

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DE PEAD COM
VINIL-TRIMETÓXI-SILANO (VTMS) POR EXTRUSÃO REATIVA**

RODRIGO MACHADO ZEFERINO

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, março de 2013.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**AVALIAÇÃO DA MODIFICAÇÃO DE PEAD COM
VINIL-TRIMETÓXI-SILANO (VTMS) POR EXTRUSÃO REATIVA**

RODRIGO MACHADO ZEFERINO

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre
2013

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Ricardo Boff de Oliveira do Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, por sua dedicação, incentivo e colaboração ao sucesso deste trabalho.

A comissão examinadora: Prof^a Dr^a Naira Maria Balzaretto, Prof^a Dr^a Rosane Michele Duarte Soares e Dr Moisés Magalhães Werlang.

À Braskem S.A. pela infraestrutura de laboratórios e fornecimento de matéria-prima para a realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos dos laboratórios da Braskem S.A pela ajuda e atenção.

Ao colega Dr Márcio D'ávila Vargas pelo apoio e incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus familiares e amigos, que de maneira direta ou indireta, sempre me prestaram carinho, dedicação e apoio na minha trajetória.

RESUMO

A modificação química dos polietilenos, através de processos de formação de ligações cruzadas, possibilita a sua utilização em aplicações que demandam elevadas temperaturas, assim como dão origem a materiais com propriedades físico-mecânicas superiores. Nesse contexto, o polietileno de alta densidade (PEAD) grafitizado com peróxido de dicumila (DCP) e vinil-trimetóxi-silano (VTMS) foi avaliado por processo de extrusão reativa em extrusora de rosca dupla co-rotante. Amostras grafitizadas foram caracterizadas por índice de fluidez, fluorescência de raios X, FTIR, teor de gel e inchamento no equilíbrio. Os resultados apresentaram queda no índice de fluidez e consequentemente aumento na viscosidade do material com o aumento dos teores de DCP e VTMS. Resultados de teor de silício indicam que praticamente todo silício adicionado foi incorporado na matriz polimérica, mesmo em casos de menor concentração de peróxido e maior concentração de VTMS. Após processo de reticulação, as amostras foram caracterizadas por teor de gel, hot-set e resistência ao impacto Izod. Os resultados apresentaram teores de géis elevados, baixo alongamento sob carga a 200 °C e 100% de recuperação elástica após cessada a força. Também foi observada a influência do tempo de cura das amostras nos resultados de teor de gel, indicando aumento significativo nos resultados para maiores tempos de cura. As avaliações das propriedades mecânicas dos materiais reticulados indicaram aumento significativo de resistência ao impacto a -20 °C e 23 °C. Assim, evidencia-se que o PEAD reticulado apresenta ótimas propriedades mecânicas e pode ser explorado em novas aplicações de mercado. Além disso, a possibilidade de processabilidade por técnicas convencionais e o baixo custo contribuem para pesquisas e inovações nessa área.

