensação dos grupos silanóis dando origem às ligações cruzadas. A condensação dos grupos silanóis forma uma estrutura (-Si-O-Si-), siloxano, com a perda de água. Esta reação é freqüentemente acelerada pela presença de compostos organometálicos a base de estanho, por exemplo, di-butil di-laureato de estanho (DBTDL). Uma das principais limitações da tecnologia de reticulação por adição de silano é a necessidade de hidrolisar o alcóxi-silano em grupos silanol (OLIVEIRA, 2008).

O método empregando silanos apresenta uma série de vantagens como: a possibilidade da utilização de uma tecnologia que apresenta uma razão custo-benefício razoável; a não exigência de equipamentos caros; e a possibilidade da obtenção de uma estrutura tridimensional com propriedades mecânicas relevantes, embora apresente baixa densidade para as ligações cruzadas.

Por outro lado, os polímeros reticulados através de graftização com silanos apresentam cadeias conectadas através de pontes - Si-O-S -, enquanto que os reticulados por peróxidos orgânicos ou irradiação são conectados através de ligações carbono-carbono. A energia da ligação (Si-O-Si) é 779 KJ/ mol, enquanto que a energia da ligação C-C é de 628 KJ / mol. Além deste fato, na formação de ligações cruzadas através de peróxidos há conversão de carbonos primários e secundários em terciários que são mais vulneráveis ao ataque por radicais livres. Sendo assim, os produtos do processo de reticulação envolvendo silanos apresentam maior estabilidade contra degradação termo-oxidativa e envelhecimento (ACHINTYA, 1992). É válido ressaltar que as pontes siloxano (Si-O-Si) apresentam um módulo de rigidez baixo fornecendo uma maior flexibilidade ao polietileno.

As reações de decomposição do peróxido, graftização dos organosilanos, hidrólise do polímero graftizado e condensação dos grupos silanóis originando o polímero reticulado estão diretamente relacionadas com o processamento adotado. Para que aconteça a formação de pontes siloxano ou de pontes C-C originando polímeros com estrutura reticulada é preciso que haja uma boa dispersão do silano na matriz polimérica, uma vez que a má dispersão deste na matriz polimérica resultará numa baixa interação silano-polímero, e consequentemente, poderá gerar uma estrutura fraca e com dificuldade de transmissão de tensões entre as suas moléculas. A efetividade dessa dispersão está relacionada com a viscosidade característica da matriz polimérica, uma vez que as forças impostas pelo processo de extrusão sob a matriz polimérica são transferidas para as moléculas que interagem com o polímero. As

características de processamento e da resina devem favorecer a obtenção de misturas com boa distribuição e dispersão (PESSANHA, 2009).

1.6 Influência da Reticulação nas Propriedades Reológicas, Térmicas e Mecânicas do Polietileno

É bem conhecido que a reticulação do polietileno (PE) resulta em modificação estrutural que induz muitas alterações nas suas propriedades. Muitos autores têm estudado essas mudanças relatando resultados comparáveis ou contraditórios (KAMPOURIS; ANDREOPOULOS, 1989). Sabe-se que são muitas as variáveis que podem influenciar a forma como ocorre a reticulação, vão desde características particulares das poliolefinas envolvidas, como massa molecular, teor de ramificações, grau de cristalinidade do polímero, até características do processamento e método de reticulação, como perfil de temperatura da extrusora, tipo de agente iniciador, entre outros. Essas condições influenciam diretamente o grau de reticulação do polímero, que por sua vez influenciará nas propriedades do material produzido.

De modo geral, uma vez que os reagentes estão misturados e as condições são suficientes para que a reação de reticulação ocorra, esta irá ocorrer por vários mecanismos dependendo da natureza química do sistema. Primeiramente, haverá um aumento nas ramificações com correspondente aumento na massa molar e viscosidade. Ramificações unindo duas moléculas do polímero tornam-se pontos de reticulação. Um maior grau de reticulação dificulta a formação dos cristalitos, levando este material à vitrificação, isto é, a conversão a um material vítreo rígido (SANCHEZ, 2002).

A massa molecular e a dispersão da massa molecular (DMM) irão influenciar na quantidade de nós ou novelos que as macromoléculas formam entre si. Quanto maior a massa molecular, maior a probabilidade de formação de nós entre as macromoléculas; quanto maior a DMM, menor essa probabilidade. Logo, esses parâmetros irão influenciar o desenvolvimento do fluxo, ou seja, influenciar o comportamento reológico do polímero (BRETTAS; D'ÁVILA, 2005).

Há na literatura um considerável número de pesquisas avaliando o comportamento reológico do PEAD reticulado, indicam como resultado da reticulação um aumento da viscosidade do material, indicando aumento da alta massa molar devido a produção de

ramificações, extensão de cadeia e de formação de ligações cruzadas (KIM, Y. C., YANG, 1999; KIM K. J., KIM, B. K., 1993; KIM, K. J., et al., 1992; KHONAKDAR et al, 2003; KURIAN, GEORGE, FRANCIS, 1992; CHODÁK, 1995; KAMPOURIS, ANDREOPOULOS, 1998).

Técnicas reológicas são usadas frequentemente para monitorar a extensão da reação de reticulação pois são as mais sensíveis à mudança do PEAD do estado fundido para o estado gel. (SANCHEZ, 2002). Considerando que polímeros fundidos são viscoelásticos, ambas, viscosidade e elasticidade devem ser medidas. Curvas típicas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento tem duas regiões distintas, a região newtoniana e a região da lei das potências. A região da lei das potências é onde a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Medidas dinâmico mecânica determinam a viscosidade e a elasticidade em função da frequência.

Kurian, George e Francis (1992) observaram um aumento do índice das leis das potências (n) com o aumento do teor de peróxido de dicumila na mistura com PEAD e PELBD, isso mostra que o material fundido tende a apresentar comportamento mais próximo do newtoniano. Já Lanchetermacher e Rudin, verificaram o comportamento inverso, diminuição de n com o aumento do teor de peróxidos em misturas com PELBD (SANCHES, 2002).

A cristalinidade característica do PEAD reticulado tem grandes influências abaixo do ponto de fusão, fornecendo resistência mecânica ao material. Quando aquecido acima da temperatura de fusão, os cristalitos são desfeitos, mas a matriz polimérica é mantida coesa pelas ligações intermoleculares e o material se comporta como gel. Qualquer força aplicada ao sistema tridimensional faz com que este se deforme de maneira elástica. Devido à resistência à fluidez e à deformação permanente no estado fundido dos polietilenos reticulados estes são bastante utilizados para isolamento de cabos e artigos de embalagens termoencolhíveis. Além de estabilidade térmica, outras propriedades podem ser significativamente alteradas pela reticulação, tais como fluência, tenacidade, resistência a ácidos e bases e a solventes, resistência ao impacto, às intempéries, á abrasão e à propagação de chamas (KURIAN; GEORGE; FRANCIS, 1992).

Dentre os fatores que afetam a cristalinidade e a temperatura de fusão podem ser citados a simetria da cadeia, ligações intermoleculares, a configuração, as ramificações e a massa molar. Se a cadeia é substancialmente ramificada, a eficiência de empacotamento e, consequentemente, o percentual de cristalinidade diminuem. O polietileno é um bom exemplo

disso, pois as ramificações diminuem a densidade e a temperatura de fusão (SANCHEZ, 2002).

A morfologia do polietileno muda como resultado da reticulação. Isto é demonstrado pelas alterações das temperaturas de fusão e de cristalização, bem como da taxa de cristalização e da porção cristalina (CHODÁK, 1995). As ligações entre as cadeias poliméricas através da reticulação restringem sua mobilidade, o que dificulta a formação de arranjos. Porém, a própria rede reticulada corresponde a uma estrutura mais densa que a fase amorfa. Assim, a formação de ligações cruzadas e a destruição da cristalinidade são fatores competitivos (KAMPOURIS; ANDREOPOULOS, 1989).

Chodák (1995) ao avaliar as propriedades do polietileno reticulado, indica que o grau de cristalinidade de amostras reticuladas por decomposição térmica diminui e, é praticamente constante depois da repetição de ciclos de fusão de cristalização. Afirma ainda que a diminuição da cristalinidade não é extensa e corresponde com o teor de gel. Por exemplo, a porção cristalina do PE de baixa densidade (LDPE) apresenta um decréscimo do valor original de 41% para 36,4% após a reticulação.

Em estudo sobre as mudanças das propriedades físicas do polietileno reticulado em função do teor de gel formado, Kampouris e Andreopoulos (1989) observaram que para o PEAD as influências oriundas da redução de cristalinidade tornam-se dominantes para amostra com teor de gel acima de 30%.

Diferentes resultados são apresentados na literatura. Nos estudos realizados por Kim et al. (1992), os valores de calor de fusão obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram reduzidos significativamente com a adição de peróxidos e os valores das temperaturas de fusão e cristalização apresentam tendência de aumento devido à reticulação restringir a mobilidade das cadeias (SANCHES, 2002).

Já Khonakdar et al. (2003), em estudo sobre os efeitos da reticulação química nas propriedades do PEAD, observaram que uma diminuição nas temperaturas de fusão e de cristalização, do calor de fusão e grau de cristalinidade ocorreram com o aumento do teor BCUP (di-terc-butil-peróxido de cumila) nas amostras. Isto é, o aumento da densidade de reticulação através do aumento da quantidade de peróxido, diminui o grau de cristalinidade do PE. Atribuíram esse resultado ao fato de as ligações cruzadas desempenharem o papel de centros de defeito, que impedem a dobragem da cadeia do polímero e, assim, diminuem o tamanho dos cristais lamelares.

Estudos da reação de formação de ligações cruzadas em LDPE iniciada por DCP demonstraram que o alongamento na ruptura e a tensão na ruptura foram afetados por um efeito combinado do aumento da densidade de ligações cruzadas e do decréscimo da cristalinidade. O alongamento na ruptura atingiu um valor máximo a uma concentração de 1,0 phr de DCP e diminuiu conforme a concentração de ligações cruzadas aumentou. A tensão máxima na ruptura também atingiu um valor máximo para concentração de 1,0 phr de DCP e diminuiu, conforme o polímero foi se tornando quebradiço. O módulo de Young do LDPE decresceu com a adição de teores crescentes de peróxido devido à diminuição do grau de cristalinidade do polímero (KIM, K. J.; KIM, B. K, 1993).

Dados contraditórios são relatados na literatura quando se considera as propriedades mecânicas do polietileno reticulado por degradação térmica de peróxidos. Um aumento da resistência à tração, bem como o alongamento na ruptura, com aumento do teor de gel foi encontrado após reticulação iniciada por peróxido de dicumila. Ambos os valores são bastante sensíveis à natureza das condições de ensaio, tais como a taxa de deformação (CHODÁK, 1995). Por outro lado, Bongart (1985) não encontrou alteração, ou mesmo uma ligeira redução na resistência à tração e, observou uma redução do alongamento à ruptura do PEBD com um grau crescente da reticulação iniciada por peróxido.

Kim et al. (1992) verificaram aumento da tensão de escoamento e diminuição do alongamento na ruptura e mais significativamente um incremento da resistência ao impacto de amostras de PEAD após extrusão reativa com peróxidos.

Esta discrepância aparente pode ser causada por diferenças na massa molecular, distribuição de massa molecular e propriedades morfológicas. A massa molecular do polietileno demonstra desempenhar um papel essencial em relação a resistência à tração. Uma diminuição na resistência à ruptura foi relatada para o PEUAPM (Mw de $4{,}5 \times 10^6$) e o PEAD de alto peso molecular (Mw de 5×10^5), enquanto foi observado um aumento para o PEAD padrão (Mw $1{,}5 \times 10^5$) com um aumento da concentração de peróxido. Este comportamento foi atribuído ao fato de que a força de tração é substancialmente afetada pela capacidade de estiramento do polímero antes da falha. PEUAPM e o PEAD de alto peso sofrem encruamento em altas deformações, enquanto o PE de baixo massa molecular quebra em deformações inferiores sem encruamento (CHODÁK, 1995).

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo principal, avaliar o efeito da introdução de ligações cruzadas no polietileno de alta densidade e alta massa molecular HS5103, da Braskem, através de reação com peróxidos orgânicos e através de graftização com silanos vinílicos e posterior condensação dos grupos silanóis nas propriedades térmicas e mecânicas dos materiais produzidos.

Como objetivos específicos, esta dissertação: compara o efeito e a concentração dos peróxidos orgânicos; peróxido de dicumila (DCP) e 2,5 dimetil-peróxi-hexano (DBHP) no processo de reticulação e nas propriedades obtidas; e avalia o efeito da concentração de silano na formação de ligações cruzadas e nas propriedades dos materiais.

3. METODOLOGIA

Neste item, os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho serão descritos.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados neste estudo encontram-se relacionados a seguir.

3.1.1 Polietileno

O polímero utilizado foi o Polietileno Alta Densidade (PEAD ou HDPE – High Density Polyethylene), código HS5103, fornecido pela empresa Braskem, contendo o comonômero 1-hexeno, incorporado na cadeia polimérica, indicado para moldagem por sopro. Esse polietileno possui alta massa molecular, apresentando como médias para as massas moleculares, numérica média (M_N) e ponderal média (M_W), respectivamente, 1,885 x 10^5 g/mol e 5,281 x 10^5 g/mol. A resina, na forma de pellet, não apresenta em sua formulação antioxidante ou estabilizante à luz. As características e propriedades da resina HS5103 encontram-se listadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades do PEAD HS5103

	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de fluidez (190°C/21,6kg)	D 1238	g/10 min	3
Densidade	D 792	g/cm^3	0,951
Tensão de Ruptura	D 638	MPa	35
Módulo de Flexão Secante a 1%	D 790	MPa	1200
Resistência ao Impacto Charpy a -40°C	D 6110	J/m	475
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental [a]	D 1693	h/F50	500
Resistência à Quebra sob Tensão Ambiental [b]	D 1693	h/F50	>800
Temperatura de Deflexão Térmica a 0,455 Mpa	D 648	ºC	70

Legenda: (a) Condições: 10% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C; (b) Condições: 100% Igepal, placa de 2 mm, com entalhe de 0,3 mm, 50°C.
Fonte:BRASKEM, 2013.

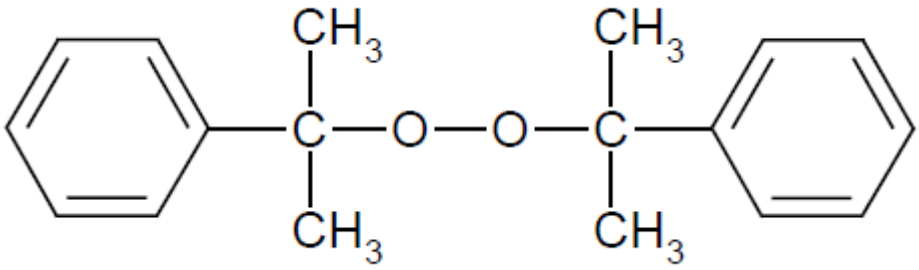
3.1.2 Peróxidos Orgânicos

Os peróxidos orgânicos empregados na reação de modificação do PEAD foram o peróxido de dicumila (DCP) e o 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (DHBP), ambos fornecidos pela empresa AkzoNobel Industrial Chemicals.

3.1.2.1 Peróxido de Dicumila (DCP)

O peróxido de dicumila utilizado foi o Perkadox BC-FF, sua estrutura molecular é ilustrada na Figura 8, apresenta-se na forma de um pó cristalino, a temperatura ambiente, sendo um peróxido estável, e oferecendo para a reticulação e cura uma considerável velocidade e razoável rendimento e segurança.

Figura 8 - Estrutura molecular do Peróxido de Dicumila



Fonte: AKZO NOBEL, 2004.

As propriedades características do DCP são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Propriedades do DCP

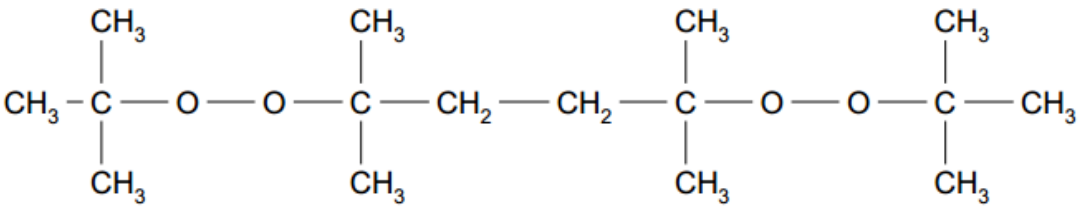
Propriedades	**Método**	**Resultados**
Aparência	Visual	Cristais brancos
Densidade	D-792	1,1 (g/cm^3)
Pureza	Jo/90.1	99 (%)
Ponto de Fusão	ANAQC-114	39,5°C
Tempo de Meia-Vida	N/A	≈ 0,02 (s) [a]

Legenda: (a) Cálculo realizado a partir de equação indicada pelo fornecedor para uma temperatura de 280°C.
Fonte:AKZO NOBEL, 2004.

3.1.2.1.1 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (DHBP)

O 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano utilizado neste trabalho é o Trigonox 101, sua estrutura química é ilustrada na Figura 9.

Figura 9 - Estrutura química do DHBP



Fonte: AKZO NOBEL, 2004.

O DHBP apresenta-se na forma de líquido, em temperatura ambiente, sendo um peróxido estável e com ótima segurança quanto à pré-reticulação. Apresenta elevado rendimento e baixa velocidade de reticulação e cura, além de apresentar ausência de odor característico no manufaturado. As propriedades características do DHBP encontram-se apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades do DHBP

Propriedades	**Método**	**Resultados**
Aparência	Visual	Líquido Translúcido
Densidade	D-792	0,87 (g/cm^3)
Pureza	Jo/90.1	92 (%)
Ponto de Fusão	ANAQC-114	6°C
Tempo de Meia-Vida	N/A	≈ 0,02 (s) [a]

Legenda: (a) Cálculo realizado a partir de equação indicada pelo fornecedor para uma temperatura de 280°C.
Fonte: AKZO NOBEL, 2004.

3.1.3 Viniltrimetoxissilano (VTMS)

O agente de graftização utilizado neste estudo foi o viniltrimetoxissilano (VTMS), código OFS-6300, cedido pela empresa D'Altomare, similar ao Z-6300 da empresa Dow Corning do Brasil LTDA, e cujas características encontram-se apresentadas na Tabela 10.

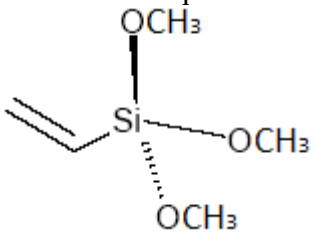
Tabela 10 - Características do VTMS

Propriedades	**Método**	**Resultados**
Aparência	Visual	Líquido Amarronzado
Densidade	D-792	0,97 (g/cm3)
Pureza	N/A	99 (%)
Ponto de Ebulição	N/A	125°C

Fonte: XIAMETER, 2013.

É um silano organofuncional reativo, tem um grupo reativo orgânico vinil e um grupo reativo inorgânico trimetoxissilil. Sua estrutura química é apresentada pela Figura 10.

Figura 10 - Estrutura química do VTMS



Fonte: XIAMETER, 2013.

3.1.4 Catalisador

O catalisador utilizado para acelerar a reação de grafitização é o LIOCAT 119, cedido pela empresa Miracema- Nuodex Indústria Química. Quimicamente, o LIOCAT 119 é dilaurato de dibutil-estanho e foi desenvolvido para ativar os grupos carboxílicos e hidroxílicos dos componentes da reação e também tem efeito catalítico. Seu teor de estanho está entre 13 e 15 % e a concentração de uso indicada pelo fornecedor é de 0,05% mínimo e 0,3% máximo.

3.2 Preparação das amostras

3.2.1 Reação do PEAD com os peróxidos orgânicos

As reações do PEAD com os peróxidos orgânicos, DCP e DHBP, foram efetuadas inicialmente promovendo-se a eliminação de umidade do PEAD, através de estufa (Estufa Marconi – com circulação de ar, Modelo MA 035) a 60°C durante um período de 12h, e posteriormente, as pré-misturas de polímero com ambos os peróxidos foram preparadas manualmente. A fim de promover uma melhor homogeneidade das amostras, para cada mistura os componentes foram colocados em um pote e agitados manualmente por 5 minutos. Os peróxidos foram adicionados ao polímero em concentrações distintas de 0,01, 0,02, 0,035, 0,05 e 0,07% p/p, estas concentrações foram definidas após avaliação de algumas características misturas com maiores concentrações de peróxido, tais como, índice de fluidez e comportamento da extrusora, os resultados destes testes preliminares serão comentados mais

adiante. Após essa etapa, os materiais foram processados numa extrusora monorosca AX Plastic, com diâmetro da rosca de 30 mm e razão L/D de 32. A velocidade de rotação da rosca utilizada foi de 50rpm e o perfil de temperatura adotado da zona de alimentação até a dosagem foi de 190/220/240/260/280ºC, perfil de temperatura definido a partir de avaliação preliminar do PEAD puro processado, através de ensaio de índice de fluidez e comportamento do equipamento de extrusão. Foi adotado o perfil em que o material produzido apresentou valor de índice de fluidez mais próximo ao indicado pelo fornecedor com maior velocidade de rotação possível da rosca. Uma foto da extrusora utilizada é apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Extrusora de rosca simples

Fonte: O autor, 2015.

3.2.2 Reações de graftização do VTMS na cadeia do polietileno

Inicialmente, o polietileno foi submetido a um processo preliminar de secagem a 60°C por um período de 24 h numa estufa com circulação de ar. As pré-misturas ternárias, constituídas por PEAD, DCP (teor de 0,01 % p/p) e VTMS (teores de 0,5, 1,0 e 1,5 % p/p), foram preparadas manualmente, como nas misturas com os peróxidos. Em seguida, as amostras foram processadas numa extrusora monorosca com velocidade de rotação do

parafuso de 50 rpm. O perfil de temperatura adotado nas fases da extrusora, da zona de alimentação até a dosagem foi de 190/220/240/260/280ºC. Em seguida, cada amostra processada foi misturada ao LIOCAT 119 (teor de 0,05% p/p), do mesmo modo que as misturas ternárias foram homogeneizadas e em seguida processadas novamente em extrusora monorosca com os mesmos parâmetros. Finalizado o processo de extrusão, o material extrusado foi seco em estufa à 60°C por 12 h e posteriormente prensado.

3.2.3 Reação de formação de ligações cruzadas (reticulação) no PEAD

Nesta etapa, as amostras graftizadas e extrusadas foram moldadas por compressão para a obtenção de placas, o processo foi efetuado em prensa Carver, a 190°C com carga de 7 toneladas durante 5 minutos, e após esse período, resfriados rapidamente em um processo de resfriamento através de circulação de água à temperatura ambiente por cerca de 8min. Posteriormente, as placas foram imersas em um banho de água quente a 80°C por um período de 24 h, no equipamento Quimis, modelo Q-215-2, com intuito de propiciar a reação de reticulação no PEAD.

3.3 Caracterização do polímero virgem e dos produtos obtidos

Neste tópico, os principais métodos utilizados para o monitoramento das reações de graftização e reticulação do LLDPE, bem como para a determinação das propriedades dos materiais obtidos serão descritos.

3.3.1 Índice de fluidez (MFI)

A determinação do índice de fluidez (MFI) do polímero virgem e dos materiais processados foi efetuada através de um plastômetro de extrusão - CEAST - padronizado de acordo com a norma ASTM D1238 (Figura 12). A temperatura foi ajustada em 190°C e a

carga total incluindo o pistão foi de 21,60 kg. As massas das amostras sugeridas para a análise foram em torno de 3,5 - 4,0 g. Esta massa foi introduzida no orifício superior do aparelho, aguardando-se 300 segundos para fusão e equilíbrio térmico, então o polímero foi extrusado em um reômetro capilar, que consiste de um barril de extrusão aquecido, na extremidade, onde é montada uma matriz capilar de dimensões específicas. Porções de massa foram colhidas em períodos de 10 segundos e posteriormente pesadas. O índice de fluidez é obtido a partir da taxa do fluxo do fluido sob imposição de carga normalizada, e seu valor é expresso pela quantidade de material extrusado (em gramas) por 10 minutos. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Figura 12 - Plastômetro

Fonte: O autor, 2015.