ABSTRACT

The polyethylene (PE) chemical modification through crosslinking process allows it to be used in applications which demand high temperatures, and also produce some higher mechanical-physical properties material. In this context, the graphitized high density polyethylene (HDPE) with dicumyl peroxide (DCP) and vinyl-trimethoxy-silane (VTMS) were evaluated by reactive extrusion process in a co-rotating twin screw extruder. Graphitized samples were characterized by melt flow index, x-ray fluorescence, FTIR, gel content and equilibrium swelling. Analyses results analyzes showed a decrease in melt flow index and, consequently, a higher viscosity by increasing the concentrations of DCP and VTMS. Silicon content results indicate that the silicon added to the process was practically all embedded in the polymeric matrix, even in cases of lower peroxide concentration and highest VTMS concentration. After the crosslinking process, samples were characterized by gel content, hot-set and Izod impact strength. The analyzes results showed high levels of gels, low elongation under load at 200 °C and 100% elastic recovery after cessation of strength. It was also observed the samples curing time influence on the gel content results, indicating a significant increase in the results on curing times. Mechanical properties evaluation of the crosslinked materials had a significant impact resistance increase at -20 °C and 23 °C. This way, it is evident that the crosslinked HDPE has great mechanical properties and can be explored in new market applications. Besides this, the conventional techniques of processability and low cost can contribute for researches and innovation in this area.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS GERAIS	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS	5
2.2 ESTADO-DA-ARTE	12
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	17
3.1 MATERIAIS	17
3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	17
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	23
3.3.1 Determinação do Índice de Fluidez (MFI)	23
3.3.2 Purificação das amostras	24
3.3.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X.....	25
3.3.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	26
3.3.5 Determinação do Teor de Gel	27
3.3.6 Análise de Resistência ao Alongamento a Quente sob Carga (Hot-Set).....	28
3.3.7 Análise de Inchamento	29
3.3.8 Resistência ao Impacto Izod.....	31
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5 CONCLUSÕES.....	52
6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema das características morfológicas do PE	5
Figura 2 – Esquema de funcionalização e reticulação do PE com VTMS através do mecanismo de radical livre. Adaptado de [55].....	8
Figura 3 – Grafitização e mecanismo de reação do PE com Silano. Adaptado de [27].....	12
Figura 4 – Curva de Teor de gel versus concentração de VTMS da Dow Corning.....	16
Figura 5 – Foto ilustrativa das roscas de extrusão	17
Figura 6 - Segmentos de transporte de materiais, sc	19
Figura 7 - Segmentos de malaxagem ou cisalhamento de material, kb	19
Figura 8 - Extrusora Coperion ZSK-18 de rosca dupla co-rotante	20
Figura 9 - Extrusora monorosca marca Oryzon modelo OZ-E-EX-L-25	21
Figura 10 - Prensa hidráulica modelo G302H WABACH.....	22
Figura 11 - Fresadora de topo marca ROLAND modelo MDX-540	23
Figura 12 - Plastômetro automático CEAST modelo 6942.....	24
Figura 13 - Espectrofotômetro de fluorescência de Raios X modelo S4 Explorer da Bruker .	26
Figura 14 - Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier marca Thermo Nicolet modelo Nexus 470.....	27
Figura 15 – Sistema de extração para determinação do teor de gel	28
Figura 16 – Sistema para avaliação de hot-set	29
Figura 17 - Equipamento de impacto por pêndulo marca CEAST	32
Figura 18 – Influência do teor de peróxido na pressão de massa.....	33
Figura 19 – Influência do teor de peróxido no MFI 190 °C/5,0.....	35
Figura 20 – Influência do teor de peróxido no MFI 190 °C/21,6.....	35
Figura 21 – Influência do teor de VTMS no MFI 190 °C/5,0.....	35
Figura 22 – Teor de Si por Fluorescência de raios X.....	37
Figura 23 – Espectro de infravermelho da amostra G-5 – 1,2% VTMS, 800 ppm DCP.	38
Figura 24 – Espectro de infravermelho das amostras G-4, G-5, G-6 e do PEAD puro.	38
Figura 25 – Avaliação do coeficiente de inchamento (Q) para amostras de PE reticulado, nos diferentes solventes	40
Figura 26 – Determinação do valor de δ_2 para as amostras de PE reticulado	42
Figura 27 – Determinação do teor de inchamento máximo para amostras de PE reticulado...	44
Figura 28 – Avaliação do teor de gel em função do tempo de cura	45

Figura 29 – Avaliação do teor de gel em amostras com tempo de cura de 3 horas	46
Figura 30 – Avaliação do tempo de cura em corpo-de-prova de 3,2 mm	47
Figura 31 – Influência do tempo de cura no percentual de alongamento das amostras em análise de hot-set 0,2 MPa / 200 °C.....	48
Figura 32 – Percentual de recuperação elástica das amostras em função do tempo de cura ...	49
Figura 33 – Percentual de alongamento das amostras por Hot-Set.....	50
Figura 34 – Resultados de Resistência ao Impacto Izod (J).....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Configuração dos elementos de rosca utilizado.....	18
Tabela II - Identificação das amostras grafitizadas.....	20
Tabela III – Parâmetro de máquina ZSK 18.	33
Tabela IV – Avaliação dos resultados de MFI com peróxido e VTMS.....	34
Tabela V – Avaliação do teor de Si por Florescência de Raios X.....	36
Tabela VI – Identificação das amostras reticuladas.....	39
Tabela VII – Dados obtidos para determinação da Densidade de ligação cruzada e Mc com a aplicação da teoria de Frory-Rehner.	43
Tabela VIII – Avaliação do teor de gel em função do tempo de cura.....	45
Tabela IX – Influência do tempo de cura em análises de Hot-set.....	48
Tabela X – Resultados comparativos das análises de Hot-set após 3 horas em banho d’água à 95 °C.....	50
Tabela XI – Resultados de Impacto Izod (J).....	50