3.3.2 Determinação do teor de gel

O teor de gel das amostras foi determinado através da técnica de extração com solvente e de acordo com a Norma ASTM D2765. Este método envolve a extração do material não reticulado com xileno na temperatura de ebulição para a obtenção do teor de insolúveis após extração. Este valor percentual de insolúveis é o teor de gel.

Basicamente, a fim de possibilitar tal análise empregou-se um extrator de Soxhlet, e preparando-se uma tela especial em aço inox, mesh 100, no molde de um envelope com cerca de 40 x 40 mm a fim de envolver a amostra, com aproximadamente 0,3 gramas. As amostras extrusadas foram pesadas e em seguida foram imersas em xileno a 120 ± 2°C por 10 horas em um extrator de Soxhlet. Após o término do ensaio, as amostras foram secas até massa constante sob vácuo a 60 ± 1°C. O cálculo do teor de gel é efetuado em função da massa da amostra não solúvel em relação à massa da amostra inicial. O teor de gel pode ser obtido como indicado na Equação 1.

$$Teor = (Ms / Mi) \times 100\% \quad (1)$$

Onde: Ms = Massa da amostra não solúvel e,
Mi = Massa inicial da amostra.

3.3.3 Reometria Capilar

Para polímeros fundidos, a relação entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), é representada pela chamada Lei das Potências e pode ser expressa pela Equação 2.

$$\tau = \eta\dot{\gamma} \quad (2)$$

Onde a letra η, apresentada na Equação 2, representa a viscosidade e pode ser expressa pela Equação 3.

$$\eta = m\dot{\gamma}^{n-1} \quad (3)$$

Na Equação 3, m é a consistência e n é o índice da Lei das potências (BRETTAS, D'ÁVILA, 2005; SANCHEZ, 2002). O valor n é uma medida da pseudoplasticidade do polímero. Quando n = 1, o fluido é newtoniano já que a viscosidade torna-se constante. Quando n < 1, o polímero apresenta comportamento pseudoplástico e quanto mais n tende a 0, maior a pseudoplasticidade do polímero. Se n > 1, o polímero apresenta comportamento dilatante. Se o gráfico do log τ *versus* log $\dot{\gamma}$ apresentar como resultado uma reta, o valor de n pode ser calculado a partir da inclinação desta reta (BRETTAS; D'ÁVILA, 2005).

Os ensaios foram realizados em reômetro capilar Gottfert, Rheograph 25, com capilar de 1 mm de diâmetro e 30 mm de comprimento e a uma temperatura de 190°C. Foram medidas as viscosidades aparentes e o índice da Lei das potências para as amostras de PEAD misturado com peróxidos. O gráfico da viscosidade *versus* taxa de cisalhamento foi plotado em escala logarítmica e os resultados da taxa de cisalhamento foram submetidos à correção de Rabinowistch.

3.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises foram efetuadas no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA), da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Todas as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, utilizando-se velocidades de aquecimento e de resfriamento iguais a 20°C/min. A faixa de temperatura analisada foi de 50 a 300°C. A quantidade de amostra usada nos ensaios foi em torno de 4 miligramas.

As entalpias de fusão correspondentes a cada temperatura de fusão foram determinadas através de programa de computador da TA Instruments. O fluxo de calor e a temperatura foram calibrados utilizando o elemento químico, índio, como padrão. O grau de cristalinidade em porcentagem, X_C (%), foi calculado através da Equação 4:

$$X_C = \left({}^{\Delta H_m}/_{\Delta H_{100\%}} \right) \times 100\% \qquad (4)$$

Representados na Equação 4, o X_C é o grau de cristalinidade em porcentagem, o ΔH_m é a entalpia de fusão obtida por DSC e o $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para o PEAD 100 % cristalino, cujo valor é igual a 293 J/g. (WILFONG; KNIGHT, 1990).

3.3.5 Análise termogravimétrica (TGA)

Esta técnica foi utilizada para se avaliar a resistência à degradação térmica dos polímeros puro, grafitizados e reticulados por VTMS e por radiação gama. As análises termogravimétricas foram conduzidas na presença de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, variando de 30°C a 700°C, utilizando-se aproximadamente 3mg de massa para as amostras. Essas análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico do Instituto de Química da UERJ.

Os resultados da análise são apresentados das seguintes formas: uma curva Termogravimétrica (TG), na qual a mudança de massa é registrada em função da temperatura ou tempo, e uma curva Termogravimétrica Derivativa (DTG - velocidade de variação de massa em função da temperatura), onde a primeira derivada da curva TG é posta no gráfico em relação a temperatura ou tempo.

Portanto, o gráfico resultante da análise contempla duas curvas, a TG e a DTG. A primeira fornece informações sobre as etapas que ocorrem na decomposição térmica, enquanto que a segunda fornece os picos para as temperaturas nas quais a velocidade de decomposição térmica do material é máxima. Essa velocidade é denominada de taxa máxima de conversão.

3.3.6 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O equipamento utilizado para os ensaios foi o DMA Q800, da TA Instruments. Os corpos de prova foram cortados com 16mm de comprimento, 4 mm de largura e 2,2 mm de espessura. As amostras foram testadas com variação de temperatura de 30°C a 190°C a uma taxa de aquecimento de 3°C/min, amplitude de deformação de 0,2% à frequência de 1 Hz. Gráficos de log do Módulo de Armazenamento (*Storage Modulus* – E') *versus* Temperatura foram obtidos.

Estudos têm sido realizados utilizando o DMA para medir a densidade de reticulação e a massa molecular da cadeia entre duas ligações cruzadas para uma variedade de polímeros (KHONAKDAR et al., 2003; CARLSON et al; XIE, LI, 2007; LEE, PARK, 2010). Amostras

com espessuras menores permitem uma medição mais precisa da distribuição da densidade de reticulação (CARLSON et al.). O DMA se torna mais interessante então, por possibilitar uma relação ou até mesmo substituição ao ensaio de teor de gel.

O número de ligações transversais por unidade de volume é chamado de densidade de ligações cruzadas (v) e é correlacionado com a massa molecular da cadeia entre dois pontos de reticulação (M_c) através da Equação 5:

$$v = \rho / M_c \tag{5}$$

Na Equação 5, ρ representa a densidade do polímero. Assumiu-se ρ como constante e sendo igual ao do polietileno amorfo (0,862g / cm^3) (XIE; LI, 2007).

A massa molecular da cadeia entre dois pontos de reticulação (M_c) foi estimado a partir do módulo de armazenamento (E') encontrado na região do platô borrachoso, seção da curva log de E' *versus* Temperatura, situada após a temperatura de fusão do polímero e onde E' apresenta valores mais próximos de uma constate (XIE; LI, 2007). A seguinte equação foi obtida (Equação 6):

$$M_c = 3\rho RT / E' \tag{6}$$

Onde, R é a constate dos gases ideais (8,314472 J/K.mol) e T é a temperatura absoluta (273,15K). O fator de três provém da hipótese do sistema de borracha incompressível em que o módulo de elasticidade é considerado três vezes maior que o módulo de cisalhamento. A Eq. (6) foi derivada da teoria da elasticidade para um sistema borrachoso ligeiramente reticulado sob pequenas deformações (XIE, LI, 2007). Como resultado dessa relação, é esperado que com o aumento da densidade de reticulação (v) o M_c diminua (KHONAKDAR et al., 2003).

3.3.7 Caracterização da estrutura química através da espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Primeiramente, as amostras foram moldadas por compressão em filmes de aproximadamente 0,2 mm de espessura a 200°C em uma prensa Carver. O espectrômetro

empregado foi o equipamento Perkin-Elmer 1720x modelo Excalibur Series 3100 Varian, do Instituto de Macromoléculas (IMA) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), dotado de refletância total atenuada (ATR), cristal de diamante e operando na região de 4000 a 600 cm^{-1} apresentando uma resolução de 4 cm^{-1} e 100 varreduras.

3.3.8 Ensaio de tração

Os corpos de prova para o teste de tração foram obtidos a partir das placas, previamente moldadas por compressão, por meio de uma ferramenta de corte (Cunha) confeccionada com as dimensões exigidas para o CP tipo V, da norma ASTM D638, norma adotada para realização dos testes. Os ensaios foram efetuados na máquina de ensaios SHIMADZU e a velocidade de ensaio foi de 2 mm/min. Uma foto do equipamento é apresentada na Figura 13:

Figura 13 - Equipamento de ensaio de tração

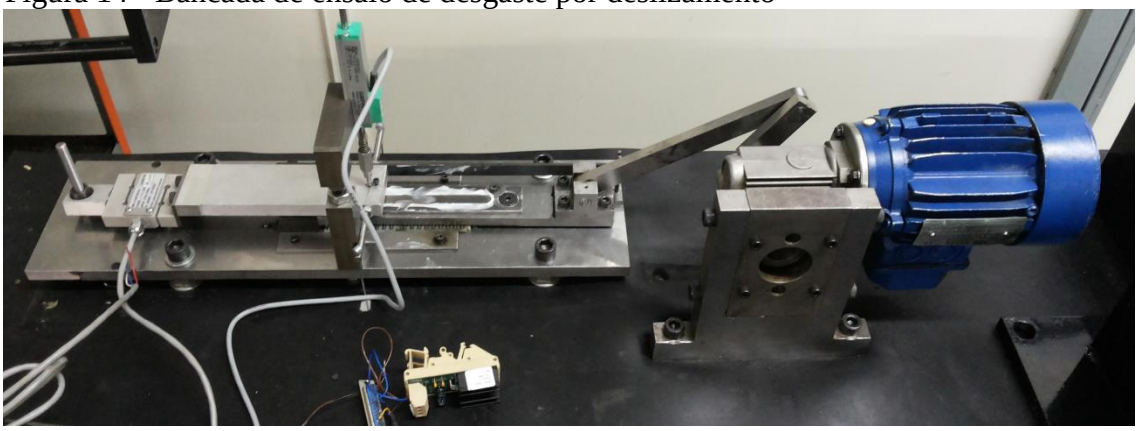
Fonte: O autor, 2015.

3.3.9 Desgaste por deslizamento

O teste de desgaste por deslizamento será realizado a partir de um equipamento desenvolvido pela empresa NFP Automotive. O dispositivo foi construído com objetivo de simular os esforços sofridos pelo lateral de uma estria que compõe o sistema deslizante de uma árvore intermediária, que é submetida a uma tensão criada pelo torque do volante somada ao movimento de deslizamento axial entre tubo e eixo estriado. Através desse método é possível comparar o desempenho entre combinações de várias interfaces de materiais para aplicação no chamado "sistema de *slider*" da árvore intermediária. Para esse trabalho iremos utilizar um pino de aço 1020 retificado e polido com 10 mm de diâmetro sem ângulo de corte na aresta ou rebarbas para realizar a interface com as amostras obtidas pelos processamentos com VTMS.

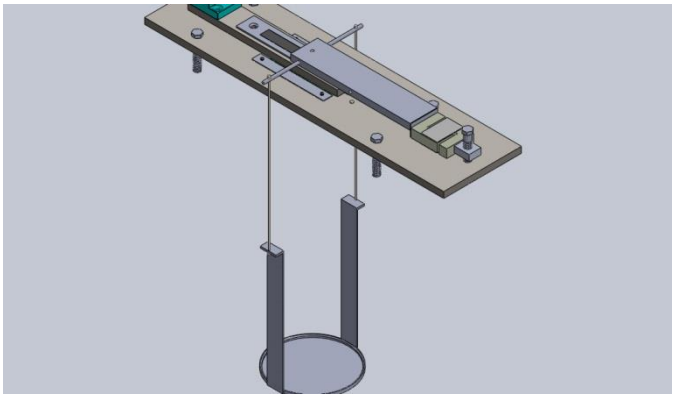
O mecanismo é composto por uma espécie de carrinho mecânico, que possui uma base de aço, onde será colocada uma placa de 150 x 15 x 2 mm da amostra a ser testada, a base está disposta sobre rolamentos lineares e ligada a um motor (com frequência de rotação entre 50 e 60 rpm) através de uma haste articulada. Sobre a amostra disposta no carrinho é posicionado o pino de aço. Esse pino é mantido em posição através de uma base de alumínio ligada a uma célula de carga (MK Controle, modelo CSA-10 kg) que por sua vez é sustentada por um rolamento tipo rótula em uma base de aço. A base de alumínio que posiciona o pino dispõe de um suporte onde pesos podem ser alocados, uma ilustração do sistema é apresentada nas Figuras 14 e 15. Assim, é possível reproduzir o movimento de deslizamento entre dois materiais sujeitos a uma tensão. O pino impõe uma tensão sobre a amostra e a força de deslizamento entre os dois é registrada pela célula de carga durante todo o movimento e durante quantos ciclos forem necessários.

Figura 14 - Bancada de ensaio de desgaste por deslizamento



Fonte: O autor, 2015.

Figura 15 - Suportes para aplicação de tensão



Fonte: O autor, 2015.

Para determinação da tensão a ser aplicada e do número de ciclos que o teste deverá possuir, foi utilizado como base os parâmetros estabelecidos em testes com árvores intermediárias para caminhões pesados, compostas por "sistema de *slider*" com 20 estrias. Então, foi considerado o torque de 40 Nm e 18.000 ciclos. Sendo o torque dividido entre as estrias da árvore, cada uma delas receberá um torque de 2 Nm. Realizando as conversões necessárias, foi obtido que para um pino de 10 mm de diâmetro reproduzir a tensão provocada por 2 Nm de torque na lateral da estria com as dimensões do produto acima citado é necessário aplicar uma força de 74 N no pino, o que corresponde a aproximadamente 7,5 kg.

A aquisição das forças de atrito foi realizada cada 600 ciclos e a massa dos corpos de prova foram medidos antes e após os testes em balança de alta precisão. Para cada novo teste o pino era novamente polido para a garantia de uma superfície completamente lisa. Todos os corpos de provas tiveram suas superfícies limpas com álcool para evitar que qualquer substância mascarasse os resultados por se tornar um agente lubrificante.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os processos de formação de ligações cruzadas em polímeros iniciados por peróxidos dependem de várias variáveis como: temperatura operacional, tipo e concentração de peróxido e de fatores estruturais do polímero a ser modificado como: massa molecular e distribuição de massa molecular, ramificações e distribuição de ramificações e grupos vinílicos terminais. (TAMBOLI, 2004). A primeira parte desse trabalho, teve como objetivo avaliar a influência do teor e tipo de peróxido na formação de ligações cruzadas e nas propriedades dos materiais produzidos. O efeito da concentração de peróxidos na reticulação do PEAD é descrito a seguir:

4.1 Efeito da concentração de peróxidos na reticulação das amostras de PEAD

4.1.1 Ensaio de Índice de Fluidez

O índice de fluidez (MFI) tem sido amplamente utilizado na indústria para caracterizar as propriedades de fluxo dos polímeros devido à simplicidade e à agilidade da técnica utilizada na sua determinação. O fato dos polímeros serem comumente classificados para as várias tecnologias de processamento de acordo com este índice é uma evidência da popularidade da técnica. Esta prática sugere que o índice de fluidez seja uma propriedade fundamental do polímero. Na verdade, é um parâmetro definido empiricamente, inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento especificadas pelas condições operacionais de medida. Sendo assim, é dependente de propriedades moleculares, tais como massa molecular e ramificações bem como, da distribuição dessas propriedades. Além disso, é criticamente influenciado pelas condições de medida (ROCHA; COUTINHO; BALKE, 1994).

Rocha (1995), em estudo da degradação controlada de polipropileno verificou que o índice de fluidez do polipropileno aumentou com a concentração de peróxido, em

consequência da degradação intensiva das cadeias poliméricas. Uma boa correlação entre os dados de MFI com os valores de massa molecular viscosimétrico M_v também foi observada.

Há indicações em artigos publicados na literatura que o MFI do polietileno decresce uniformemente com o aumento do grau de reticulação do polímero (TAMBOLI, 2004; SANCHES, 2002).

Sanchez (2002) em estudo de processo de extrusão reativa de diferentes tipos de resina de polietileno de alta densidade (PEAD) - PEAD para injeção, PEAD para sopro e PEAD para filme, na presença de concentrações baixas dos peróxidos orgânicos - peróxido de dicumila (DCP) e 2,5- dimetil-2,5-di- (t-butil)-peróxi-hexano (DHBP), observou uma redução do MFI com o aumento da concentração de peróxido. Este resultado foi resultante do aumento da distribuição de massa molecular do polímero.

Ramos (2004) em um estudo da reticulação do polietileno linear de baixa densidade com baixas concentrações de peróxido observou uma diminuição do índice de fluidez com o aumento da concentração de peróxido. Os dados de teor de gel não indicaram formação significativa de gel. Análise do comportamento reológico das amostras utilizando geometria de placas paralelas demonstrou que houve um aumento das frações de alta massa molecular com o aumento da concentração de peróxido.

Nesse trabalho, determinações do MFI foram efetuadas visando o acompanhamento da reação do polietileno com os peróxidos orgânicos.

Durante o processo de reação do polietileno com os dois tipos de peróxido em extrusora monorosca, foi observado um aumento da pressão de massa e no torque da máquina com o aumento do teor de peróxido, devido ao aumento da viscosidade dos materiais. Ao adicionar concentrações acima de 0,07 %p/p de peróxido, a extrusora não foi capaz de suportar os altos torques produzidos devido ao aumento da viscosidade dos materiais produzidos. Devido a esse fato, a concentração máxima de peróxido utilizada foi de 0,07 %p/p.

Além disso, durante os testes para definição das condições de processamento foi observada a fratura do fundido para as concentrações de 0,05 e 0,07 %p/p de peróxido, este fato influenciou na escolha do perfil de temperatura e rotação da extrusora. Após testes de MFI foi observado que um perfil de temperatura mais alto com maior velocidade de rotação apresentou resultados bastante próximos ao indicado pelo fabricante com baixo desvio e bom aspecto do fundido para as maiores concentrações de peróxidos utilizadas.

Embora o objetivo inicial desse trabalho envolvesse a reação do polietileno utilizando uma faixa ampla de concentração de peróxidos, é importante ressaltar que a modificação via extrusão reativa de polietileno usando concentrações baixas de peróxido pode ser considerado um método efetivo em termos da razão entre custo e benefício de causar modificações substanciais nas propriedades desse polímero. (STUAR, 2000).

Há estudos publicados abordando reações de polietileno com baixas concentrações de peróxidos orgânicos (SUWANDA, 1993; SANCHES, 2002). Sanchez (2002) utilizou em seu estudo, uma concentração máxima de 0,08 %p/p de peróxido de forma a evitar pressões extremamente elevadas na extrusora decorrentes de altos graus de reticulação do material no cilindro e no cabeçote. Os resultados referentes às reações do polietileno com os peróxidos DCP e DHBP com diferentes teores de peróxido são apresentados a seguir, na Tabela 11:

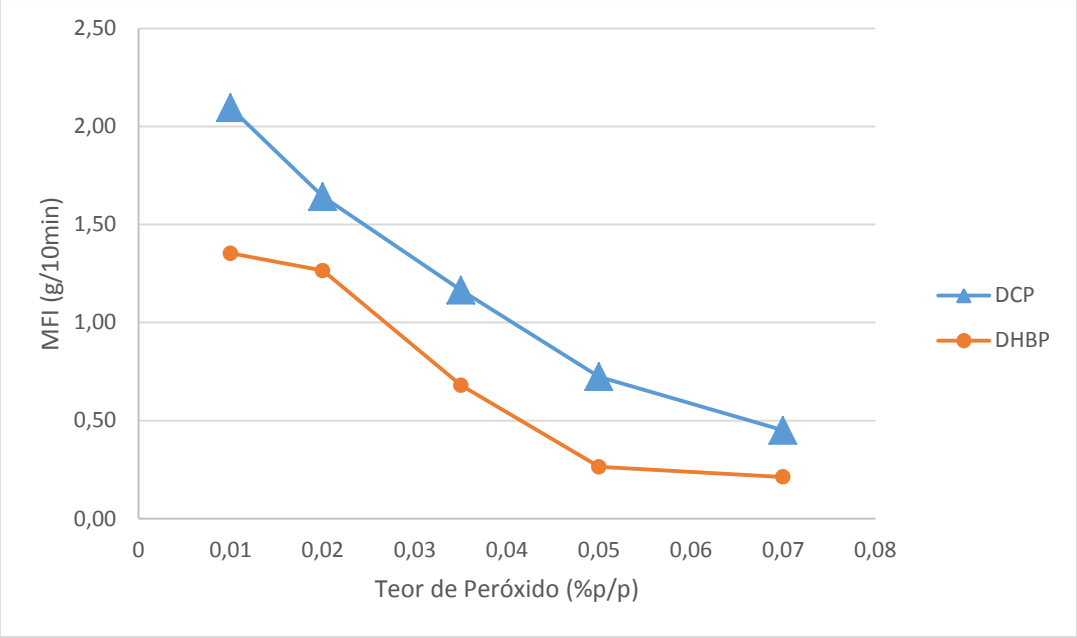
Tabela 11 - Índice de fluidez (MFI) do polietileno virgem e dos produtos de reação com os peróxidos orgânicos

Amostra	MFI (g/10min)	Desvio (± g/10min)
PEAD puro	3,12	0,09
PEAD + 0,01% DCP	2,09	0,07
PEAD + 0,02% DCP	1,64	0,08
PEAD + 0,035% DCP	1,17	0,05
PEAD + 0,05% DCP	0,72	0,06
PEAD + 0,07% DCP	0,45	0,03
PEAD + 0,01% DHBP	1,35	0,06
PEAD + 0,02% DHBP	1,26	0,03
PEAD + 0,035% DHBP	0,68	0,04
PEAD + 0,05% DHBP	0,26	0,03
PEAD + 0,07% DHBP	0,21	0,01

Fonte: O autor, 2015.

Esses resultados podem ser melhor visualizados através da Figura 16.

Figura 16 - Influência do teor dos peróxidos no MFI do polietileno



Fonte: O autor, 2015.

Os resultados obtidos demonstram que os valores de MFI decrescem rapidamente com o aumento da concentração de ambos os peróxidos, tendendo a zero em maiores concentrações. Este resultado pode ser considerado uma indicação do aumento da viscosidade do polímero, devido ao aumento da massa molar ou da formação de ligações cruzadas, que restringem o movimento das cadeias poliméricas, gerando maior resistência ao escoamento. Estes resultados eram esperados e estão em plena concordância com resultados apresentados na literatura (SANCHES, 2002).