LISTA DE SIGLAS, SIMBOLOS E VARIÁVEIS

ASTM - American Society for Testing and Materials

CP - Corpo-de-prova

DGP - Peróxido de dicumila

DMM - Distribuição de massa molar

DTA - Análise termodinâmica

EB - Etileno buteno

EO - Etileno octeno

EVA - Etileno Acetato de vinila

FRX - X-rays fluorescence spectrometer

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy

GMA - Anidrido Maleico grafitizado

GR - Grau de reticulação

HOT-SET - Análise de resistência ao alongamento a quente sob carga

IF - Índice de Fluidez

IR - Radiação infravermelha

IV - Viscosidade intrínseca

IZOD - Impacto IZOD

MA - Anidrido Maleico

MFI - Melt flow index

MM - Massa molar

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PEBD - Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL - Polietileno de Baixa Densidade Linear

PEUAPM - Polietileno de Ultra Alta Peso Molecular

PEX - Polietileno reticulado

PCR - Partes por cem

PP - Polipropileno

PPM - Partes por milhão

RAIOS X - Raios X

TGA - Análise termogravimétrica

VTES - Vinil-Trietóxi-Silano

VTMS - Vinil-Trimetóxi-Silano

1 INTRODUÇÃO

A tendência dominante no desenvolvimento de novos produtos na indústria de produção de polímeros já não vem sendo há algum tempo a síntese de novos polímeros. De modo crescente, a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais está fortemente ligada as mudanças físicas e químicas nas características dos polímeros já existentes. Um bom exemplo desta tendência é o processo de reticulação do polietileno, onde é modificado quimicamente o polímero e alterada suas características por meio da incorporação de aditivos. Desta forma, o polietileno pode ser usado em novas e mais exigentes aplicações.

O polietileno pertence à classe das poliolefinas que são os plásticos mais produzidos no mundo e têm numerosas aplicações^[1]. Além disso, constituem o grupo mais versátil de polímeros termoplásticos, com propriedades facilmente obtidas por modificação ou condições de processamento^[2]. Apesar das excelentes propriedades, podem ter vida útil limitada em muitas áreas de aplicação devido à sua baixa resistência ao calor. Entretanto, em função da sua rede polimérica mais resistente, o polietileno reticulado pode ampliar o leque de aplicações desse polímero^[3,4].

Embora com diferentes estruturas moleculares que permitem sua utilização em uma ampla faixa de aplicação, todas as classes de polietileno apresentam limitações, como por exemplo, propriedades mecânicas ruins em temperaturas próximas as de fusão, proveniente de suas baixas temperaturas de transição vítrea. Assim, o processo de reticulação tem sido sugerido como uma alternativa para melhorar essas propriedades.^[5]

A modificação química do polietileno, através de processos de formação de ligações cruzadas, possibilita a sua utilização em aplicações que demandem elevadas temperaturas, assim como dá origem a um material 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^[6].

Atualmente, os principais métodos empregados industrialmente para a reticulação de polietileno são: utilização de peróxidos e silanos como agentes de modificação química (iniciação térmica), ou uso de radiação com ou sem a adição de peróxidos (iniciação por radiação)^[7, 8].

A técnica de reticulação de polietileno através da grafitização com silanos vinílicos promovida por um peróxido adequado tem sido bastante estudada nos últimos anos em função das várias vantagens que oferece, como: razão custo-benefício razoável; a não necessidade de equipamentos caros; e a possibilidade de obtenção de uma estrutura tridimensional com propriedades mecânicas relevantes, embora apresente baixa densidade de ligações cruzadas. Este processo caracteriza-se pela grafitização de um silano vinílico no polietileno, promovida pela ação de um peróxido orgânico adequado, seguida por hidrólise e condensação dos grupos silanol gerados. Esta reação é otimizada através da adição de catalisadores organometálicos.

Industrialmente, os processos de reticulação do polietileno através de silanos são efetuados em extrusora em uma única etapa (Monosil) ou em duas etapas (Sioplas)^[6, 10]. Estes processos, entretanto, devem ser ajustados em função da extrusora utilizada, da configuração do parafuso, do protocolo de adição dos reagentes, dos parâmetros operacionais e das propriedades de desempenho desejadas. Poucos dados, entretanto, têm sido publicados sobre a dependência da reação de grafitização e das propriedades do polímero reticulado, das condições reacionais e de processamento.