4.1.2 Ensaio de Teor de Gel

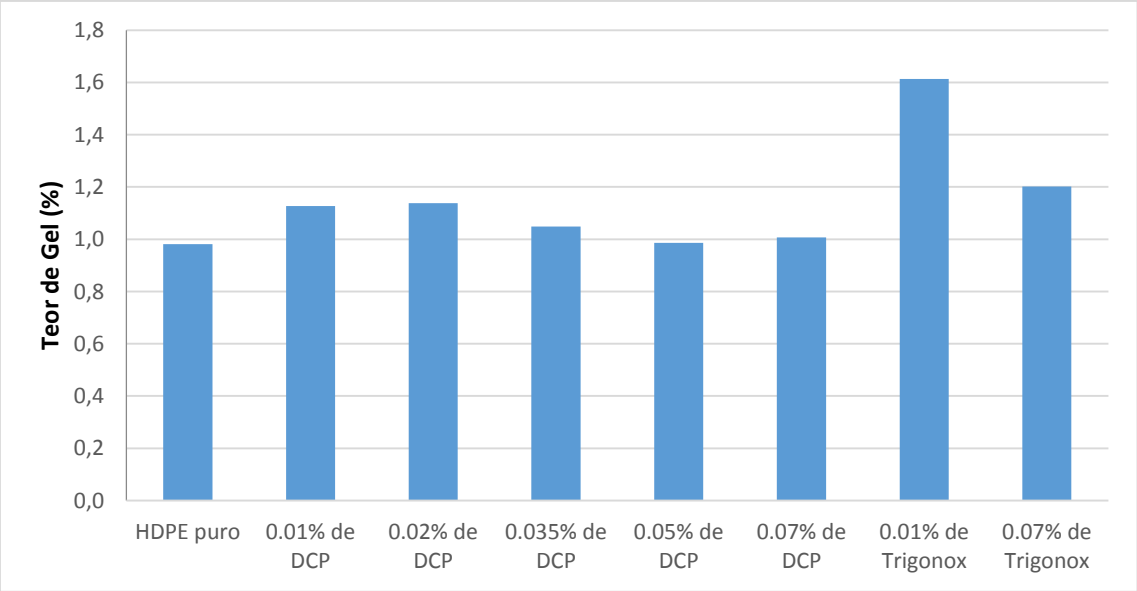
Os resultados das determinações do teor de gel após processamento do polietileno com ambos os peróxidos em extrusora são apresentados na Tabela 12 e na Figura 17.

Tabela 12 - Resultados do teor de gel para as diferentes concentrações de peróxidos

Amostras	% de gel
PEAD puro	0,98
0.01% de DCP	1,13
0.02% de DCP	1,14
0.035% de DCP	1,05
0.05% de DCP	0,99
0.07% de DCP	1,01
0.01% de DHBP	1,61
0.07% de DHBP	1,20

Fonte: O autor, 2015.

Figura 17 - Variação do teor de gel das amostras processadas com diferentes concentrações de peróxidos



Fonte: O autor, 2015.

A análise dos dados obtidos demonstra que os teores de peróxidos utilizados, apesar de aparentemente causarem um aumento da viscosidade do material, não foram suficientes para promover formação de gel.

Os resultados obtidos por Sanchez, que como mencionado anteriormente, estudou a reação de tipos de polietilenos de alta densidade com baixas concentrações dos peróxidos DCP e DHBP indicaram que os valores da fração gel de todas as amostras analisadas foram inferiores a 1 %, indicando que as reações de formação de ligações cruzadas por peróxidos orgânicos não foram suficientes para gerar porção partículas insolúveis. Comportamento similar foi obtido por outros autores (TANG et al., 1989; LEM, HAN, 1982; RAMOS, 2004).

É interessante ressaltar, que Ramos (2006) em estudo envolvendo reações de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com baixas concentrações de peróxido de dicumila em extrusora, também não obteve formação significativa de gel nas condições experimentais adotadas, apesar da maior suscetibilidade desse tipo de polietileno às reações de formação de ligações cruzadas devido às ramificações (TAMBOLI, 2004).

Devido às dificuldades para obtenção de dados reprodutíveis para o teor de gel e a baixa quantidade de gel obtida, torna-se necessário a obtenção de um número maior de observações, assim como a utilização de concentrações mais elevadas de peróxido para uma análise mais rigorosa da eficiência dos peróxidos no processo de reticulação do PEAD.

Como não houve formação significativa de gel, a eficiência dos dois peróxidos foi avaliada através da redução do índice de fluidez das amostras foi comparada. Os dados de MFI obtidos (Tabela 11 e Figura 16) mostram que o DHBP causa uma redução mais efetiva do índice de fluidez do PEAD.

Ramos (2006), em estudo de formação de ligações cruzadas de LLDPE com os peróxidos DHBP e di(terc-butil- peróxi -isopropil) benzeno demonstrou que os peróxidos apesar de apresentarem taxas de decomposição iguais e produzirem as mesmas espécies ativas, comportaram-se diferentemente em termos de eficiência como modificadores da estrutura e das propriedades do LLDPE. Esse resultado demonstra que a escolha de um peróxido para uma dada aplicação não pode ser efetuada somente com base de dados da sua velocidade de decomposição a uma dada temperatura (RAMOS, 2006).

4.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

A avaliação das propriedades térmicas dos polímeros submetidos às reações com peróxidos orgânicos geralmente é efetuada para se obter informações da estabilidade térmica e do grau de cristalinidade dos materiais produzidos.

De uma forma geral, a introdução de ligações cruzadas causa o decréscimo da temperatura de fusão e do grau de cristalinidade dos polímeros. Há dados, entretanto, mostrando que em concentrações baixas de peróxido não houve modificação significativa das propriedades térmicas e outros mostrando o aumento do grau de cristalinidade e da temperatura de fusão com o aumento da concentração de peróxido.

Estudo das propriedades térmicas de PEAD reagido com 0,3 phr de 1,3-bis (t-butil-peróxi-isopropil-benzeno) em extrusora demonstrou que houve um aumento das temperaturas de fusão e de cristalização do polímero com a reação com o peróxido (KIM, K. J., KIM, B. K., 1993).

Redução das temperaturas de fusão, de cristalização, do calor latente de fusão e do grau de cristalinidade foi observada em estudo de reticulação de PEAD com concentrações (0 - 3 %) de di(terc-butil) peróxido de dicumila. Esse resultado foi explicado em termos do aumento da densidade de ligações cruzadas que introduzem defeitos, impedindo a dobra das cadeias macromoleculares e diminuindo o tamanho dos cristais lamelares (KHONAKDAR et al., 2003).

Efeito similar foi observado em estudo de formação de ligações cruzadas do PEAD com concentrações de 0,05 e 0,25 %p/p de DCP. A redução da temperatura de fusão do polímero foi explicada considerando a restrição da mobilidade das cadeias poliméricas em virtude da formação de ligações cruzadas, atrapalhando o processo de reorganização e formação de dobras de cadeias do polímero, resultando na formação de cristais mais imperfeitos (GU; YU; WU, 2014).

Estudo de reações de PELBD com DHBP mostraram que a temperatura de fusão do polímero e o grau de cristalinidade diminuíram com o aumento da concentração de peróxido. Esse resultado foi atribuído a um aumento de irregularidades da cadeia causadas pela reação com o peróxido (RAMOS, 2006).

Através da calorimetria diferencial de varredura (DSC), as temperaturas de fusão (T_m) de cristalização (T_c) e o calor latente de fusão (ΔH_m) foram obtidos. O grau de cristalinidade (X_c) das amostras foram calculados através da, anteriormente citada, Equação 4. As propriedades térmicas do PEAD e dos produtos de reação do polímero com os peróxidos DCP e DBHP são apresentadas na Tabela 13, as curvas de DSC são apresentadas no Anexo A.

Tabela 13 - Propriedades térmicas das amostras

AMOSTRA	T_m INÍCIO (°C)	T_m MÁX. (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PEAD 100%	122,25	131,28	119,59	148,30	50,61
PEAD + 0,01%p/p DCP	121,21	131,58	119,25	182,80	62,39
PEAD + 0,02% p/p DCP	120,56	131,49	119,10	171,30	58,46
PEAD + 0,035% p/p DCP	120,60	131,31	119,50	197,50	67,41
PEAD + 0,05% p/p DCP	120,68	131,03	119,16	183,60	62,66
PEAD + 0,07% p/p DCP	120,59	130,78	119,69	190,59	65,05
PEAD + 0,01% p/p DHBP	121,25	131,46	119,36	160,10	54,64
PEAD + 0,02% p/p DHBP	121,42	131,92	119,78	184,00	62,80
PEAD + 0,035% p/p DHBP	121,36	131,05	119,43	144,80	49,42
PEAD + 0,05% p/p DHBP	121,71	131,43	118,77	169,40	57,82
PEAD + 0,07% p/p DHBP	121,33	130,25	119,86	189,00	64,51

Fonte: O autor, 2015.

A análise dos resultados mostra que basicamente não há diferença significativa entre os valores de T_m com a variação do teor de peróxido e do tipo de peróxido. Estudos de reações do PEAD com concentrações mais elevadas de peróxido deverão ser efetuados de forma a obter dados mais conclusivos. Os resultados obtidos mostram também que a temperatura de cristalização do PEAD não foi alterada pelos tipos de peróxido utilizados e nem pelas concentrações utilizadas.

Os dados de calor latente de fusão e de grau de cristalinidade demonstram que a reação do PEAD com ambos os peróxidos conduziu a um aumento do grau de cristalinidade do polímero. Essas propriedades, entretanto, variaram de forma aleatória com os teores de ambos os peróxidos. O aumento do grau de cristalinidade indica que houve uma maior organização das cadeias. Como em baixas concentrações de peróxido não houve formação de ligações cruzadas, espera-se que os resultados do decréscimo de MFI sejam decorrentes do aumento da massa molecular em virtude de reações de extensão de cadeia, ou do alargamento da distribuição de massa molecular em virtude do aumento de frações de alta massa molecular. A formação de ramificações, inclusive de ramificações de cadeia longa também não é descartada uma vez que o PEAD estudado, na verdade, é um copolímero de etileno com 1-hexeno. Se a modificação estrutural causada, de certa forma, causar uma redução do teor de ramificações ou uma alteração da distribuição de ramificações, esse efeito pode explicar o aumento do grau de cristalinidade observado.

4.1.4 Análise Termogravimétrica

Os dados obtidos através de análise termogravimétrica (TGA) do PEAD e dos produtos de reação do PEAD com os peróxidos DCP e DHBP são apresentados na Tabela 14, enquanto as curvas obtidas estão no Anexo B.

Tabela 14 - Estabilidade térmica das reações

AMOSTRA	T_{onset} (°C)	$T_{máx}$ (°C)
PEAD 100%	445,17	470,48
PEAD + 0,01%p/p DCP	441,85	469,87
PEAD + 0,05%p/p DCP	455,83	478,25
PEAD + 0,07%p/p DCP	452,73	475,03
PEAD + 0,02%p/p DHBP	441,83	468,42
PEAD + 0,035%p/p DHBP	439,29	467,3

Fonte: O autor, 2015.

A análise termogravimétrica é geralmente efetuada para determinar variações de massa da amostra decorrentes de variações de temperatura. Sendo assim, é uma técnica bastante utilizada na área de pesquisa e desenvolvimento de polímeros para determinar a estabilidade térmica de polímeros, o teor de umidade dos materiais, o teor de componentes orgânicos e inorgânicos em materiais e resíduos de solvente. (HASHIM; RAHMAN; CHONG, 2006)**.**

Nos processos de reticulação do polietileno, a análise termogravimétrica é geralmente utilizada para verificar se houve aumento da estabilidade térmica em função da restrição da mobilidade das cadeias poliméricas devido à formação de ligações cruzadas.

A análise da Tabela 14 mostra que o aumento da concentração do peróxido de dicumila causa um aumento da temperatura a partir da qual se dá o início da perda de massa do polímero e da temperatura na qual a máxima velocidade de perda de massa ocorre. Há portanto, um aumento da estabilidade térmica do polímero devido provavelmente à restrição da mobilidade das cadeias. Nos produtos decorrentes da reação com o DHPB não se observou alteração significativa da estabilidade térmica do polímero.

4.1.5 Reometria Capilar

O estudo reológico do polietileno fundido através de reometria capilar serve para ajudar na escolha da técnica de processamento adequada, para correção de problemas associados ao processamento que causam variabilidade das dimensões do artefato produzido, baixa produtividade do processo de transformação, propriedades mecânicas indesejáveis, entre outras. A reologia efetuada em baixas frequências e com tensão ou deformação oscilatória pode ser utilizada para obtenção de informação de características associadas a estrutura dos polímeros, como médias de massa molecular, distribuição de massa molecular, presenças de ramificações, espectro de tempos de relaxação, entre outras.

De uma forma geral, os trabalhos publicados mostram que a viscosidade aparente a baixas taxas de cisalhamento, que é uma indicação do aumento da fração de alta massa molecular, aumenta com o aumento da concentração de peróxido. Esses resultados também apresentam concordância com os valores mais baixos de índice de fluidez obtidos com o aumento do teor de peróxido (SANCHES, 2002).

Há estudos que demonstram que o índice n da lei das potências obtido em geral, através da inclinação da parte linear da curva tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento, diminui com o aumento do teor de peróxido. Os resultados de Sanchez, mostram claramente que que o caráter pseudoplástico do polímero se tornou mais pronunciadas com o aumento da concentração de peróxido. Este resultado foi atribuído ao alargamento da distribuição de massa molecular e a introdução de ramificações longas no PEAD.

Os resultados obtidos por LEM de estudo de reticulação de PEAD e LDPE com DCP indicaram que o aumento da viscosidade e da elasticidade no estado fundido assim como o comportamento pseudoplástico se tornaram mais evidenciados com o aumento da concentração de peróxido de dicumila utilizada (LEM; HAN, 1982).

Outros estudos mostram que n aumenta com a concentração de peróxido. Kurian observou blendas de PEAD/LLDPE reagidas com DCP tendiam a apresentar comportamento Newtoniano com o aumento da concentração de peróxido. Esse resultado foi atribuído a menor possibilidade de orientação dessas moléculas em direção ao fluxo devido à restrição de mobilidade (KURIAN; GEORGE; FRANCIS, 1992).

O comportamento pseudoplástico do PEAD puro e das amostras reagidas com o peróxido de dicumila (DCP) obtidas nesse trabalho, pode ser observado na Tabela 15.

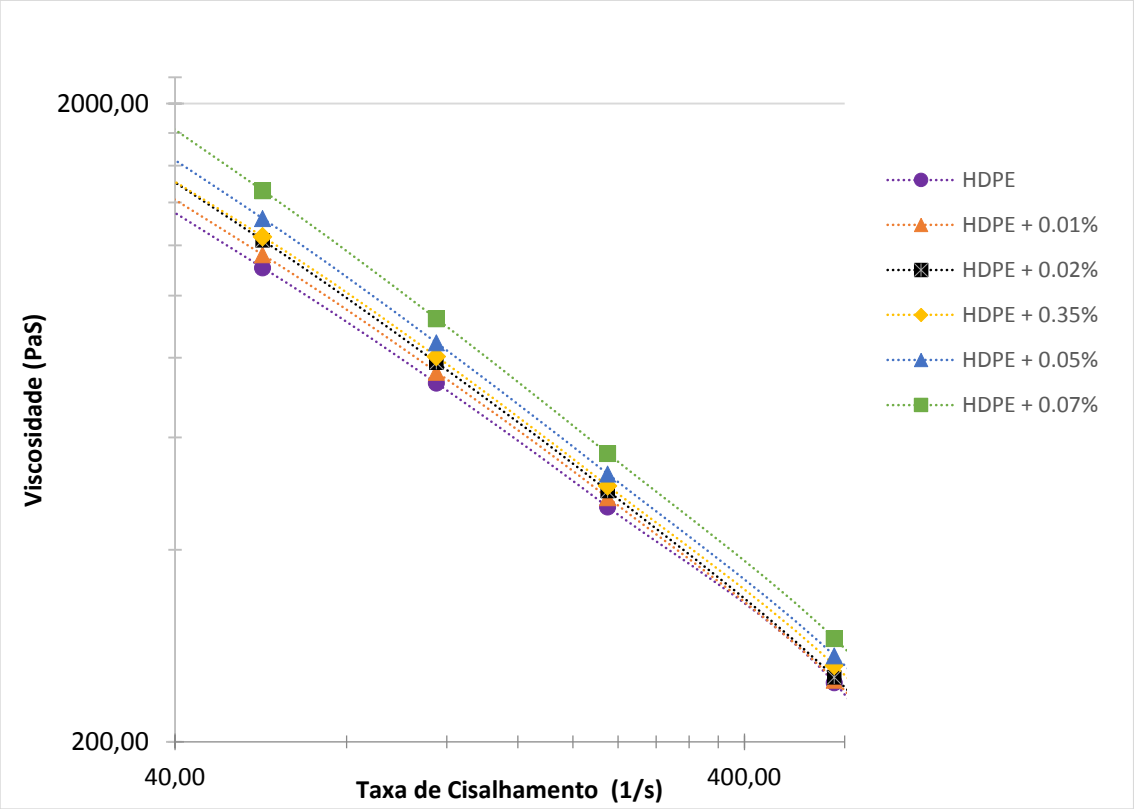
Tabela 15 – Valores de Índice da Lei das Potências, n das amostras PEAD/DCP

Amostra	Índice da Lei das Potências n
PEAD Puro	0,42
PEAD + 0,01 %p/p DCP	0,41
PEAD + 0,02 %p/p DCP	0,39
PEAD + 0,035 %p/p DCP	0,40
PEAD + 0,05 %p/p DCP	0,37
PEAD + 0,07 %p/p DCP	0,35

Fonte: O autor, 2015.

Assim como nos estudos de Sanches (2002), houve uma redução do índice da lei das potências com o aumento do teor de peróxido de dicumila, o que indica o aumento do caráter pseudoplástico. Como citado anteriormente, o aumento da pseudoplasticidade está associado ao aumento da distribuição da massa molar. Esse comportamento corrobora com os dados de viscosidade obtidos e, que são apresentados na Figura 18 e na Tabela 16.

Figura 18 - Gráfico de Viscosidade x Taxa de Cisalhamento (Resultados para o PEAD puro e para amostras processadas com DCP)



Fonte: O autor, 2015.

Tabela 16 - Viscosidade do PEAD puro e para as amostras processadas com DCP

Taxa de Cisalhamento $\dot{\gamma}$ (1/s)	**Viscosidade η (Pa*s)**					
	PEAD Puro	PEAD + 0.01%p/p DCP	PEAD + 0.02%p/p DCP	PEAD + 0.35%p/p DCP	PEAD + 0.05%p/p DCP	PEAD + 0.07%p/p DCP
23,04	1783,43	1874,62	2037,33	2002,31	2217,49	2511,77
57,06	1105,76	1159,03	1220,85	1237,37	1321,26	1461,00
115,20	729,36	759,13	785,64	802,89	843,74	920,06
230,40	466,51	482,50	494,40	503,41	525,45	565,59
576,00	247,50	249,84	252,49	263,55	272,86	290,33

Fonte: O autor, 2015.

Os resultados da Tabela 16 e da Figura 22 mostra que a viscosidade do polietileno aumenta com a concentração do peróxido. Esse resultado pode ser atribuído às reações de extensão de cadeia, ao aumento da fração de alta massa molecular do polímero, a presença de ramificações longas e ao aumento da distribuição de massa molecular. Sendo assim, esses resultados estão de acordo com os obtidos através da determinação do índice de fluidez.

Os gráficos não possibilitaram a obtenção da viscosidade à taxa de cisalhamento zero. Geralmente as medidas feitas com reômetros capilares estão limitadas a taxas de cisalhamento médias e elevadas (acima de 10 s^{-1}). Para obter o patamar newtoniano da curva viscosidade *versus* taxa de cisalhamento é necessário o uso de outra técnica de medida reométrica (BRETTAS; D'ÁVILA, 2005).

O perfil obtido analisado na faixa de frequências mais baixas mostra, entretanto, que há uma tendência a um aumento da viscosidade à taxa de cisalhamento zero, que é relacionada à massa molecular ponderal média, M_w, que tende a aumentar com a concentração de peróxido como esperado. Os resultados obtidos indicam que há possibilidades dessas resinas modificadas apresentarem melhores propriedades para sopro como maior estabilidade de bolhas, menos inchamento na formação do parison, entre outras características.

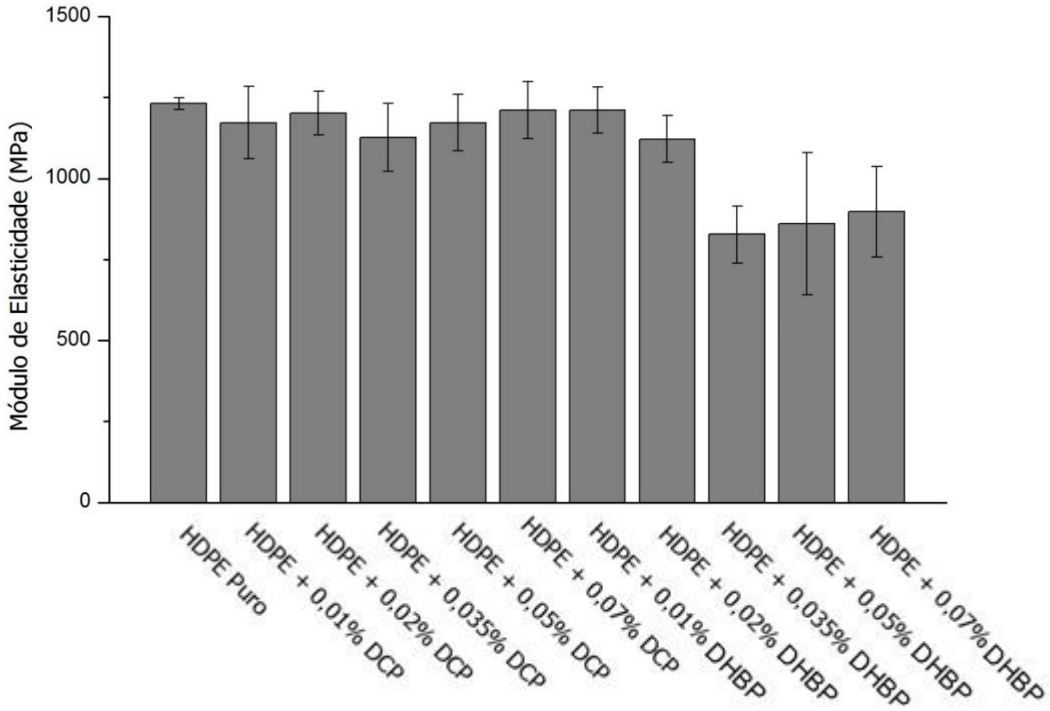
4.1.6 Ensaio de Tração

A determinação das propriedades mecânicas é extremamente importante, uma vez que definem o campo de aplicação dos materiais produzidos. De uma forma geral, a modificação química de polímeros através da introdução de ligações cruzadas é efetuada visando a

otimização das propriedades mecânicas, térmicas ou reológicas dos materiais. Nesse trabalho, as propriedades mecânicas foram determinadas visando avaliar o efeito da adição de diferentes teores de DCP e do DHBP nas propriedades em tração.

A Figura 19 apresenta a variação do módulo de Young, ou módulo de elasticidade, com o aumento da concentração de DCP e do DHBP.

Figura 19 - Módulo de Elasticidade do PEAD puro e das amostras processadas com peróxidos

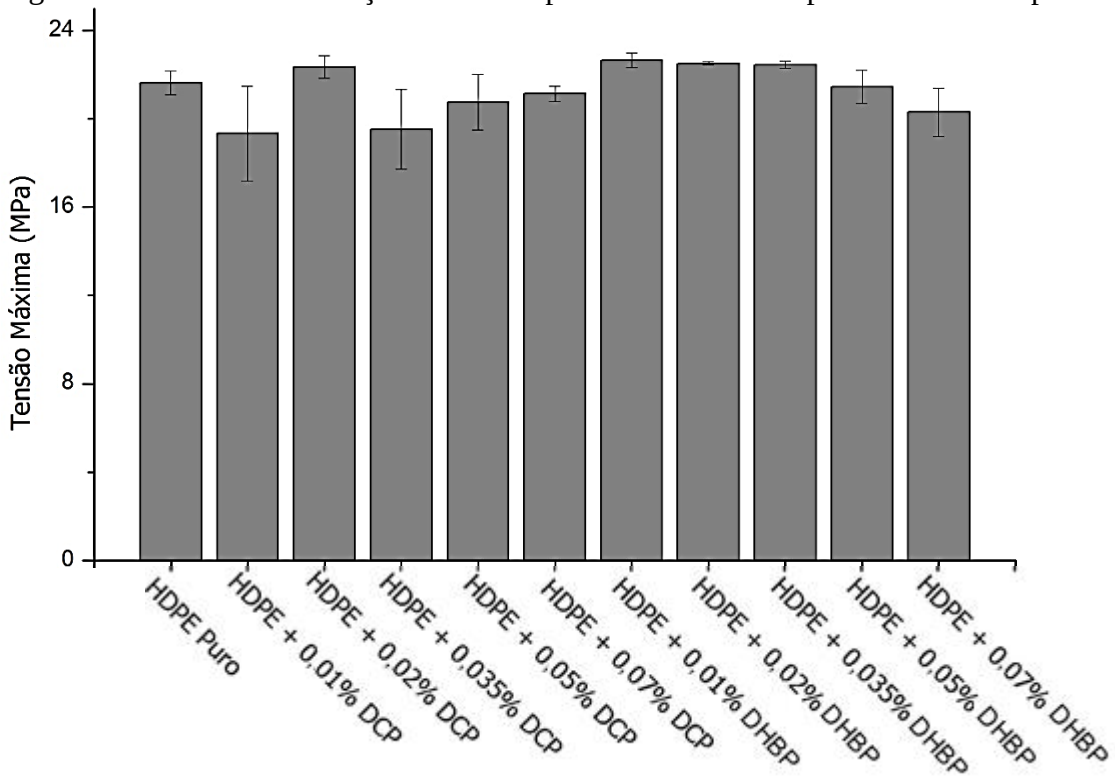


Fonte: O autor, 2015.