Há necessidade da adição de peróxido para que a grafitização do silano ocorra. O peróxido de dicumila (DCP) é o iniciador mais utilizado nos processos de modificação do polietileno. Nos processos de reticulação do PE, este peróxido é geralmente utilizado em baixas concentrações, o que é desejável para que a coloração do polímero seja mantida. Ademais, a utilização de baixas concentrações de peróxido em processos de modificação química de polietileno efetuados em extrusora tem sido apontada como um método efetivo de modificação das propriedades moleculares deste polímero e de suas propriedades^[9].

Nos métodos que envolvem a adição de silanos, a extensão da grafitização parece ser regulada tanto pela concentração de silano quanto pela concentração de peróxido. Geralmente

há um aumento do teor de gel com o aumento da concentração de peróxido e de silano até uma dada concentração a partir da qual não há alterações significativas das propriedades^[10].

Historicamente, os polietilenos reticulados têm encontrado suas maiores aplicações nas indústrias de tubulação e cabos em temperaturas elevadas. Contudo, interesse recente nas indústrias de distribuição de água, óleo e gás tem levado a uma reavaliação das propriedades do PE reticulado em temperatura baixa e ambiente, particularmente de impacto e fluência^[11].

O PE reticulado, também tem sido usado extensivamente nos últimos anos em transmissão subterrânea e em cabos de distribuição elétrica, substituindo o polietileno de baixa densidade (PEBD), que foi usado anteriormente para o isolamento de cabo extrusado. A principal razão foi que, através da reticulação, a estabilidade dimensional e térmica do polímero é melhorada^[12]. Este trabalho teve como motivação, a exploração das propriedades mecânicas e físico-químicas do PE reticulado, pois poucas referências, em termos de propriedades mecânicas, foram encontradas na literatura nacional e internacional para esse material oriundo do PEAD modificado por adição de silano. E, uma importância deste trabalho para a literatura foi o melhor conhecimento deste material e suas propriedades, permitindo dessa forma sua indicação ou contra-indicação para muitas áreas de aplicação.

1.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da incorporação de silanos vinílicos, a fim de obter melhores propriedades mecânicas no PEAD, através da grafitização na cadeia polimérica via processo de extrusão reativo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a incorporação do Vinil-Trimetóxi-Silano na matriz polimérica de PEAD e a influência do teor de peróxido na viscosidade do material através das técnicas de Raios X, Teor de gel e Índice de fluidez;
- Avaliar a influência dos tempos de cura das amostras no grau de reticulação, através de teor de gel e hot-set;

- Avaliar a influência da reticulação causada pela grafitização do VTMS nas propriedades do PEAD modificado, através de medidas de índice de fluidez, resistência ao alongamento a quente (Hot-Set) e resistência ao impacto;
- Avaliar a possibilidade de utilização do PE reticulado em novas aplicações, tais como, extrusão de tubos, reservatórios de combustível e injeção de peças técnicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são apresentados e discutidos alguns conceitos fundamentais e tecnologias inerentes ao trabalho proposto. Também é apresentada a revisão bibliográfica, a qual mostra o estado da arte no tema de interesse.

2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

O Polietileno (PE) é um termoplástico abundante, caracterizando-se pela excelente resistência química e elétrica, baixo coeficiente de fricção, alta resistência a umidade, além de fácil processamento. A faixa de temperatura de trabalho desta resina varia de -40 a 93°C. É formado a partir do gás etileno (C_2H_4), sendo sua estrutura química genérica representada por $-[CH_2CH_2]_n-$, onde n é o grau de polimerização. O PE é um polímero semicristalino, pois há em sua estrutura molecular regiões tanto amorfas (desordenadas) quanto cristalinas (ordenadas).

Devido à energia térmica, quando as cadeias são resfriadas abaixo da temperatura de cristalização (T_c) estas tendem a girar em torno das ligações carbono-carbono (C-C) e criar cadeias dobradas. Estas cadeias dobradas permitem a ordenação de moléculas em determinados locais, constituindo-se nas lamelas cristalinas, como apresentado na Figura 1, as quais são microscópicas e invisíveis a olho nu. O grau de cristalinidade e a orientação das regiões cristalinas dependem da massa molar e das condições de processamento, entre outros fatores.