A Figura 19 mostra que não houve variação significativa do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de DCP. Esse resultado não era esperado, uma vez que os dados de análise térmica mostraram um aumento do grau de cristalinidade com o aumento da concentração de ambos os peróxidos. Da mesma forma, a redução do módulo de Young com a adição do DHBP não era esperada pelos mesmos motivos. A determinação do grau de cristalinidade das amostras, deverá posteriormente ser efetuada por outro método como por exemplo, difração de raios X de modo a dar maior suporte aos resultados obtidos.

A resistência à tração do PEAD com a adição de DCP não foi alterada de forma significativa (Figura 20). A adição de maiores concentrações de DHBP, entretanto, conduziram a uma perda de resistência do material.

Figura 20 - Resistência à tração do PEAD puro e das amostras processadas com peróxido



Fonte: O autor, 2015.

Harlin e Heino (1995), em estudo de processo de extrusão reativa de polietilenos com DHBP não obsevaram diferenças significativas nas médias de massa molecular e nem no valor da polidispersão obtida por cromatografia de exclusão por tamanho apesar de terem verificado diminuição do índice de fluidez dos polímeros e um aumento da viscosidade complexa. Os autores verificaram, entretanto, que as amostras tratadas com peróxido apresentaram uma fração de alta massa molecular mais pronunciada. Esse resultado mostra que há possibilidade de que a adição de baixas concentrações de DCP, uma vez que não alterou de forma significativa as propriedades mecânicas, possa contribuir para melhorar propriedades, tais como redução do inchamento de extrusado, aumento da estabilidade de bolha, resistência do fundido, melhorando o desempenho desse tipo de polietileno em processos de extrusão-sopro.

4.2 Efeito da concentração de silanos na reticulação das amostras de PEAD

Um dos principais métodos empregados industrialmente para reticulação de polietileno, envolve a graftização de silanos vinílicos, promovida por um peróxido adequado,

na cadeia principal do polímero. Esse método tem sido bastante estudado nos últimos anos em função das vantagens que apresenta, como: razão custo-benefício razoável; a não necessidade de equipamentos caros; e a possibilidade de obtenção de uma estrutura tridimensional com propriedades mecânicas relevantes, e obtenção de uma maior porcentagem de gel do que nos processos físicos de introdução de ligações cruzadas (PESSANHA, ROCHA, 2009; TAMBOLI, 2004). A segunda parte desse trabalho, teve como objetivo avaliar a influência do teor de silano na formação de ligações cruzadas e nas propriedades dos materiais produzidos.

Trabalho efetuado por Pessanha (2009) mostrou que utilizando uma concentração fixa e baixa de peróxido, a concentração de silano se torna a variável mais importante do processo de graftização de silanos na cadeia do polietileno de baixa densidade. Estudo publicado na literatura indica que em geral, as concentrações de DCP variam de 0 a 0,25% e as de VTMS variam de 0 a 0,2 % (CORMICK et al., 2000).

Nesse estudo, o procedimento adotado para a reticulação do PEAD através da graftização com o viniltrimetoxissilano (VTMS) envolveu a utilização de uma concentração baixa do peróxido de dicumila (0,01 %), devido ao fato deste peróxido promover uma menor queda do MFI do PEAD, em comparação com o DHBP. O processo foi efetuado em duas etapas, uma vez que a extrusora não suportou as altas pressões resultantes do processo em uma única etapa.

4.2.6 Resultados de teor de gel

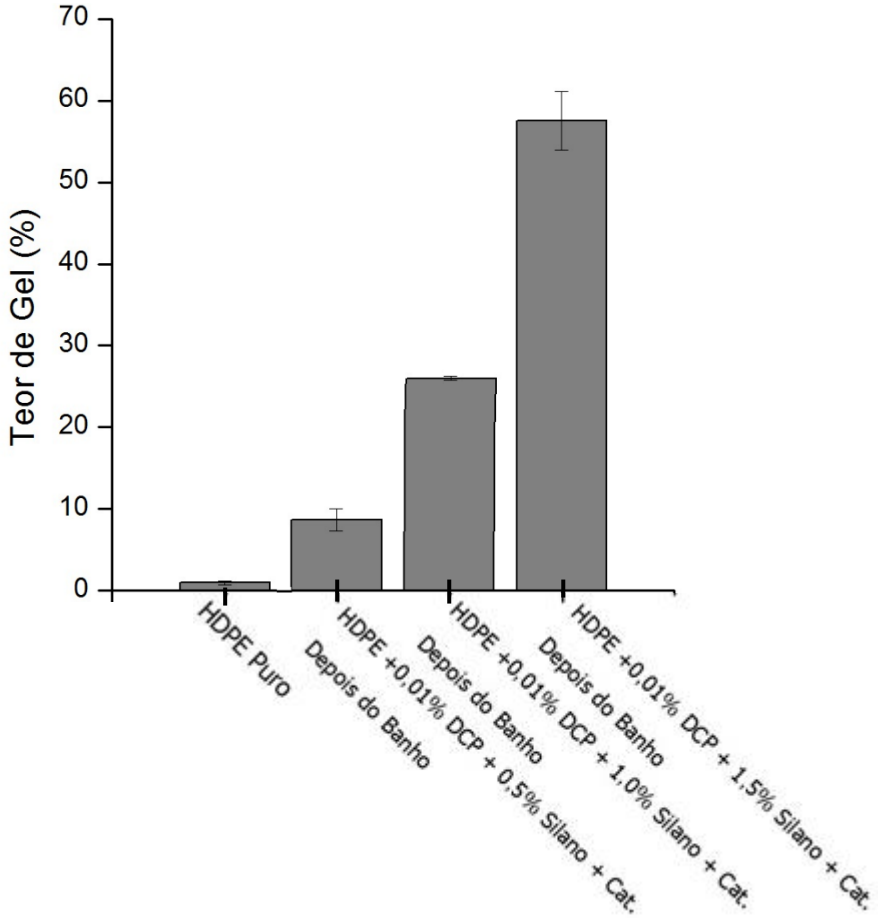
A Tabela 17 apresenta os teores de gel obtidos. Esses dados também podem ser visualizados na Figura 21.

Tabela 17 - Teor de Gel do PEAD Puro e das amostras processadas com silano, DCP e catalisador após imersão em água quente

Amostras	Teor de Gel (%)	Desvio Padrão
PEAD puro	0,98	0,25
PEAD + 0.01% de DCP + 0.5% Silano - Depois do Banho	8,69	1,35
PEAD + 0.01% de DCP + 1.0% Silano - Depois do Banho	29,23	0,43
PEAD + 0.01% de DCP + 1.5% Silano - Depois do Banho	57,54	3,62

Fonte: O autor, 2015.

Figura 21 - Teor de Gel do PEAD Puro e das amostras processadas com silano, DCP e catalisador após imersão em água quente



Fonte: O autor, 2015.

A inspeção da Tabela 17 e da Figura 21 mostra que há uma tendência a um aumento do teor de gel à medida que a concentração de silano aumenta. Este resultado está de acordo

com outros encontrados na literatura. Shah, Fuzail e Anwar (2004) em estudo de reticulação de LDPE, na presença de viniltrietóxissilano (VTES) promovida por peróxido de benzoíla (DBO) verificaram que à medida que a concentração de silano aumentava, o teor de gel também aumentava (SHAH; FUZAIL; ANWAR, 2004).

Outros trabalhos indicam que maiores rendimentos de silano graftizado na cadeia de polietileno, assim como valores mais altos de torque são obtidos com o aumento da concentração de silano, utilizando baixas concentrações de peróxido ou com o aumento da concentração de peróxido, utilizando baixas concentrações de silano. Os dados indicam também que com base nas condições de processamento há sempre uma razão ótima de silano e peróxido que conduza a uma melhor eficiência na grafitização (MORSHEDIAN; HOSEINPOU, 2009.).

A introdução de ligações cruzadas no polietileno, através da graftização de silanos vinílicos na cadeia polimérica e condensação posterior dos grupos silanóis produzidos através de reações de hidrólise com água ou traços de umidade é um método que apresenta vantagens significativas, como: limitação de reações de degradação da poliolefina causada por peróxidos orgânicos, custo mais baixo em comparação aos processos que utilizam radiação, entre outras (CORMICK et al., 2000).

4.2.7 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

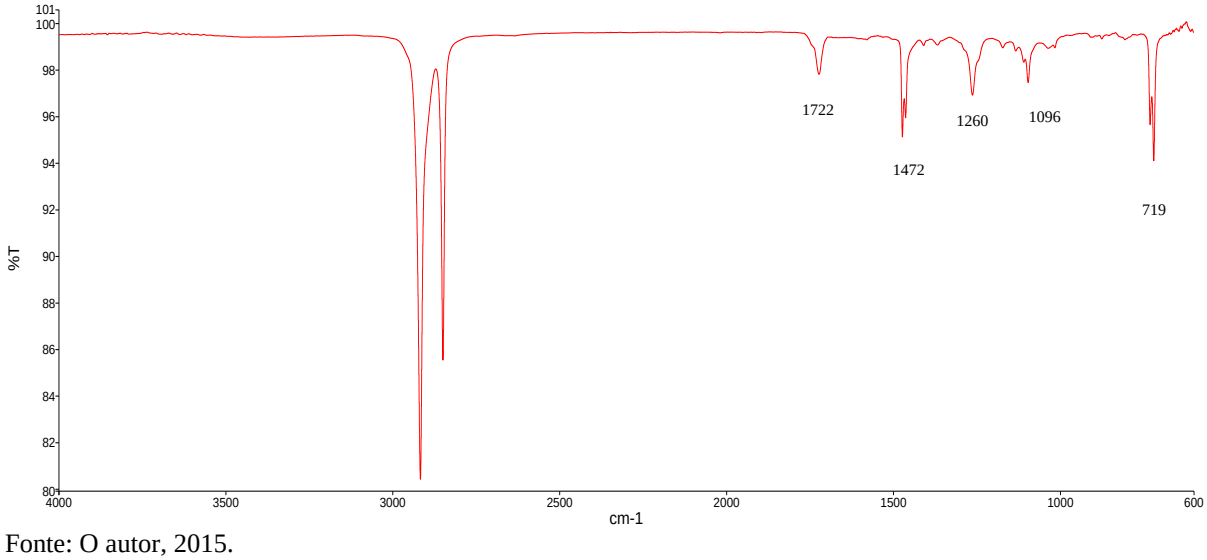
O método mais utilizado para verificar se a graftização do silano na cadeia polimérica realmente ocorreu é a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Essa técnica é inclusive utilizada também para quantificar a concentração de silano incorporado.

O surgimento de um pico claro e bem definido em 1092 cm^{-1}, característico da forte absorção do grupo $Si\text{-}O\text{-}CH_3$ é uma indicação clara que a reação de graftização do silano na cadeia polimérica ocorreu (CORMICK et al., 2000; SHIEN, CHUANG, LIU, 2001). As bandas de absorção em 773 e 816 cm^{-1} são atribuídas à ligação Si-CH e a que surge em 1254 cm^{-1} é atribuída à ligação Si-CH2 (PESSANHA, 2009; AHMED, 2009). As bandas de absorção em 3691 cm^{-1} e 3549 (3431) cm^{-1}, correspondentes `a absorção do grupo Si-OH livre e ligados através de ligações do tipo hidrogênio e a banda que aparece em 1030 cm^{-1},

característico da ligação Si-O-Si podem ser utilizadas para acompanhar a reação de formação de ligações cruzadas. Essa banda, entretanto, aparece como um ombro da banda de absorção mais forte em 1092 cm^{-1}. Assim, o pico largo correspondente a absorção do grupo Si-O-CH3 pode influenciar na absorção do grupo Si-O-Si (HJERTBERG, PALMLOF, SULTAN, 1991). Segundo outros autores, a banda de absorção correspondente à ligação Si-O-Si aparece em 1100 cm^{-1} (PESSANHA, 2009) e em 1192 cm^{-1} (AHMED, 2009). De qualquer forma, em geral, os espectros de absorção na região do infravermelho têm sido mais utilizados para evidenciar a graftização do silano vinílico. Nesse trabalho, espectros na região do infravermelho das amostras de PEAD reagidas com VTMS foram obtidos visando evidenciar a formação de grafts na cadeia polimérica.

A título de ilustração, a Figuras 22 apresenta o espectro para o PEAD reagido com teor de 0,01%p/p de DCP, 0,05%p/p de catalisador 1,5%p/p de VTMS (após o banho), as curvas obtidas podem ser encontradas no Anexo C.

Figura 22 - PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p Catalisador + 1,5%p/p VTMS (Pós banho)



Fonte: O autor, 2015.

A Figura 22 mostra a presença de pico em torno de 1097 cm^{-1} o que indica a formação de grafts através da ligação Si-O-CH3, e formação de ligações cruzadas através da ligação Si-O-Si. O aumento detectado do teor de gel concorda com esse resultado. Notou-se também uma banda por volta de 1260 cm^{-1}, sendo associada ao grupamento funcional Si-CH2. Foi observada também a presença da banda em torno de 1722 cm^{-1}, Morshedian et al. (2009), ao observarem a presença dessa banda, a associaram à formação da carbonila C=O. E por último,

os picos em torno de 2848, 2916, e 719 cm^{-1} correspondentes ao polietileno também foram identificados. A presença das bandas associadas à grafitização e à formação de ligações cruzadas se tornaram mais proeminentes com o aumento da concentração de VTMS, sendo mais evidente para a amostra com 1,5%p/p de silano. Os espectros obtidos estão dispostos no Anexo C.

4.2.8 Análise termomecânica-dinâmica

A análise termomecânica-dinâmica tem sido utilizada para determinar as propriedades térmicas dos polímeros reticulados através de graftização com silanos (KUAN et al. 2005).

Os resultados de análises de DMA de cabos curados e não curados obtidos por Ghosh-Dastidar () demonstraram que valor assintótico do módulo de armazenamento (E') em temperaturas elevadas foi também obtido para as amostras não reticuladas. Esse resultado foi atribuído à formação de ligações cruzadas decorrentes da absorção de umidade que teria ocorrido nas amostras antes e após a extrusão. Os autores comentaram também a possibilidade de formação de ligações cruzadas adicionais durante a realização do ensaio devido à exposição das amostras a temperaturas mais elevadas. As amostras com maior concentração de silano graftizado e maior densidade de formação de ligações cruzadas apresentaram maior E'. Os valores de densidade de ligações cruzadas, obtidos a partir da teoria da elasticidade, mostraram um aumento desses valores com o aumento do teor de silano graftizado. A partir de um teor de graftização, acima de 1,15%, não houve posterior aumento da densidade de ligações cruzadas. Esse resultado foi atribuído a perda de cadeias graftizadas devido à formação de ligações cruzadas intra-cadeia.

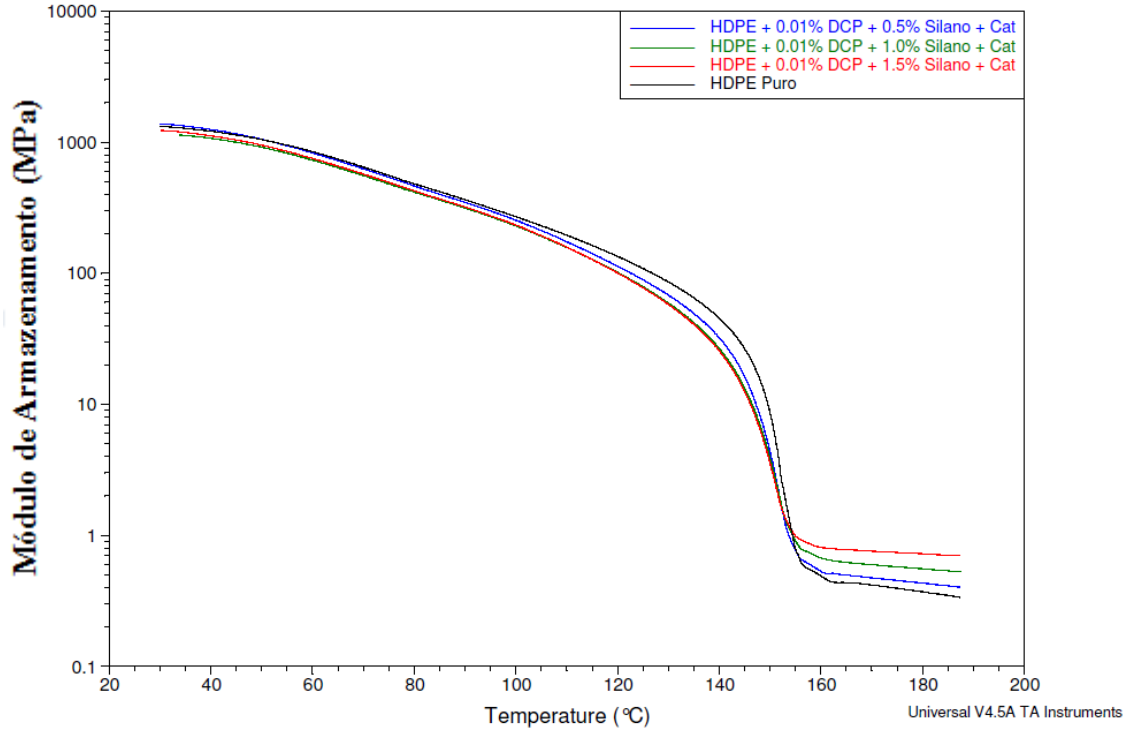
Teymouri (2014) comparando as análises de DMA de amostra de PEAD e de PEAD formulado com antioxidante observou uma súbita queda do E' em torno de 117°C para ambas as amostras. Essa queda foi atribuída à temperatura de fusão, T_m. Abaixo da T_m não houve diferença significativa entre o E' da amostra ramificada e o G` correspondente ao PEAD puro. Diferenças pequenas em E', entretanto, foram observadas à temperatura ambiente. Abaixo da temperatura ambiente, o E' da amostra com antioxidante foi levemente maior do que a do PEAD puro, e esse resultado foi atribuído a maior cristalinidade dessa amostra. Acima da temperatura ambiente, E' da amostra de PEAD apresentou valores maiores que o da outra

amostra, mostrando que na ausência de antioxidantes, os macroradicais se propagaram levando à formação de cadeias longas e a um aumento do E' (TEYMOURI et al., 2014).

A análise das curvas de DMA obtidas nesse trabalho mostraram que o perfil da curva (diminuição de E' com o aumento da temperatura) não foi alterado com a introdução de ligações cruzadas, porém a partir de aproximadamente 100°C as amostras processadas com o VTMS apresentam uma queda levemente mais acentuada do E' quando comparadas ao PEAD puro, tendo as amostras com 1,0 e 1,5%p/p de silano praticamente os mesmos valores e a amostra com 0,5%p/p de VTMS apresentando valores intermediários à amostra sem mistura e às amostras com maiores concentrações de silano. Este comportamento pode estar associado a uma diminuição do grau de cristalinidade das amostras reagidas com o VTMS. Testes de DSC devem ser realizados para a análise desta hipótese.

Uma queda pronunciada de E' foi observada em torno de 140°C devido à fusão do polímero. As amostras reticuladas apresentaram valores de E' em temperaturas elevadas superiores às do polímero puro e o decréscimo do módulo foi observado com o decréscimo da concentração de silano e da reticulação. A Figura 23 apresenta as curvas do módulo de armazenamento em função da temperatura das amostras.

Figura 23 - Curvas do Módulo de Armazenamento X Temperaturas para as amostras processadas com silano, DCP e catalisador após imersão em água quente



Fonte: O autor, 2015.

A densidade de reticulação (v) das amostras, bem como a massa molecular entre cadeias reticuladas (M_c) são apresentados na Tabela 18. Os valores de do módulo de armazenamento foram obtidos na região do "platô borrachoso" à temperatura de 180°C.

Tabela 18 - Densidade de reticulação e massa molecular entre cadeias para o PEAD puro e para os produtos reagidos com DCP, VTMS e catalisador após imersão em água quente

Teor de VTMS (%p/p)	**E' (Mpa) @ 80°C**	v (mol/l)	**Mc (g/mol)**
0,5	0,4331	0,038	22506,5
1	0,5565	0,049	17534,6
1,5	0,7241	0,064	13468,7

Fonte: O autor, 2015.

Uma boa correlação é observada entre os dados de teor de gel e os valores de v e Mc, como pode ser observado na Tabela 18. À medida que o teor de gel aumenta a densidade de reticulação também aumenta e os valores M_c mostram uma diminuição. Esses resultados concordam com os resultados de FTIR.

4.2.9 Ensaios de tração

As propriedades mecânicas em tração foram determinadas visando avaliar o efeito da reticulação e da concentração de silano nas propriedades obtidas. É importante enfatizar que o grau de graftização do silano na cadeia não foi determinado.

Dastidar ressalta a importância da utilização de novas metodologias para quantificar a concentração de silano enxertado. Apesar desse fato, em artigo publicado, discute o efeito desse método de reticulação nas propriedades mecânicas obtidas.

A orientação molecular causada por esse processo de reticulação parece ter um efeito significativo nas propriedades em tração dos materiais reticulados, levando a valores mais altos de tensão de escoamento e a valores mais baixos de alongamento na ruptura. De forma geral, amostras com menor grau de reticulação apresentam maior cristalinidade e melhor estabilidade dimensional do que aquelas com maior densidade de ligações cruzadas e menor cristalinidade.

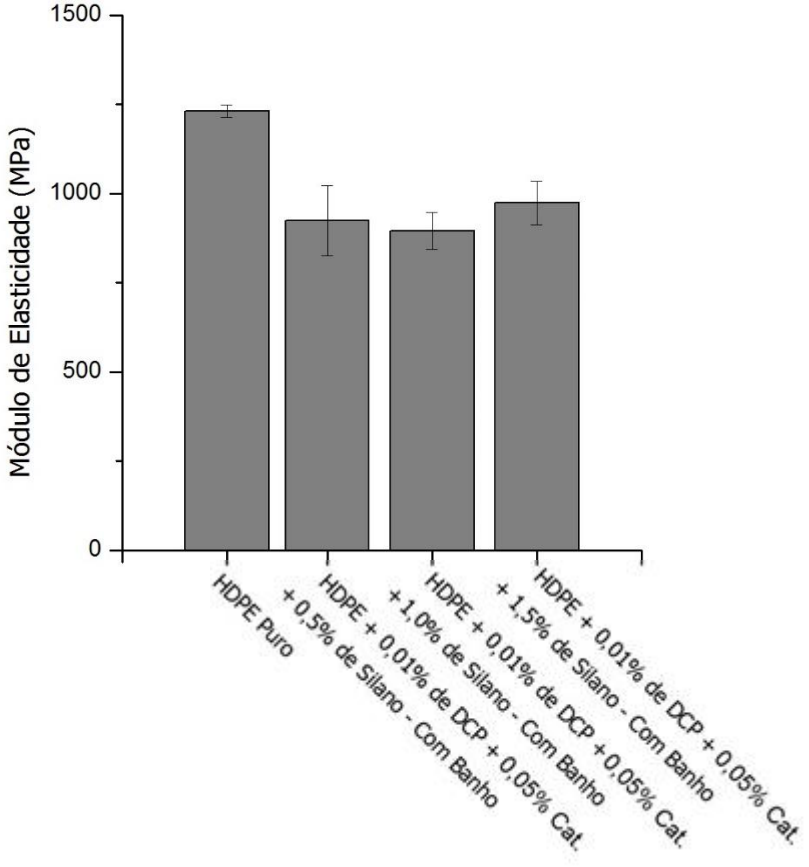
A Tabela 19 apresenta os valores obtidos do Módulo de Young e da resistência à tração. Esses resultados são melhor visualizados nas Figuras 24 e 25.

Tabela 19 - Módulos de Young e resistência à tração das amostras

Experimentos	Módulo de Elasticidade (MPa)	Desvio	Tensão Máxima (MPa)	Desvio
PEAD Puro	1231,2	17,7	21,6	0,5
PEAD + 0.01% DCP + 0.5% Silano C/Banho	924,5	98,2	19,7	1,7
PEAD + 0.01% DCP + 1.0% Silano C/Banho	895,2	52,8	21,8	0,4
PEAD + 0.01% DCP + 1.5% Silano C/Banho	974,1	61,1	21,3	1,0

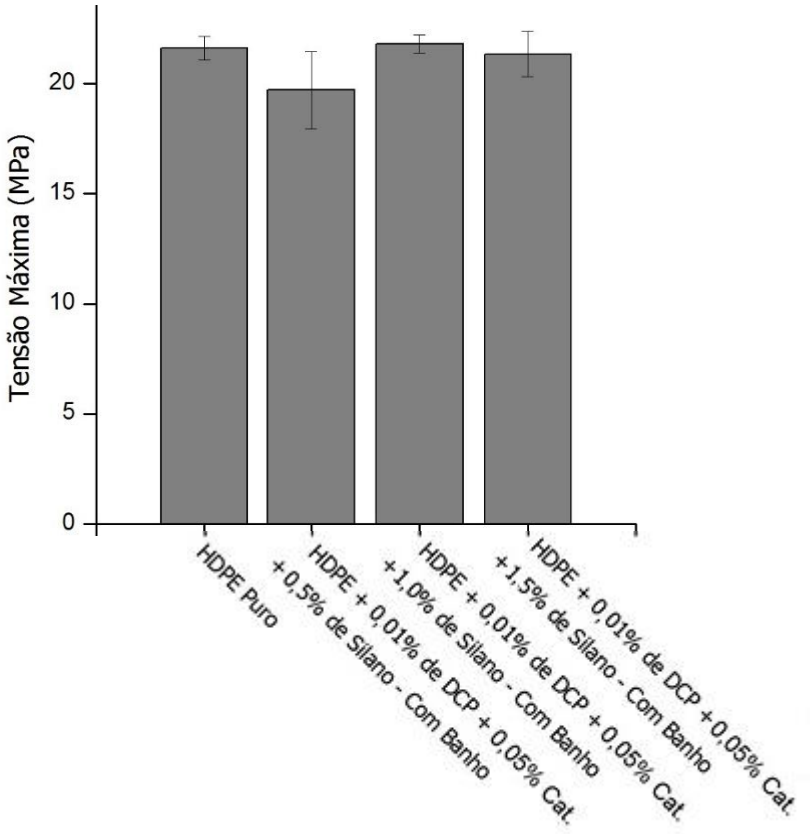
Fonte: O autor, 2015.

Figura 24 - Módulo de Young do PEAD puro e das amostras processadas com DCP, VTMS e catalisador pós imersão em água quente



Fonte: O autor, 2015.

Figura 25 - Tensão Máxima do PEAD puro e das amostras processadas com DCP, VTMS e catalisador pós imersão em água quente



Fonte: O autor, 2015.

Os resultados mostram que o processo de reticulação causou um sensível decréscimo do módulo de elasticidade do PEAD e que os valores de módulo obtidos decorrentes do aumento da concentração de silano e do aumento do teor de gel foram similares. Esses resultados deverão ser analisados. Os desvios-padrão obtidos nas medidas do módulo sugerem que estas análises deverão ser repetidas, ou outros métodos de determinação dos módulos deverão ser utilizados.

Os valores de resistência à tração do PEAD não variaram com o processo de reticulação e nem com o aumento do teor de gel e concentração de silano. Este resultado está de acordo com os de estudo publicado na literatura que demonstrou que a densidade de ligações cruzadas não exerceu efeito significativo na resistência à tração dos polímeros reticulados.

Segundo os autores, estudos anteriores demonstraram que a ligação carbono-carbono entre as cadeias de polímero é responsável pelo aumento da resistência à tração e que o efeito causado pelas ligações siloxano são secundários. (DASDITAR et al., s.d.). Tamboli (2004)

considera que o processo de formação de ligações cruzadas em polietileno causa um decréscimo na cristalinidade e um aumento da massa molecular do polímero. Esse aumento da massa molecular causa melhoria na resistência ao impacto, na resistência ao fissuramento por intempéries e influencia de forma significativa a densidade e a resistência à tração.

A princípio os resultados obtidos nesse trabalho, indicam que uma possível razão para obtenção de valores de módulo mais baixo seja que a fase cristalina tenha sido alterada no processo de reticulação, em virtude, por exemplo de defeitos introduzidos. A análise de DSC é muito importante para determinação do grau de cristalinidade dessas amostras. Problemas com o equipamento não possibilitaram a obtenção desses dados até o momento.

Outros resultados publicados na literatura apontam para a obtenção de melhores propriedades em tração com o processo de reticulação. Oliveira (2008) obteve maiores valores de módulo e de resistência à tração para o PEAD (PEAD GM 7040 G – Ipiranga) em consequência do processo de reticulação com 3 a 4% de silano. Este resultado foi atribuído às ligações cruzadas presentes na fase amorfa que restringem a mobilidade e o desnovelamento das cadeias reduzindo a deformação dos materiais reticulados. Resultados similares foram obtidos por Sirisinha e Sungnanee (2014), cuja análise das propriedades térmicas demonstrou que a fase cristalina praticamente não foi alterada durante o processo de reticulação. Sendo assim, as melhores propriedades mecânicas foram ocasionadas pela restrição à mobilidade devido às ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas (SIRISINHA; SUNGNANEE, 2014).

Devido ao alto desvio padrão relacionado aos resultados de tensão de ruptura bem como nos de alongamento na ruptura, esses dados não serão aqui apresentados. Novos testes deverão ser realizados para a obtenção dessas respostas.

4.2.10 Ensaios de Desgaste

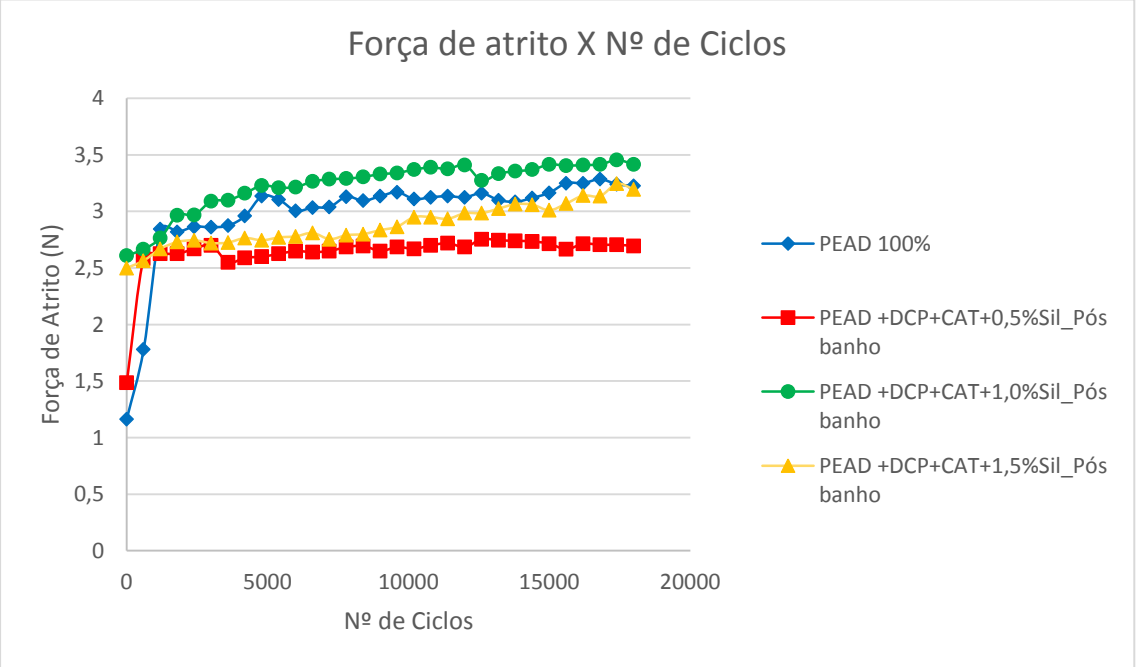
Em geral, o desgaste nos materiais poliméricos ocorre como um resultado da forte interação entre adesão, abrasão, fadiga, cisalhamento, interação térmica e termo-oxidativa, corrosão, cavitação e assim por diante. O fenômeno do desgaste em polímeros é tão complexo que um modelo com detalhes finos é difícil de ser estabelecido. Na prática, um único mecanismo básico é sempre acompanhado pela ocorrência de outros tipos de desgaste (XIE et al., 2003).

Xie et al. (2003) em estudo sobre compósito de PEUAPM reticulados com organosiloxano mostram que a perda de massa dos compostos de PEUAPM diminui com o teor de organosiloxano a cerca de 0,5 phr. No entanto, com o aumento adicional do teor de organosiloxano, a perda de massa do compósito de PEUAPM aumenta notavelmente. Em outras palavras, a resistência ao desgaste máximo do composto pôde ser obtida a cerca de 0,5 phr organosiloxano. Esse resultado foi atribuído ao fato de que a reticulação excessiva da matriz no compósito de PEUAPM destrói a adesão interfacial.

Em geral, o coeficiente de atrito de um polímero está ligado à dureza, ao limite de escoamento e ao alongamento na ruptura do material e o desgaste, por sua vez, está ligado ao coeficiente de atrito, à distância de deslizamento e à carga normal aplicada ao sistema (XIE et al., 2003). O desgaste causado por adesão com alguma contribuição de abrasiva foi submetido à investigação.

A Figura 26 apresenta a relação entre a força de atrito e o número de ciclos de deslizamento obtida para as amostras do PEAD puro e para as amostras de PEAD reagidas com VTMS.

Figura 26 - Relação entre força de atrito e ciclos de deslizamento para as amostras processadas com VTMS



Fonte: O autor, 2015.

Analisando a Figura 26, é possível observar que um aumento da força de atrito ocorre para todas as amostras, sendo mais acentuado para as amostras de PEAD puro e com 0,5%p/p de VTMS, na região inicial (até aproximadamente 4000 ciclos) do gráfico, tendendo à

estabilidade após essa área. Este fato pode ser atribuído à ocorrência de desgaste que ocorre devido ao deslizamento do pino sobre as irregularidades macroscópicas da superfície da amostra, posteriormente pode ocorrer um "amassamento" dessa região e à produção de resíduos é menor (CUSTÓDIO et al., 2000). Não há variação significativa da força de atrito entre as amostras após poucos ciclos de deslizamento.

A avaliação da perda de massa foi realizada e a Tabela 20 apresenta os resultados.

Tabela 20 - Perda de massa das amostras processadas com VTMS e do PEAD puro após teste de desgaste

AMOSTRA	Mi (g)	Mf (g)	% Perda de Massa
PEAD 100%	3,166	3,14	0,82
PEAD+DCP+CAT+0,5%p/p VTMS (PÓS BANHO)	3,021	3,021	0
PEAD+DCP+CAT+1%p/p VTMS (PÓS BANHO)	3,315	3,315	0
PEAD+DCP+CAT+1,5%p/p VTMS (PÓS BANHO)	3,443	3,443	0

Legenda: Mi = Massa inicial e; Mf = Massa Final
Fonte: O autor, 2015.

A Tabela 20 mostra que a amostra de PEAD puro sofre uma perda de massa de 0,82% e as demais amostras não apresentaram diferença de massa entre o início e fim do teste. Este fato indica que houve um aumento da resistência ao desgaste do PEAD quando reagido com VTMS. Apesar de não apresentar variação de massa, resíduos foram detectados visualmente nas amostras processadas com VTMS após os testes, cabe lembrar que os corpos de prova foram pesados em balança de alta precisão (variação de 0,001 g). Portanto, novos testes de medição de desgaste deverão ser realizados através de outro método, como o de pino sobre disco. Assim, a avaliação do efeito do teor de VTMS na resistência ao desgaste poderá ser realizada de forma mais efetiva além de poder ser avaliada a deformação perfilométrica, que indica a variação de superfície ocasionada tanto pelo desgaste quanto pela deformação da superfície da amostra.

CONCLUSÕES

(i) O índice de fluidez decresceu rapidamente com o aumento do teor de ambos os peróxidos nas amostras, tendendo a zero em maiores concentrações, isso indica um aumento da viscosidade do polímero devido ao aumento de massa molecular ou a formação de ligações cruzadas.

(ii) Apesar de causarem um aumento da viscosidade do material, as concentrações para ambos os peróxidos não foram suficientes para promover formação significativa de gel.

(iii) O DHBP demonstrou ser mais efetivo na modificação da estrutura do PEAD, ao promover maior aumento da viscosidade que o DCP.

(iv) Basicamente não há diferença significativa entre os valores de temperatura de fusão com variação do teor e do tipo de peróxido. Mas uma leve tendência de redução da T_m para os produtos de reação do PEAD com concentração de 0,07%p/p para ambos os peróxidos foi observada.

(v) A temperatura de cristalização não foi alterada pelos tipos de peróxidos utilizados nem pelas concentrações utilizadas.

(vi) Houve um aumento no calor latente de fusão e do grau de cristalinidade das reações do PEAD com ambos os peróxidos. Porém esses resultados variaram de forma aleatória para a concentração de ambos os peróxidos.

(vii) O aumento da concentração do peróxido de dicumila causou um aumento da temperatura de início e na temperatura de máxima velocidade de perda de massa. Isso significa que houve um aumento da estabilidade térmica. O mesmo não ocorreu para as amostras processadas com DHBP, que não apresentou alterações significativas.

(viii) Houve um aumento da pseudoplasticidade e da viscosidade aparente com o aumento do teor de DCP nas amostras.

(ix) Não houve variação significativa do módulo de elasticidade com o aumento da concentração de DCP nas amostras. Já as amostras processadas com DHBP apresentou uma queda do módulo de elasticidade.

(x) A resistência à tração do PEAD com a adição de DCP não foi alterada de forma significativa. A adição de concentrações maiores de DHBP, entretanto, conduziram a uma perda de resistência do material.

(xi) Há uma tendência a um aumento do teor de gel à medida que a concentração de silano aumenta.

(xii) O ensaio de FTIR indicou a grafitização das amostras processadas com VTMS.

(xiii) Um maior valor de módulo de armazenamento foi obtido para as amostras reticuladas com VTMS em relação ao PEAD puro para temperaturas elevadas. O decréscimo do módulo foi observado com o decréscimo da concentração de silano e da reticulação.

(xiv) Houve um aumento na densidade de reticulação com o aumento da concentração de VTMS nas amostras, indicando uma boa correlação com os dados de teor de gel e FTIR.

(xv) O módulo de elasticidade apresentou um sensível decréscimo para as amostras reticuladas com VTMS em relação ao PEAD puro.

(xvi) Os valores de resistência à tração não variaram para as amostras de PEAD reagidas com VTMS.

(xvii) Todas as amostras apresentaram comportamento de leve aumento da força de atrito apresenta um leve após poucos ciclos de deslizamento, sendo esse efeito um pouco mais acentuado para o PEAD puro e para amostra com 0,5%p/p de VTMS, tendendo à uma estabilização para maior número de ciclos.

(xviii) Não houve variação significativa da força de atrito com o aumento do teor de silano após poucos ciclos de deslizamento.

(xiv) Amostras reticuladas com VTMS não apresentaram perda de massa após os testes de desgaste por deslizamento, ao contrário da amostra de PEAD puro, o que indica que houve um aumento da resistência ao desgaste.

SUGESTÕES

Com o intuito de facilitar a continuidade de pesquisas sobre o tópico estudado e possibilitar um melhor entendimento do comportamento e propriedades do PEAD HS5103 reticulado quando submetido a condições desejadas, sugerem-se;

(i) A utilização de métodos que possibilitem uma melhor homogeneização dos reagentes (peróxido e silano) com a matriz polimérica. O polímero deve ser utilizado na forma de pó. Os componentes devem ser misturados em um equipamento apropriado.

(ii) Um maior número de replicatas de experimentos deve ser efetuado para reduzir erros.

(iii) Para uma análise mais rigorosa da eficiência dos peróxidos no processo de reticulação do PEAD deve se testar concentrações mais elevadas assim como obter um número maior de dados.

(iv) Repetir os ensaios mecânicos, tanto para as amostras processadas com peróxido quanto para as reagidas com silano, com um maior número de replicatas almejando assegurar a obtenção de dados mais confiáveis.

(v) Utilizar técnica de medida como a reometria de placas paralelas para obter o patamar newtoniano da curva de viscosidade x taxa de cisalhamento.

(vi) Realizar testes de DSC para as amostras reticuladas com VTMS.

(vii) Realizar a análise morfológica da superfície das amostras reticuladas com silano.

(viii) Realização do teste de desgaste por deslizamento e resistência abrasão através de métodos normalizados como o ensaio de pino sobre disco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHINTYA, K. S.; et al. Degradation of silane- and peroxide-cross-linked polyethylene and ethylene propylene rubber. **Polymer Degradation Stability**, v. 36, p. 281-289, 1992.

ALVARES, Dellyo R. S.; SILVA , Jaime C.; TATIZAWA, Noemi; COUTTO, Odyr do; HAAG, Roberto Barcala. **Desenvolvimento de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular para Processamento Convencional**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jan/Mar, 1995.

ANDERSSON, L. H. U.; GUSTAFSSON, B.; HJERTBERG, T. Crosslinking of bimodal polyethylene**. Polymer**, v. 45, p. 2577-2585, 2004.

ANDREOPOULOS, A.G.; KAMPOURIS, E.M. Mechanical properties of crosslinked polyethylene**. Journal of Applied Polymer Science**, v. 31, n. 44, p. 1061-1068, 1986.

AKZO NOBEL, Product Data Sheet – Initiators. Disponível em: http://www.brenntagspecialties.com/en/downloads/Products/Composites/Akzo_Nobel/Perkadox_BC_FF_TDS.pdf. Acesso em agosto de 2013.

BARLOW, A. The chemistry of polyethylene insulation**. IEEE Electrical Insulation Magazine,** v. 7, n. 1, p. 8-9, 1991.

BICC**.** Ltd and Maillefer S A. **Manufacture of Extruded Products.** US Patent, v. 4, p. 117, 1995.

Braskem S. A., Folha de Dados: Polietileno de Alta Densidade HS5103. 2ª Revisão. Março, 2013.

Braskem S. A., Literatura Técnica: Resistência Química do Polietileno. Junho, 2010.

Braskem S. A., Propriedades Gerais (2008). Disponível em: http://www.braskem.com.br/site.aspx/Consultar-Produtos. Acesso em de agosto de 2013.

BREMNER, T.; RUDIN, A. Peroxide modification of linear low-density polyethylene: a comparision of dialkyl peroxides. **J. Appl. Polym. Sci**., v. 49, p. 785-798, 1993.

BRETAS, Rosário E. S.; D'ÁVILA, Marcos A. - **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2ªEd., São Carlos. Editora UFUSCAR, (2005).

CANEVAROLO JR, S. V. - **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros,** Artliber Editora Ltda., (2002).

CELINA, M.; GEORGE, G.A. Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, p. 297-312, 1995.

CHODÁK, I. Properties of crosslinked polyolefin-based materials. **Progr. Polym. Sci.,** v. 20(6), p. 1165-1199, 1995.

CLARK, D. C.; BAKER, W. E.; WHITNEY, R. A. Peroxide-initiated comonomer grafting of styrene and maleic anhydride onto polyethylene: Effect of polyethylene microstructure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 96-107, 2001.

CORMICK, J. A. M.; ROVER, J. R.; HWANG, R.; KHAN, S. A. Tailored rheology of a metallocene polyolefin through silane grafting and subsequente silane crosslinking. **J. Polym. Sci.**, Part B: Polymer Physicas, v. 38, p. 2468-2479, 2000.

COUTINHO, F. M. B., MELLO, I. L., SANTA MARIA, L. C., Polietileno: Principais tipos propriedades e aplicações, **Polímeros: Ciência e Tecnologia,** v. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

DASTIDAR, A. G.; SEGUPTA, S.; FLORY, A.; COGEN, J. M. Dow Chemical, **International wire cable symposium**, p. 138-145, Proceeding of 57th IWCS.

DAY BRASIL, Boletins Técnicos - 2002. Disponível em: http://www.daybrasil.com.br/Site2010/Produtos/Familia.aspx. Acesso em agosto de 2013.

FERREIRA, Flavio Cid Muniz. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado,** 2007, 137 f. Dissertação (Mestrado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.

FINA TECHNOLOGY, INC. GUENTHER, Gerhard K.; NAIRN, Lea Ann; CLARK, Curt D.; HICKS, Ben W.; THARAPPEL, Ronald A.; COFFY, Tim J. Method of producing polyethylene resins for use in blow molding**.** US nº 6.433.103 B1**,** 31 jan. 2001. 13 ago. 2002.

GAHR, Karl-Heinz Zum. **Microestruutre and wear of materials.** Tribology series, v10. Amsterdam: Elsevier, 1987. p.560

GUSTAFSSON, B.; BOSTRÖM, J. O.; DAMMERT, R. C. Stabilization of peroxide crosslinked polyethylene. **D. Ang. Makrom. Chem**., 261/262, 93-99, 1998.

HAAG, R.B.; SILVA,J.C.; CHACON,P.A.; SILVA,G.M. **Polietileno de alta densidade com altíssimo peso molecular (PEAD-AAPM): desenvolvimento de processo de obtenção, propriedades e aplicações**. In: 8º Congr. Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT). Anais. Campinas, p.382-384. (1988)

HALIN, A.; HEINO, E. Comparison of rheological properties of crosslinked and thermalmechanically degraded HDPE. **J. Polym. Sci**., Part B: Polymer Physics, v. 33, p. 479-486, 1995.

HASHIM, S.; RAHMAN, W. A.; CHONG, T. S. **Design and Process for Producing silane-Crosslinked Polyolefin Compound.** In: NO. VOT PENYELIDIKAN. 71815, Malaysia, 2006.

HJERTBERG, T.; PALMÖLF, M.; SULTAN, B. A. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 42, p. 1185, 1991.

HUANG, H.; LU, H. H.; LIU, N. C. Influence of grafting formulations and extrusion conditions on properties of silane-grafted polypropylenes. **Journal of Appled Polymer Science**, v. 78, p. 1233-1238, ago. 2000.

ISLABÃO, Genizia Islabão de. **Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar (PEUAPM) com Polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) para Rotomoldagem.** 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

JIAO, C.; WANG, Z.; LIANG, X., et al. Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene**. Polymer Test**, v. 24, n. 1, p. 71-80, 2005.

KAMPOURIS, E. M.; ANDREOPOULOS, A. G. The effect of the fel content of crosslinked polyethylene on its physical properties. **Eur. Polym. J.**, v. 25, n. 3, p. 321-324, 1989.

KIM, K. J.; KIM, B K. Crosslinking of HDPE during reactive extrusion: rheology, thermal, and mechanical properties. J**. Appl. Polym. Sci.**, v. 48, p. 981-986, 1993.

KIM, K. J.; OK, Y. S.; KIM, B. K. Crosslinking of polyethylene with peroxide and multifunctional monomers during extrusion. **Eur. Polym. J.**, v. 28, n. 12, p. 1487-1491, 1992.

KIM, Y. C.; YANG, K. S. Effect of peroxide modification on melt fracture of linear low density polyethylene during extrusion**. Polym. J.**, v. 31, n. 7, p. 579, 1999.

KHONAKDAR, H.A.; MORSHEDIAN, J.; WAGENKNECHT, U. et al. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. **Polymer**, v. 44, p. 4301-4309, 2003.

KOUNTOU, E., NIAOINAKIS, M.- Thermo-mecanical properties of LLPDE/SiO2 nanocomposites, **Polymer** v. 47, p. 1267-1280, 2006.

KRUPA, I.; LUYT, A. S. Mechanical properties of uncrosslinked and crosslinked linear lowdensity polyethylene/wax blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 81, p. 973-980, 2001.

KURIAN, P.; GEORGE, K. E. FRANCIS, D. J. Effect of controlled crosslinking on the mechanical and rheological properties oh HDPE/LLDPE blends. **Eur. Polym. J**., v. 28, n. 1, p. 113-116, 1992.

LAGE, Rodrigo de Oliveira. **Processamento e caracterização do polietileno reticulado por silano.** 2007. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LANCHTERMACHER, M. G.; RUDIN, A. Reactive processing of LLDPEs with peroxides in counter-rotating nonintermeshing twin-screw extruder. IV. Effects of molecular structure of LLDPEs. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 59, p. 1213-1221.

LEE, D. W. Improving moulded parts by crosslinking with ionizing radiation**. Kunstoffe German Plastics**, v.83, n. 2, p. 21-23, 1993.

LEM, K.; HAN, C. D. Rheological properties of poliethylenes modified with dicumyl peroxide. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 27, p. 1367-1383, 1982.

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, p. 4537-4542, 2000.

LEWIS, Gladius. (2001). **Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene**. Elsevier Science Ltd.

MANO, E. B., MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda; 2001.

MARTINS, G. A. S. - **Informações sobre Manuseio e Estocagem de Polietilenos e Polipropilenos**, Boletim Técnico nº14 – OPP Petroquímica S.A. – Agosto (1999).

MORSHEDIAN, J.; HOUSEINPOU, P. M. Polyethylene crosslinking by two step silane method: a review. **Iranian Polym. Journal**, v. 18 (2), p. 103-1028, 2009.

NORMA ASTM D 638: Standard test method for tensile properties of plastics. Jan. 1992.

NORMA ASTM D 2765: Standard test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics. Ago. 2001.

NORMA ASTM D1238: Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer. Jan. 2001.

OLIVEIRA, Geovanio Lima. **Otimização de processamento e propriedades mecânicas de polietileno reticulado por silano**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PASCOALI, Suzy. **Introdução ao Desgaste.** 2004, 26 f. Artigo de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis.

PASQUIMICO. Disponível em: http://pasquimico.blogspot.com.br/2012/06/polemica-dos-saquinhos-plasticos-parte.html. Acesso em janeiro de 2015.

PESSANHA, A. B. **Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas fixas**. 2009. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais. IPRJ-UERJ, Nova Friburgo.

PESSANHA, A.B., ROCHA, M.C.G., SILVA, A.H.M.F.T, **"Silane grafting and mositure crosslinking of LLDPE by a reactive extrusion process: effect of processing conditions and reaction system",** Revista Polímeros, vol.21, nº.1, São Carlos, Feb 25, 2011.

POLIETILENO. Disponível em: http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/produtos_e_servicos/boletins/pdf_catalogos/UTEC.pdf. Acesso em 08 de novembro de 2010 struture modification of LLDPE by reactive extrusion. **Polymer Testing**, v. 23, p. 949-995, abr. 2004.

RAMOS, Valéria D., et al. **Modificação de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) utilizando silanos para uso em revestimento de dutos.** Relatório CNPQ. 2007.

RAMOS, Valéria D., et al. Study of different Peroxide Types on the Modification of LLDPE - Part I - Factorial Experimental Design and Thermal Properties. **Polymer Testing**, v. 25, p. 306-312, 2006.

RAMOS, Valéria D. et al. Study of low concentrations of dicumyl peroxide on the molecular structure modification of LLDPE by reactive extrusion. **Polymer Testing**, v.23, p. 949-955,2004.

RIBAS, P.R.F. et al. **Fatores que Afetam a Resistência ao Desgaste de Aços e Ferros Fundidos Utilizados em Componentes Mecânicos que Trabalham em Mineração.** São Paulo: anais 57^{O}.ABM, 2002. p.1810-1819.

ROCHA, M. C. G.; COUTINHO, F. M. B.; BALKE, S. T. Índice de fluidez, uma variável de controle dos processos de degradação controlada de polipropileno por extrusão reativa. **Polímeros**, v. 3, p. 33-39, 1994.

ROSÁRIO, Salmo Cordeiro. **Estudo do Efeito da Radiação Ionizante por Feixe de Elétrons sobre o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Virgem e Reciclado Industrial.** 2006, 62 f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP, São Paulo.

SANCHES, P. R. **Avaliação das propriedades do polietileno de alta densidade produzido com catalizados Ziegle-Natta submetido à extrusão reativa com peróxidos orgânicos.** 2002, 92 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. UFRGS, Porto Alegre.

SANTOS, Ana Cecília Correia dos. **Avaliação das Propriedades e Aplicações do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM).** 2011, 34 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

SEN, A. K.; MUKHERJEE, B.; BHATTACHARYYA, A. S. **Polym. Degrad. Stab**. De, P. P. & Bhowminck, A. K., v. 39, p. 281, 1992.

SHAH, G. B.; FUZAIL, M.; ANWAR, J. Aspects of the crosslinking of polyethylene with vinyl silane. **J. Appl. Sci.**, p. 3796-3803, 2004.

SHIEH, Yeong-Targn; LIU, Chi-Ming. Silane grafting reations of LDPE, HDPE, and LLDPE**. Journal Appl. Polymer Sci.**, v. 74, p. 3404-3411, 1999.

SHIEH, Yeong-Targn; CHUANG, Hui Chun; LIU, Chi-Ming. Water Crossliking Reactions of Silane Grafted Polyolefin Blends. **Journal of Appl. Sci**. v. 81, p. 1799-1807, 2001.

SIRISINHA, K; SUNGNANEE, B. Silane crosslinking of high density polyethylene catalyzed by tin and a mmine catalyst. **J. Chem. Eng. Chem Res.**, v. 1 (6), p. 365-372, 2014.

SUWANDA, D.; BALKE, S. T. The reactive moodification of polyethylene. I: The effect of low initiator concentrations on molecular properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 33, n. 24, p. 1585-1590, 1993.

SUZUKI, Katia Cellise. **Investigação do uso de polietileno de ultra alto peso molecular como matriz em compósitos reforçados com fibras de vidro.** 2009, 35 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre.

TAMBOLI, S. M.; MHASKE, S.T.; KALE, D. D. Crosslinked polyethylene. **Indian Journal of Chemical Tecnology**, v. 11, p. 853-864, 2004.

TANG, Y.; TZOGANAKIS, C.; HAMIELEC, A. E.; VLACHOPOULOS, J. Peroxide crosslinking during reactive extrusion. **Adv. Polym. Technol**., v. 9, p. 217-226, 1989.

WILFONG, D. L.; KNIGHT, W. Crystallization mechanisms for LLDPE and its fractions. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 28, p. 861–870, 1990.

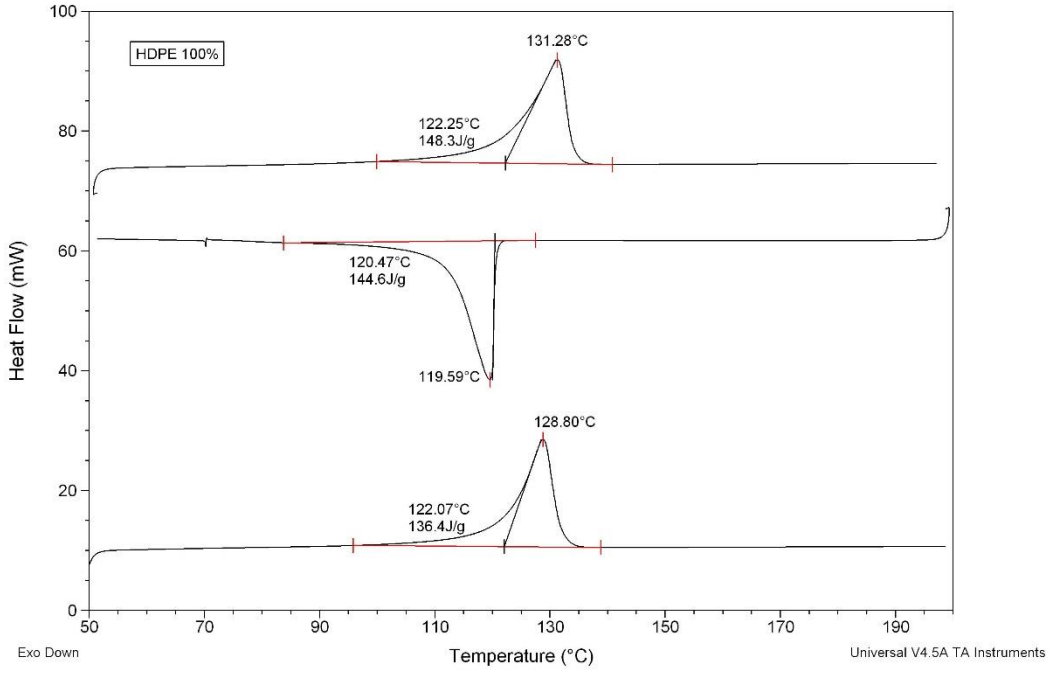
XIAMETER, Product Detail. Disponível em: https://www.xiameter.com/en/Products/Pages/ProductDetail.aspx?pid=04088398&lir=X7548. Acesso em agosto de 2013.

YAMAGUCHI, Y. **Tribology of plastic materials. Tribology Series 16**. Elsevier Science Publishers, 1990.

ZEFERINO, Rodrigo Machado. **Avaliação da Modificação de PEAD com VINILTRIMETOXISSILANO (VTMS) por extrusão reativa.** 2013, 69 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre.

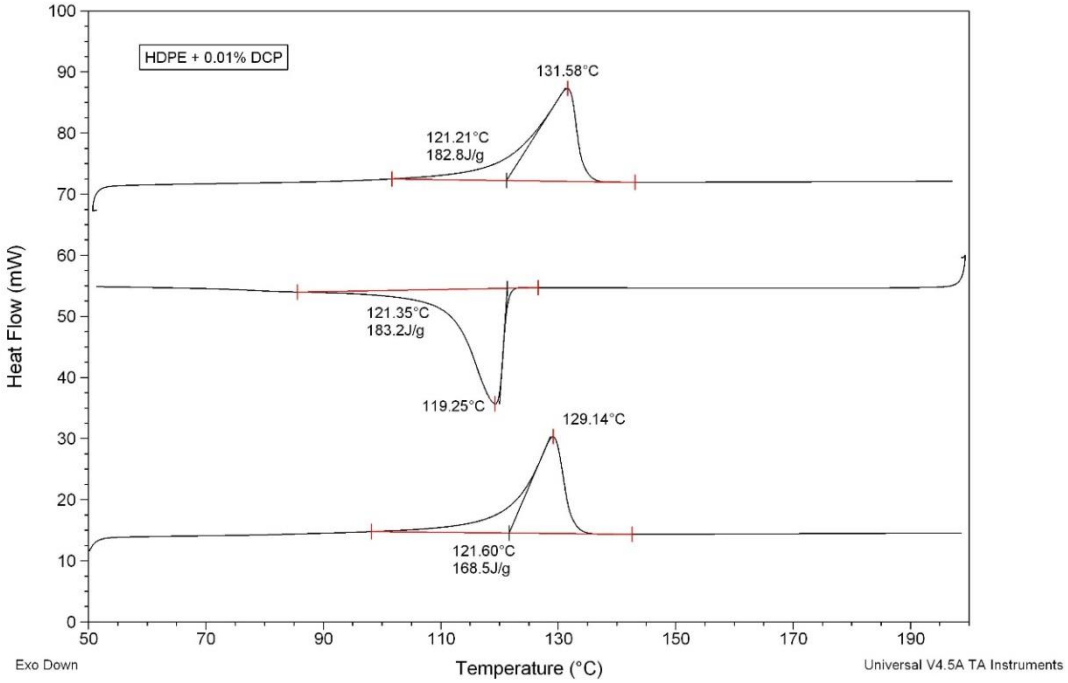
ANEXO A – Curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Figura 27 - DSC PEAD Puro



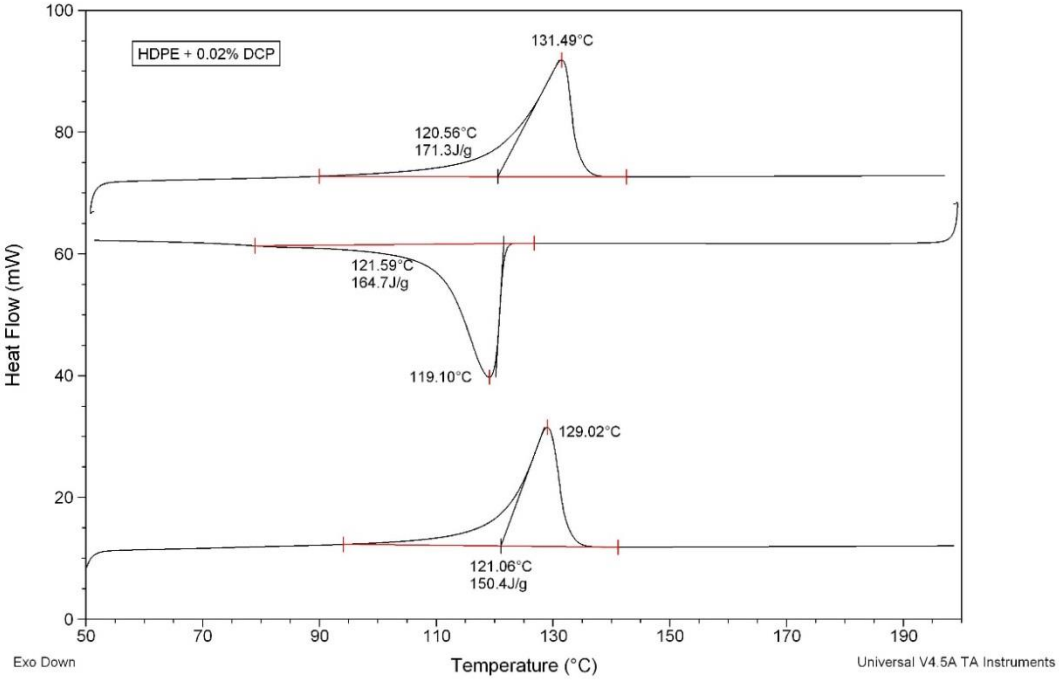
Fonte: O autor, 2015.

Figura 28 - DSC mistura PEAD + 0,01% p/p DCP



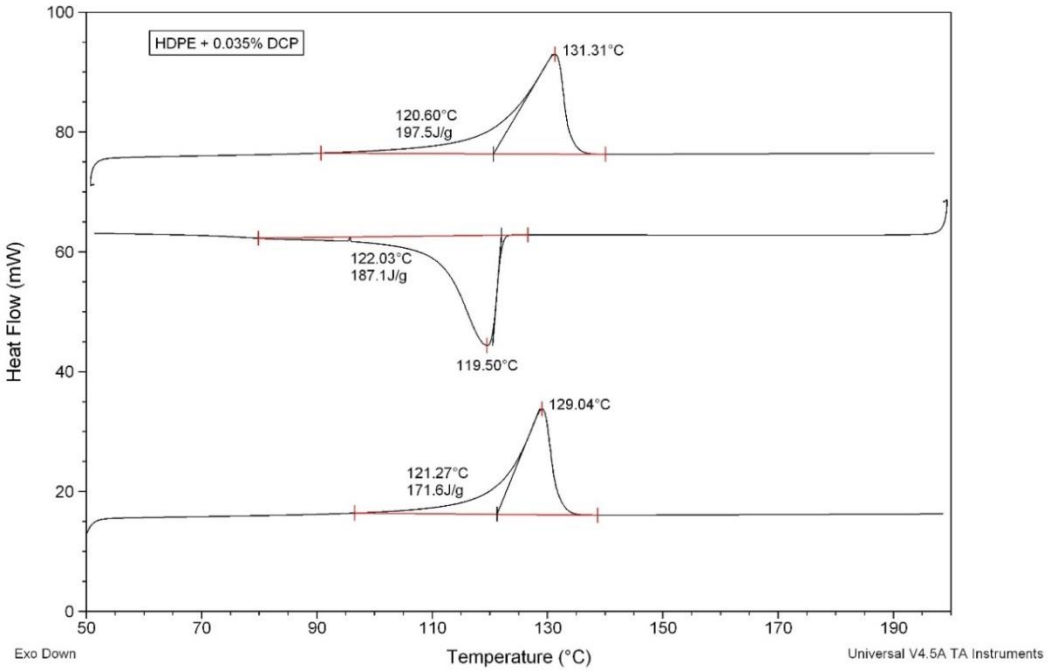
Fonte: O autor, 2015.

Figura 29 - DSC mistura PEAD + 0,02% p/p DCP



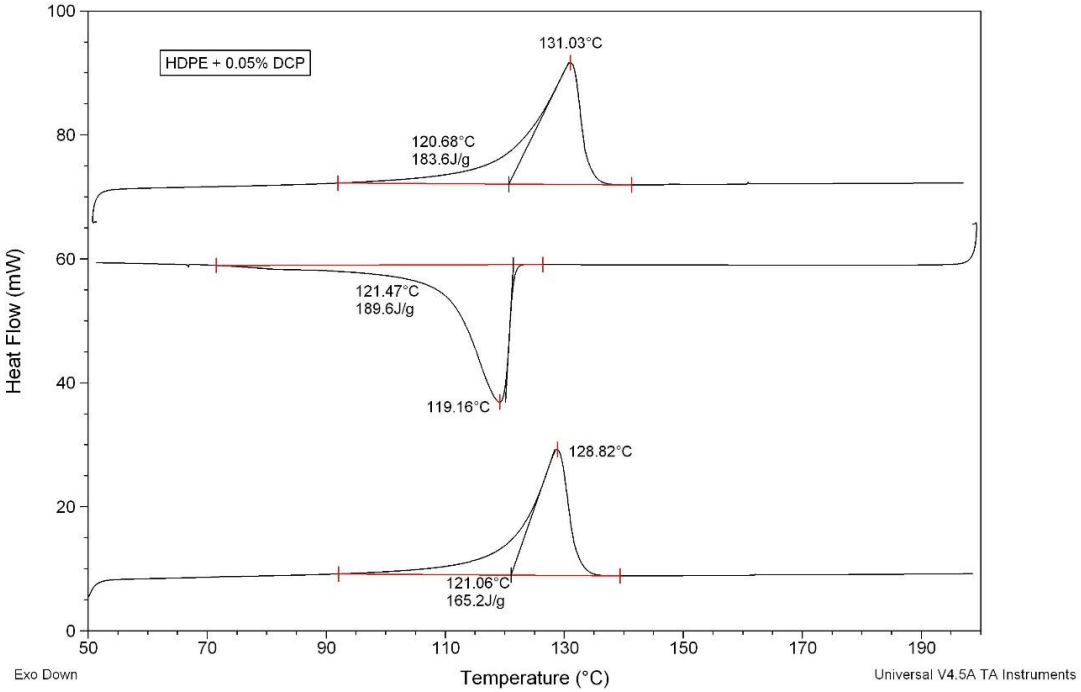
Fonte: O autor, 2015.

Figura 30 - DSC mistura PEAD + 0,035 % p/p DCP



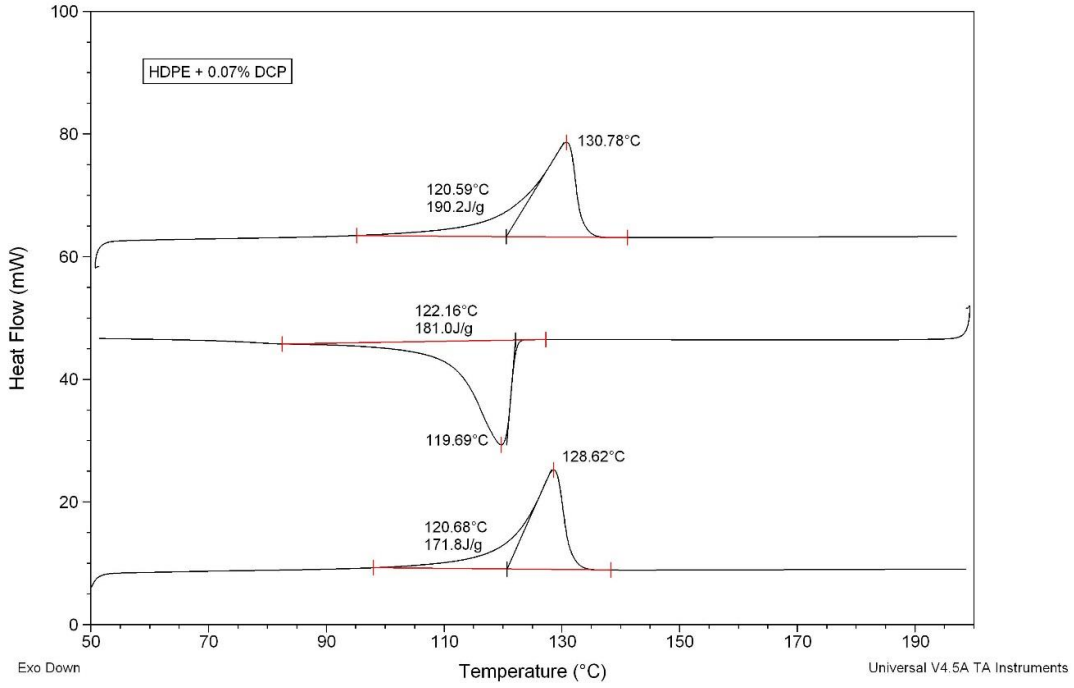
Fonte: O autor, 2015.

Figura 31 - DSC mistura PEAD + 0,05 % p/p DCP



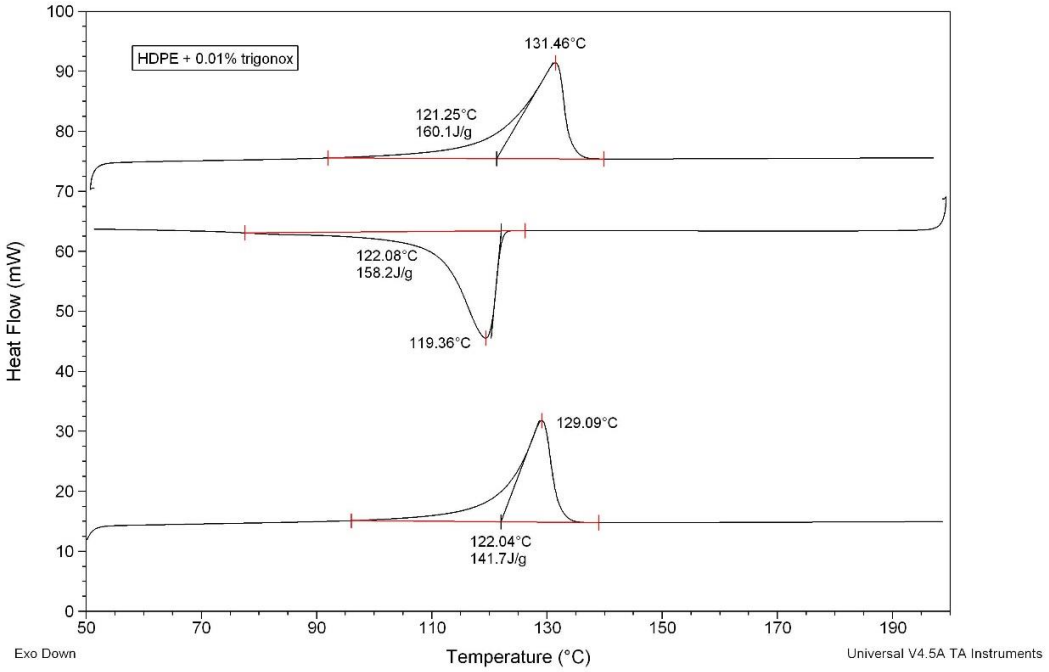
Fonte: O autor, 2015.

Figura 32 - DSC mistura PEAD + 0,07% p/p DCP



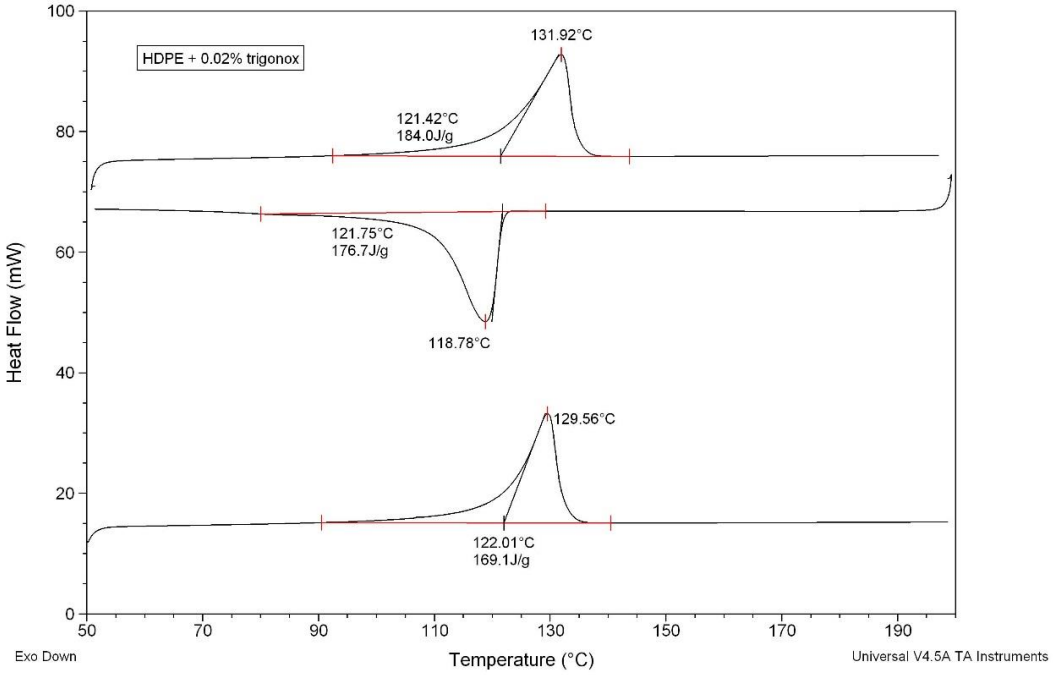
Fonte: O autor, 2015.

Figura 33 - DSC mistura PEAD + 0,01% p/p DHBP



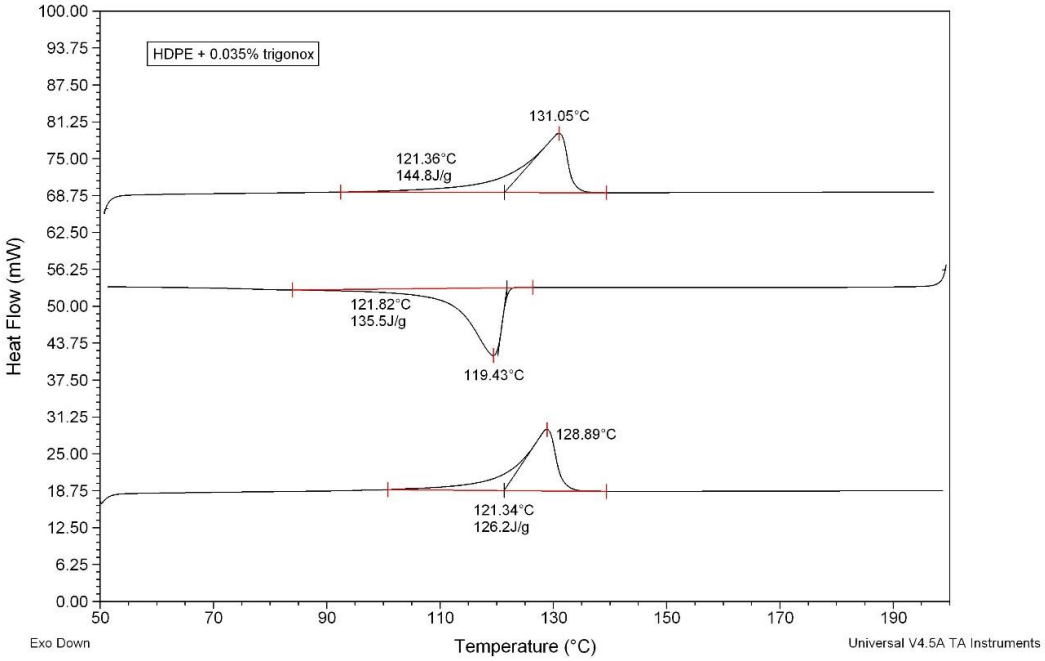
Fonte: O autor, 2015.

Figura 34 - DSC mistura PEAD + 0,02% p/p DHBP



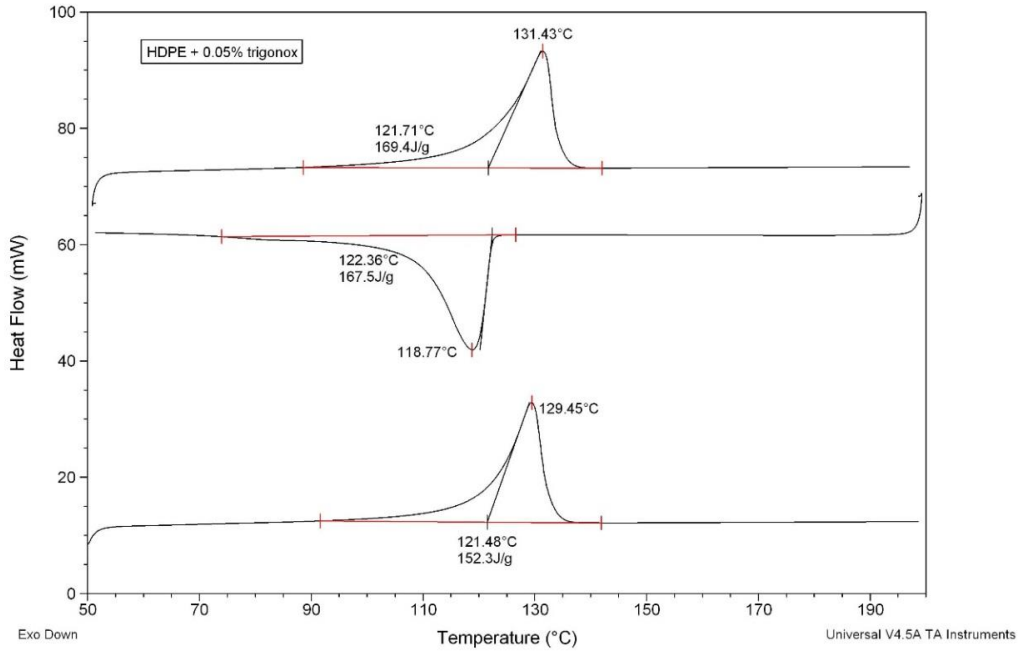
Fonte: O autor, 2015.

Figura 35 - DSC mistura PEAD + 0,035% p/p DHBP



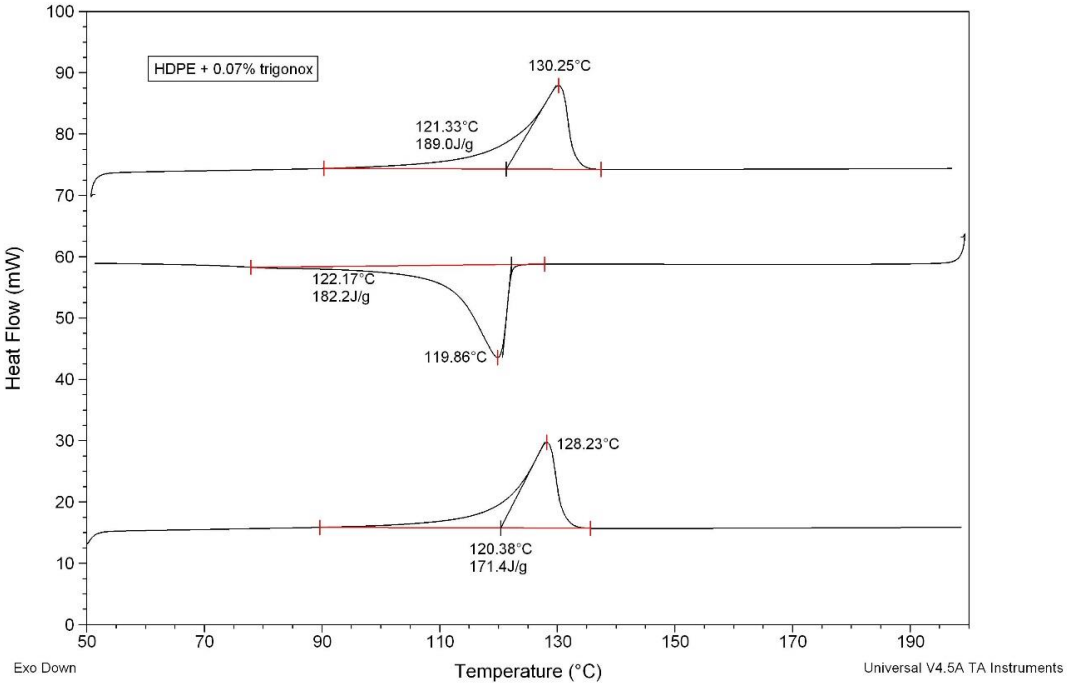
Fonte: O autor, 2015.

Figura 36 - DSC mistura PEAD + 0,05% p/p DHBP



Fonte: O autor, 2015.

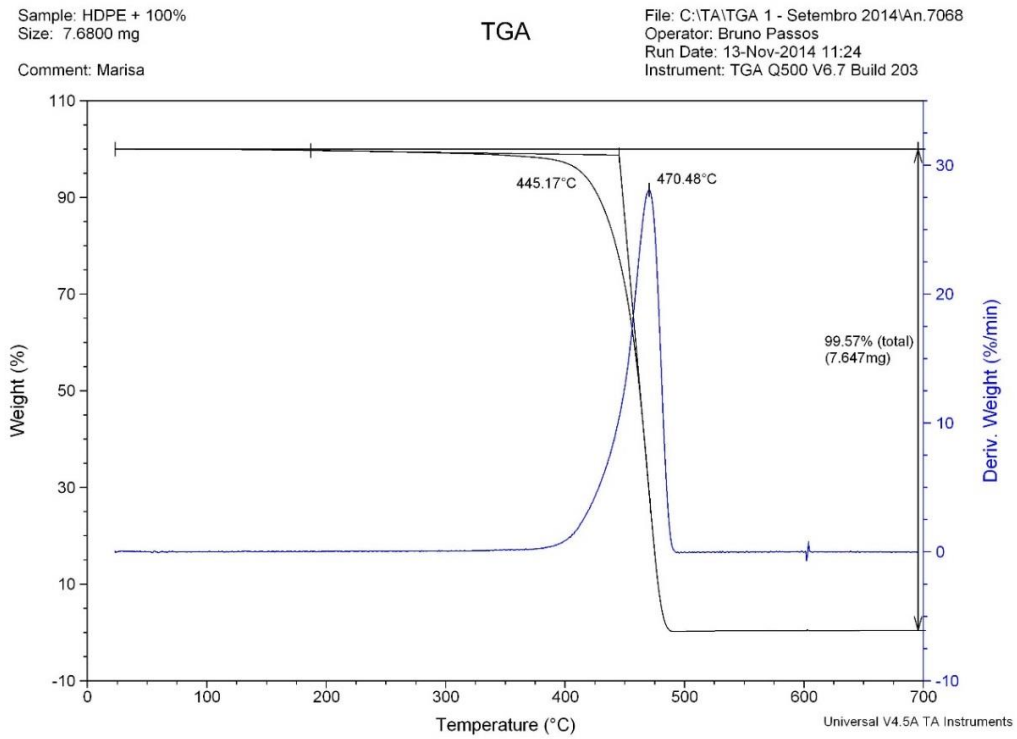
Figura 37 - DSC mistura PEAD + 0,07% p/p DHBP



Fonte: O autor, 2015.

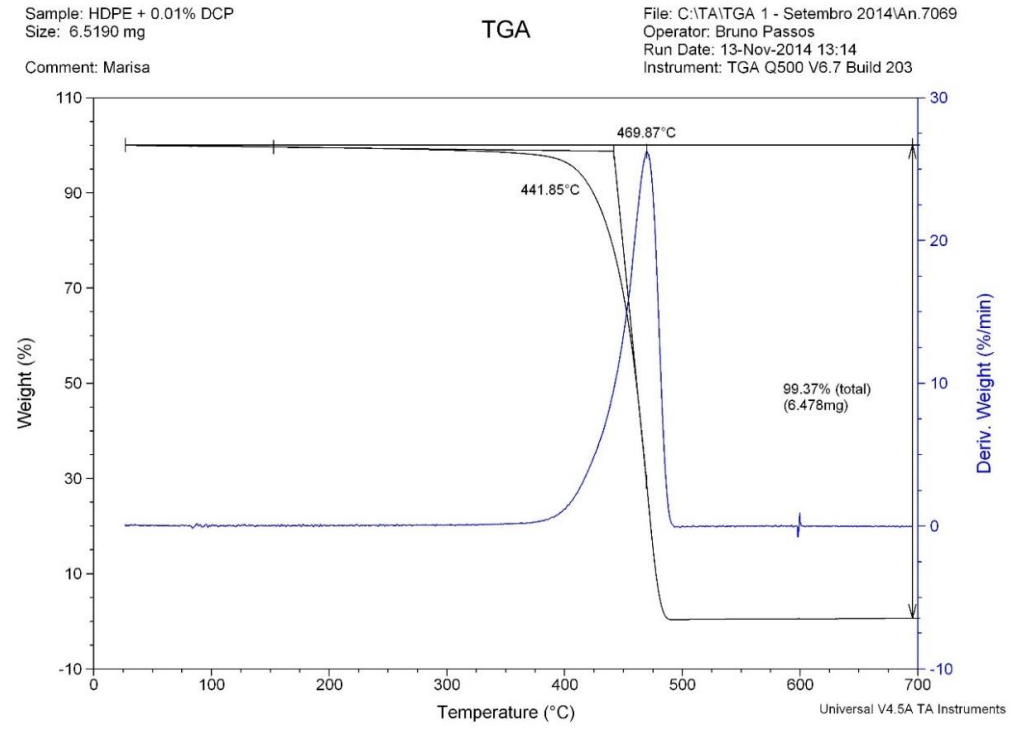
ANEXO B – Curvas de TGA para misturas com peróxidos

Figura 38 - TGA do PEAD Puro



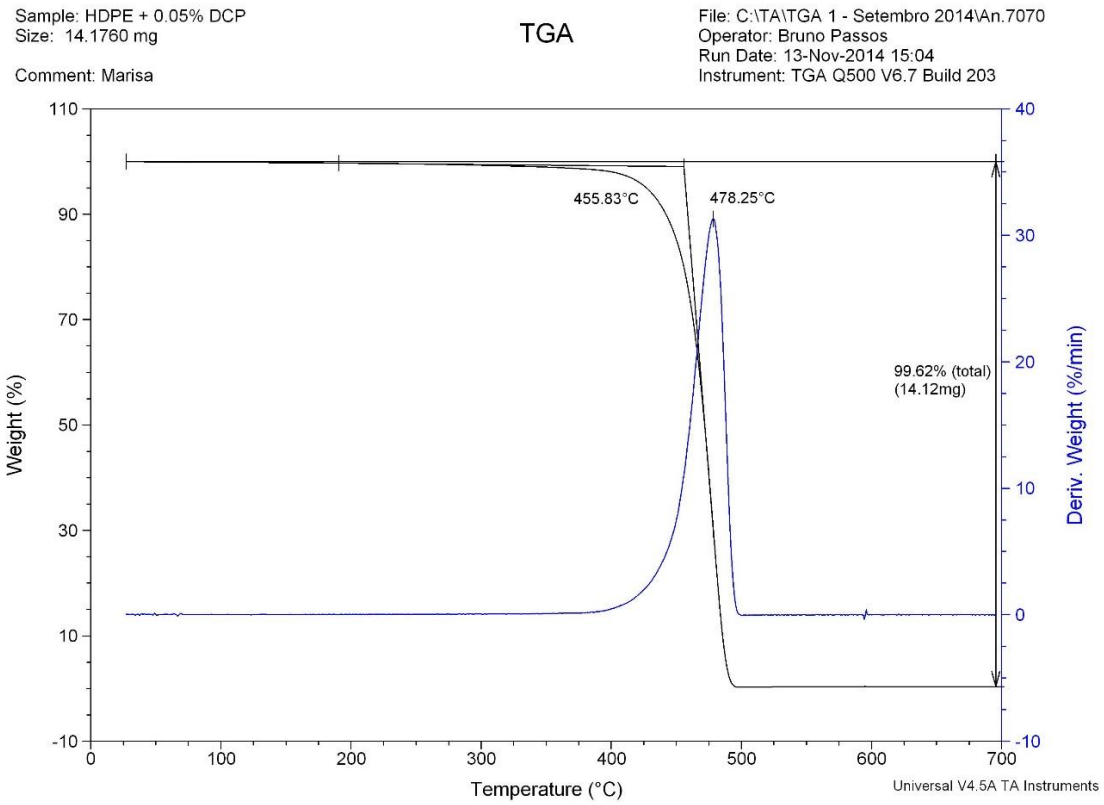
Fonte: O autor, 2015.

Figura 39 - TGA da mistura PEAD + 0,01%p/p DCP



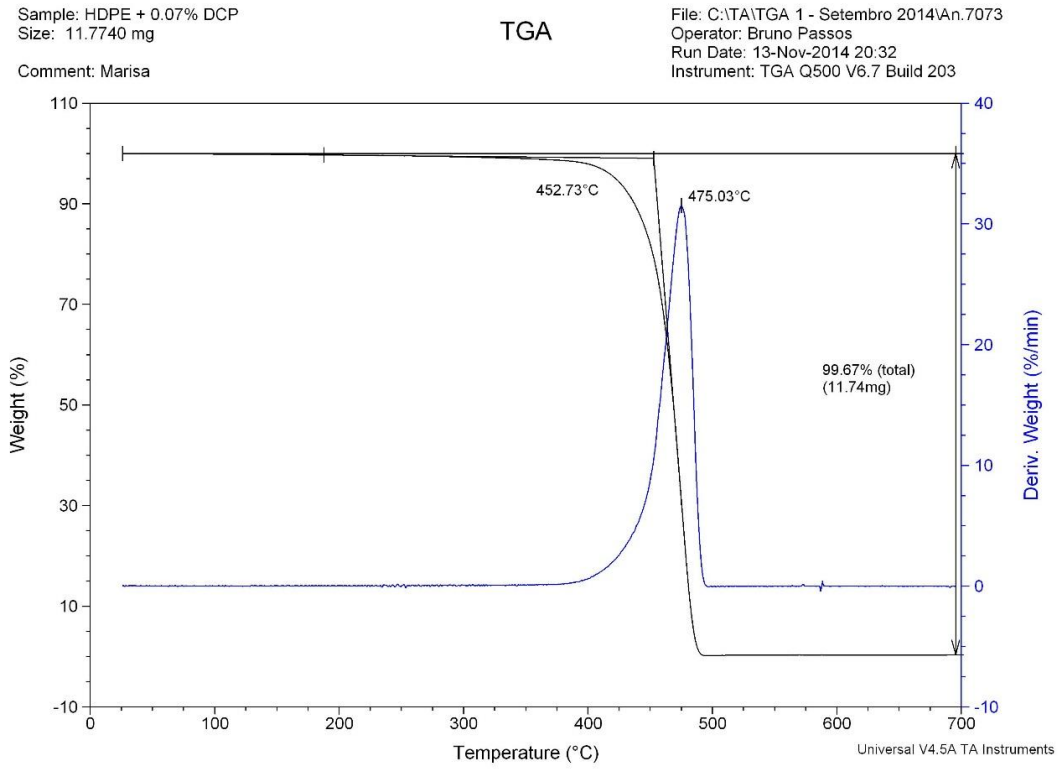
Fonte: O autor, 2015.

Figura 40 - TGA da mistura PEAD + 0,05%p/p DCP



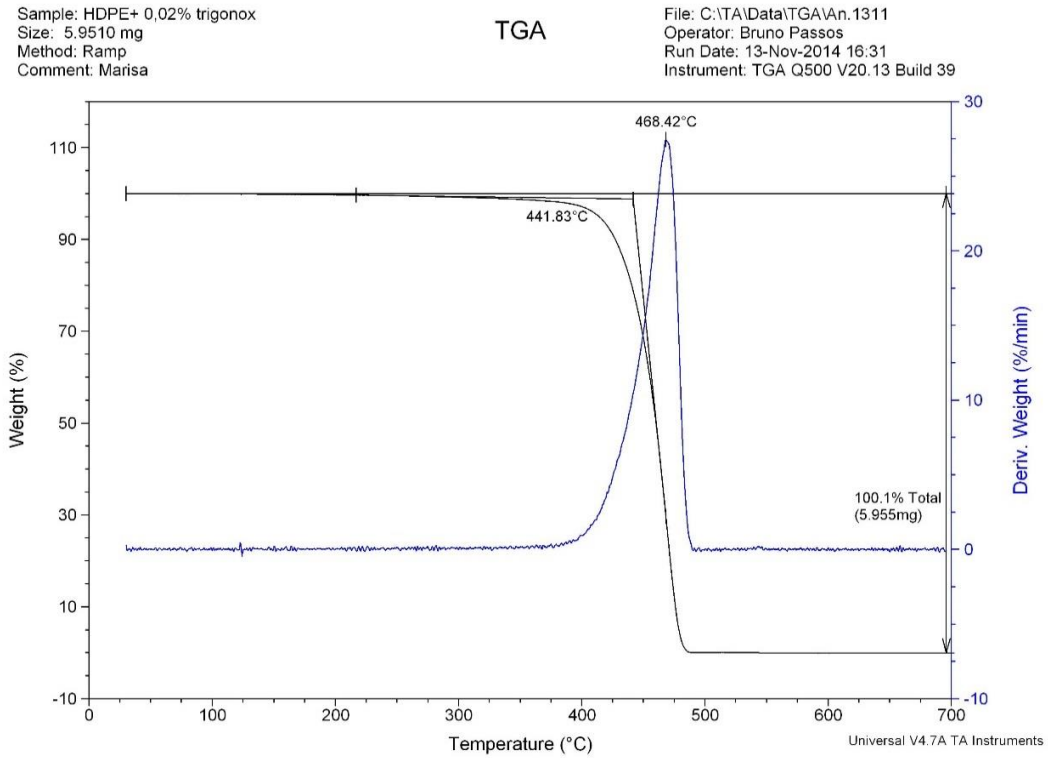
Fonte: O autor, 2015.

Figura 41 - TGA da mistura PEAD + 0,07% p/p DCP



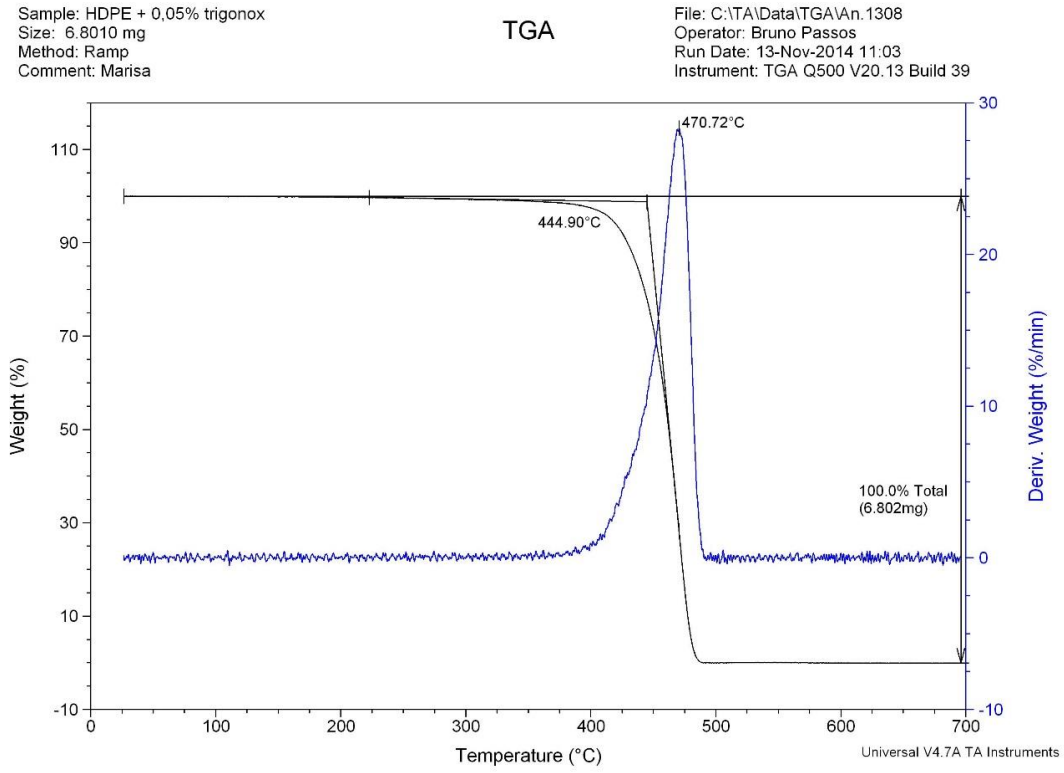
Fonte: O autor, 2015.

Figura 42 - TGA mistura PEAD + 0,02% p/p DHBP



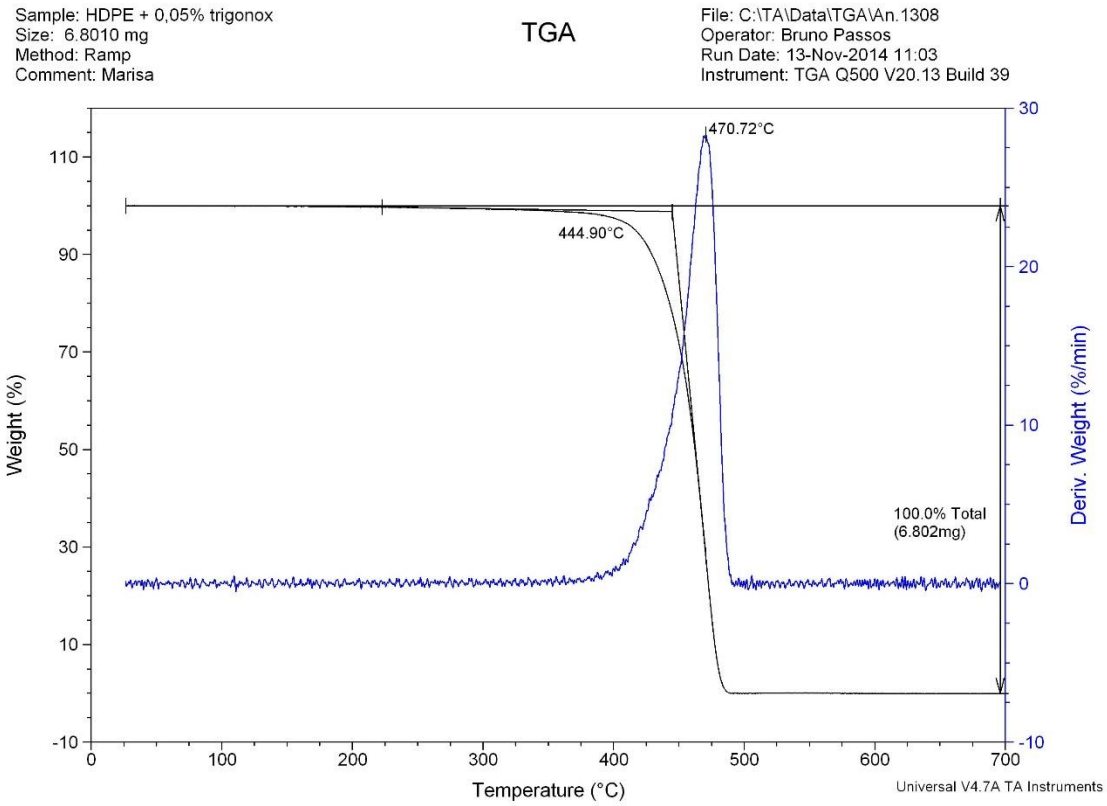
Fonte: O autor, 2015.

Figura 43 - TGA mistura PEAD + 0,035% p/p DHBP



Fonte: O autor, 2015.

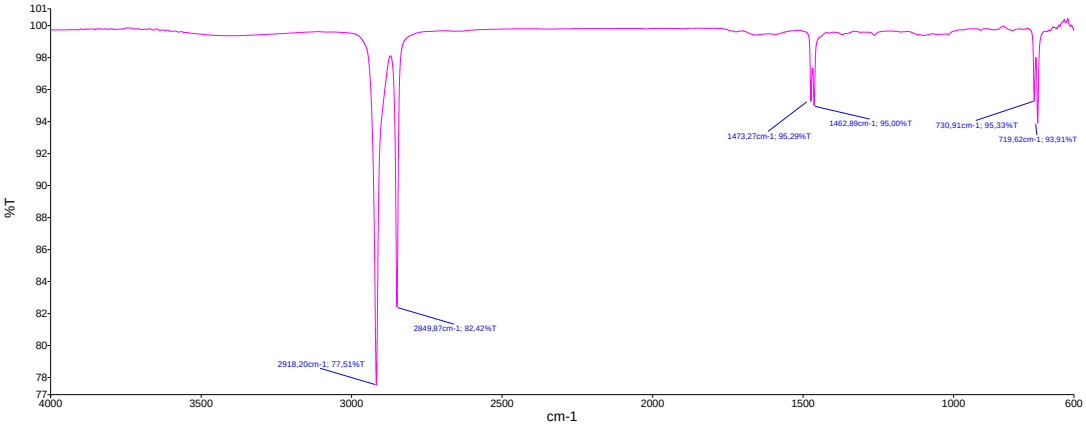
Figura 44 - TGA mistura 0,05% p/p DHBP



Fonte: O autor, 2015.

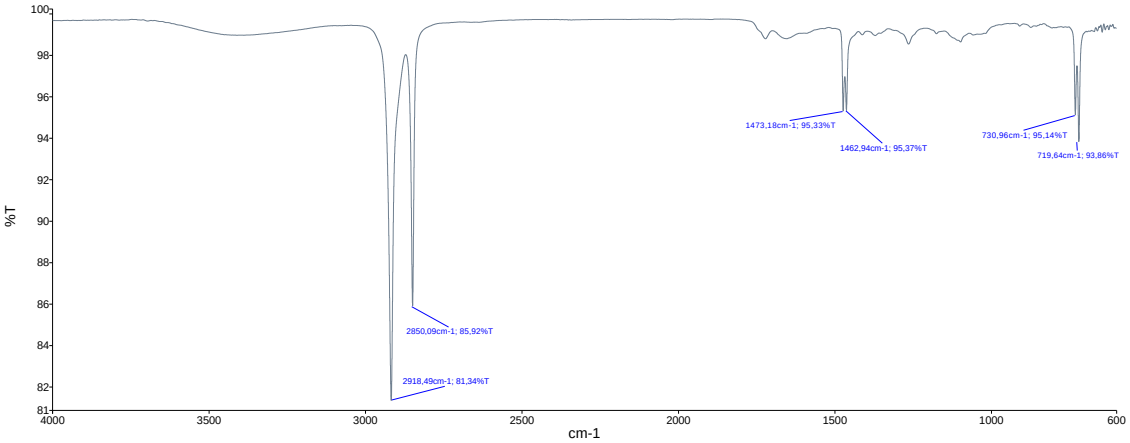
ANEXO C – Espectroscopia de Infravermelho - FTIR

Figura 45 - Amostra 1: PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p Catalisador + 0,5%p/p VTMS (Pós imersão em água quente)



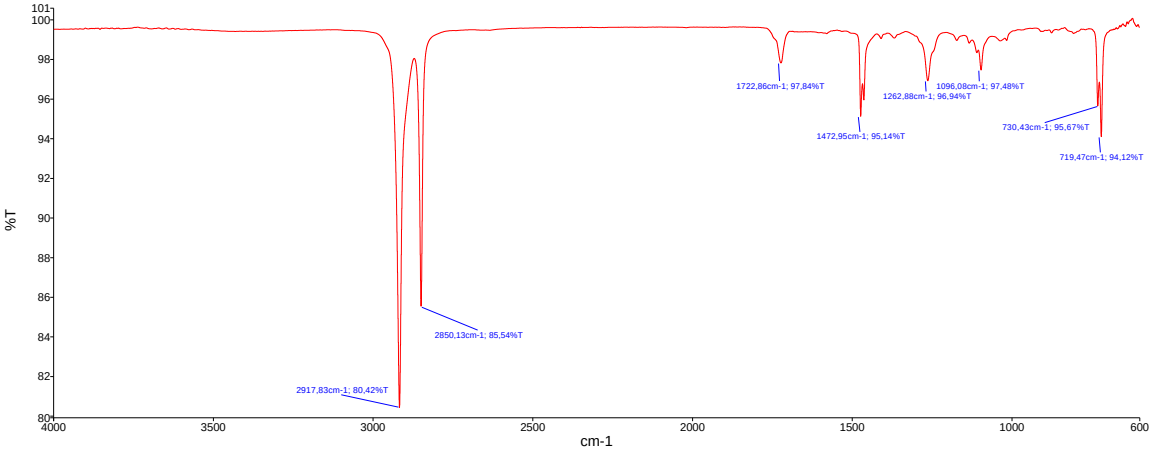
Fonte: O autor, 2015.

Figura 46 - Amostra 2: PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p Catalisador + 1,0%p/p VTMS (Pós imersão em água quente)



Fonte: O autor, 2015.

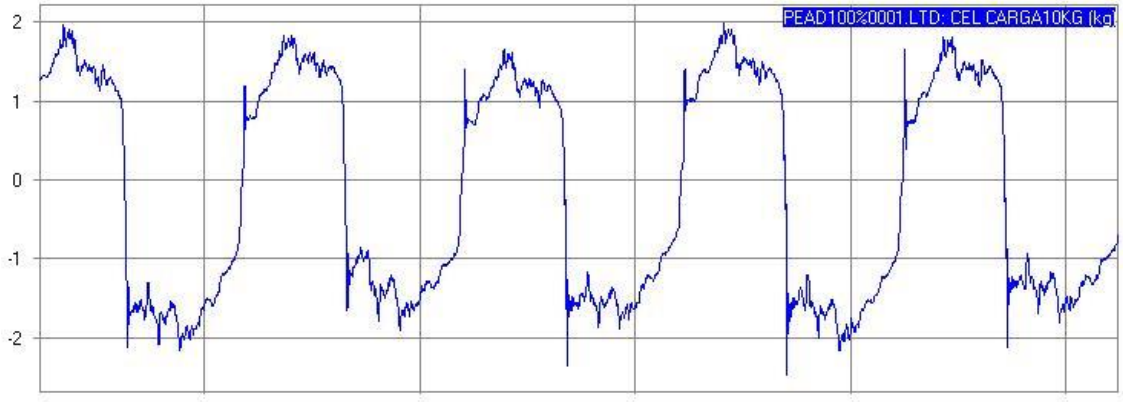
Figura 47 - PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p catalisador + 1,5% p/p VTMS (após imersão em água quente)



Fonte: O autor, 2015.

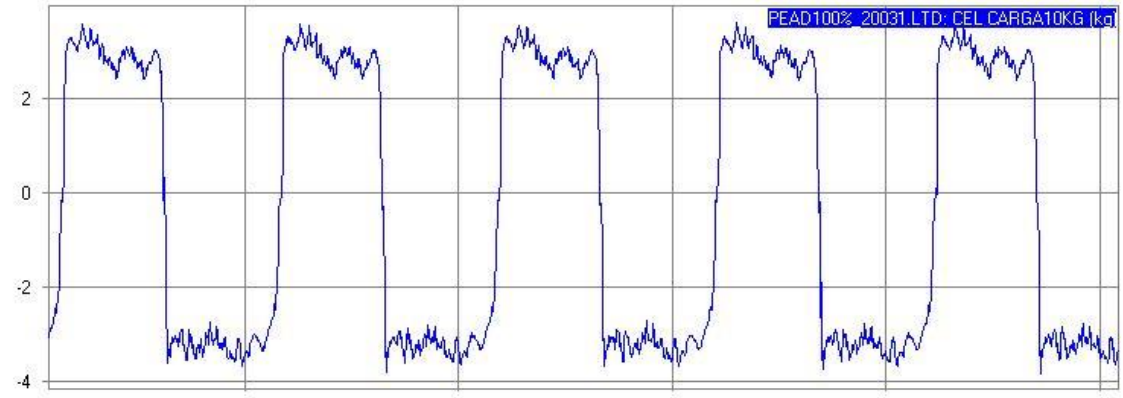
ANEXO D – Curvas de Força de Atrito X Ciclos

Figura 48 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD puro - Início do teste



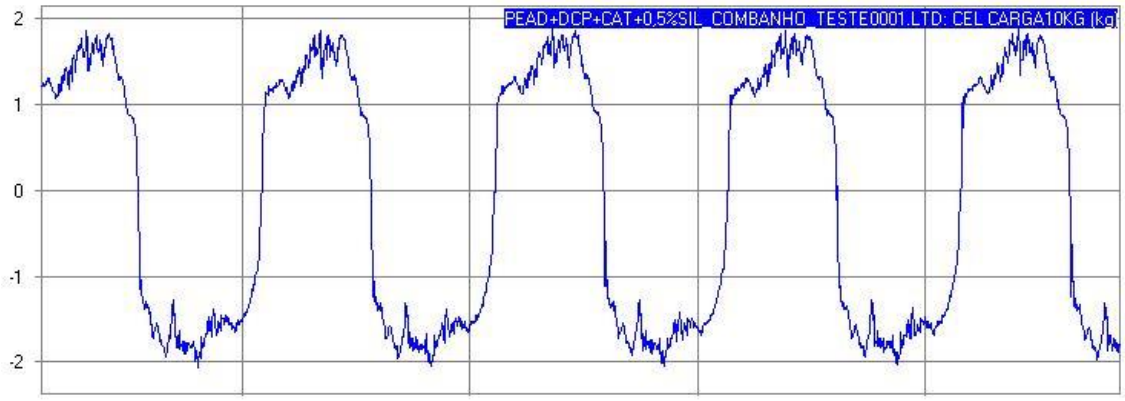
Fonte: O autor, 2015.

Figura 49 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD puro - Final do teste



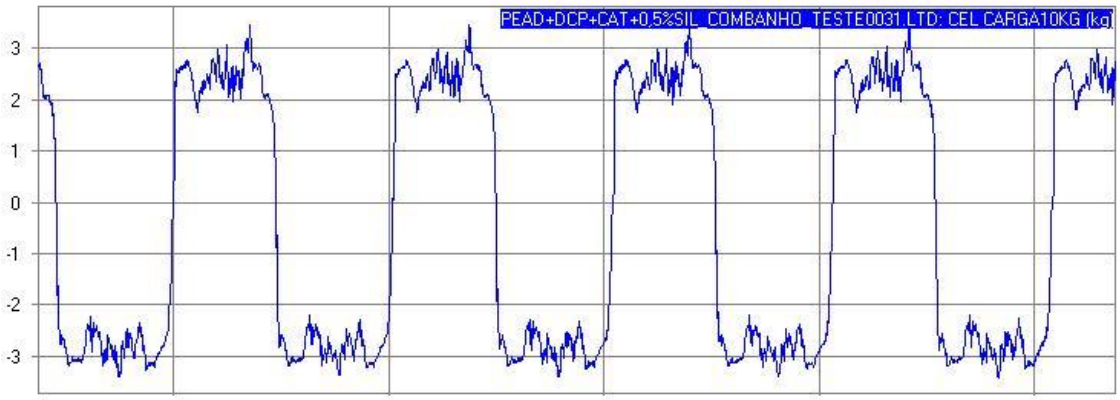
Fonte: O autor, 2015.

Figura 50 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p de Catalisador + 0,5%p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Início do teste



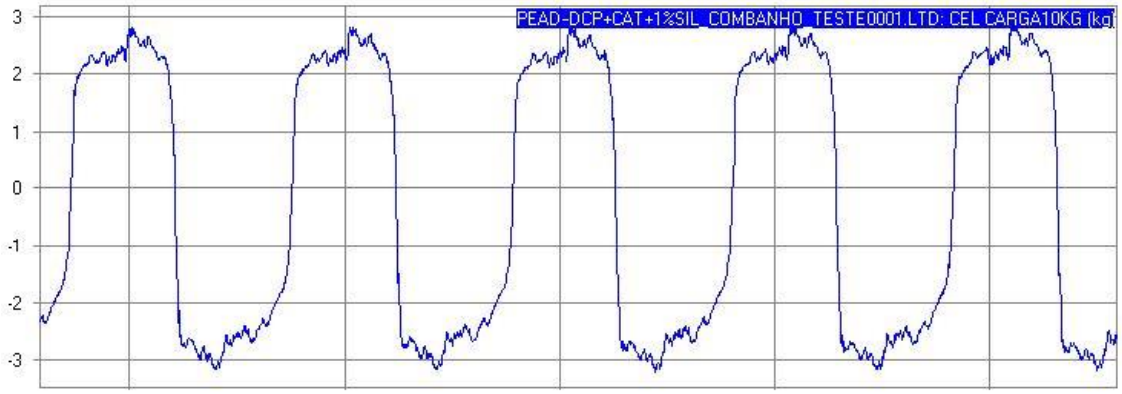
Fonte: O autor, 2015.

Figura 51 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p de Catalisador + 0,5%p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Final do teste



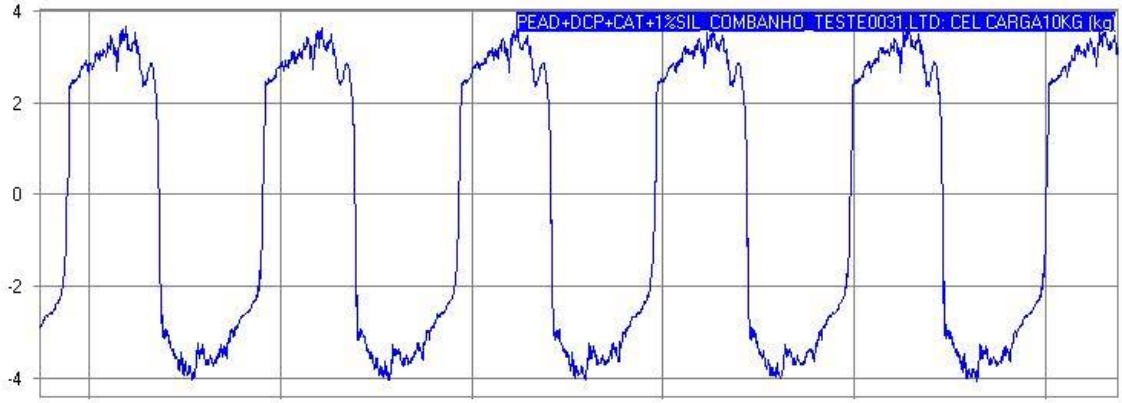
Fonte: O autor, 2015.

Figura 52 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p de Catalisador + 1,0%p/p de VTMS (após imersão em água quente) – Início do teste



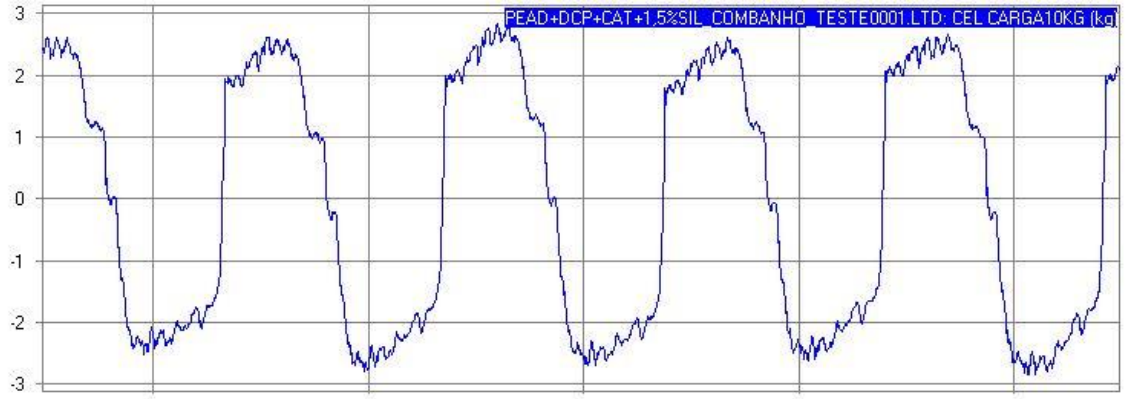
Fonte: O autor, 2015.

Figura 53 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p de Catalisador + 1,0%p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Final do teste



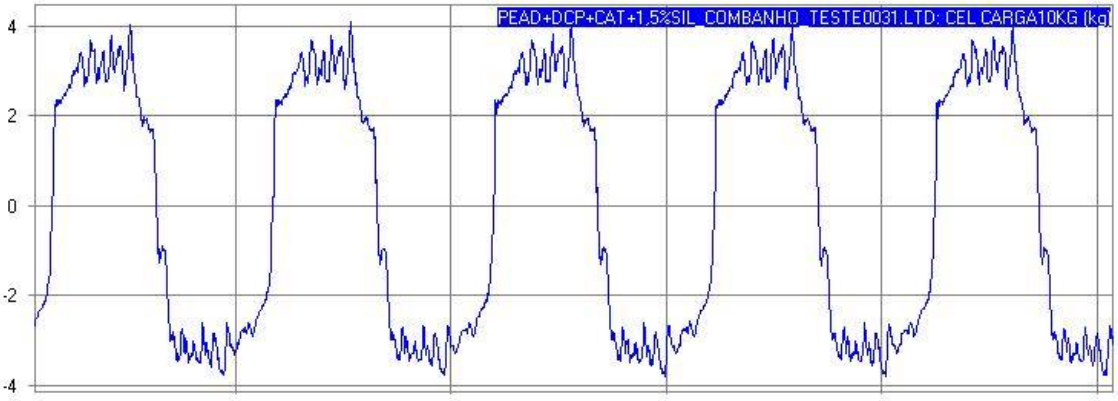
Fonte: O autor, 2015.

Figura 54 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p de Catalisador + 1,5%p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Início do teste



Fonte: O autor, 2015.

Figura 55 - Perfil da força de deslizamento para o PEAD + 0,01%p/p DCP + 0,05%p/p de Catalisador + 1,5%p/p de VTMS (após imersão em água quente) - Final do teste



Fonte: O autor, 2015.