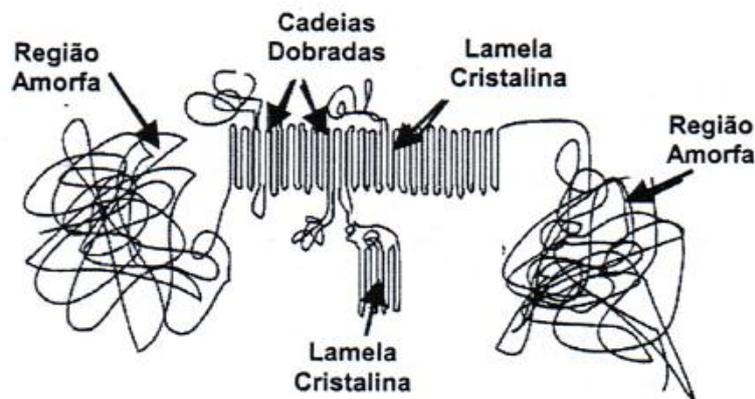


Figura 1 – Esquema das características morfológicas do PE

O PE está disponível em uma larga variedade e tipos de faixa de propriedades, tais como densidade (d), massa molar (MM), distribuição de massa molar (DMM), entre outras. Basicamente os PEs classificam-se em famílias de polímeros, podendo ser: polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) ($0,900 < d < 0,915$), polietileno de baixa densidade (PEBD) ($0,910 < d < 0,925$), polietileno linear de média densidade (PELMD) ($0,926 < d < 0,940$), polietileno de alta densidade (PEAD) ($0,941 < d < 0,959$) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) ($d \sim 0,930$). Cada tipo apresenta suas características específicas^[13, 14], podendo apresentar diferenças significativas em termos de arquitetura molecular, morfologia, flexibilidade, transparência e resistência ao impacto, entre outras propriedades.

O PEBDL é constituído por cadeias ramificadas curtas e de tamanho uniforme, sendo produzidas através do processo de copolimerização. O PEBD é constituído por ramificações de cadeias longas (até 100 unidades de etileno) e curtas de tamanho variável, as quais são produzidas pelo processo de polimerização via radicais livres. O PEBD pode ser produzido por dois métodos: processo autoclave (ICI) e processo de reator tubular (BASF). Estes processos usam altas pressões (1.000 a 3.000 bares) e temperaturas de 80 a 300°C com a utilização de oxigênio ou peróxido como catalisador^[15]. O PEAD pode ser produzido por dois métodos envolvendo catalisadores distintos: método Ziegler (pressão de 1 a 50 bar e temperatura de 20 a 150°C) usando haletos de titânio, ésteres de titânio e álcalis de alumínio como catalisadores e método Philips (pressão de 30 a 40 bar e temperatura de 85 a 180°C), usando óxido de cromo como catalisador^[15].

A variação de densidade é resultante da estrutura cristalina, a qual afeta as propriedades mecânicas, térmicas e químicas. Como exemplo, reduzindo-se a cristalinidade do PE, reduz a densidade, ocorre o aumento da resistência ao impacto, fluência a frio, resistência ao fissuramento sob tensões ambientais (*stress cracking*), entre outras, decrescem a dureza, contração e resistência química^[13].

Para a determinação do tipo de processamento e das propriedades do produto final, levam-se em consideração três características básicas dos PEs que são: densidade, índice de fluidez (IF) e distribuição de massa molar^[13].

A apolaridade das cadeias carbônicas confere às poliolefinas características como baixa capacidade de absorção de corantes, baixa dispersão de cargas inorgânicas, como talco e mica, e baixa miscibilidade em blendas com polímeros polares, restringindo sua utilização em novas tecnologias. Nesse sentido foram realizados estudos^[16, 17] para introdução de grupos polares na cadeia polimérica sem afetar significativamente as características do polímero, o que foi denominado de funcionalização de poliolefinas. A funcionalização pode ser conseguida através de copolimerização de olefinas na indústria de segunda geração ou de técnicas industriais de modificação dos polímeros previamente produzidos. Sendo esta última mais utilizada industrialmente por razões econômicas e tecnológicas.

A modificação ou funcionalização de poliolefinas, também denominada grafitação, por enxertar monômeros reativos na cadeia polimérica pode ser realizada utilizando-se radiações ou reações químicas^[11].

As reações químicas de modificação de polímeros, sob o ponto de vista de mecanismos de grafitação, podem ser classificadas nos seguintes métodos: reações radicalares, reações iônicas, reações por acoplamento de grupo terminal de duas cadeias poliméricas^[11]. A modificação química de poliolefinas, através de reações via radicais livres, tem sido o método mais utilizado e o mais econômico, entretanto este processo é complexo, pois depende de diversas variáveis, tais como, quantidades e tipo de iniciador e monômero, temperatura e tempo de reação, sendo difícil a determinação das mudanças estruturais do polímero e da estrutura real do grupo funcional inserido na cadeia^[16, 18]. Um dos maiores problemas associados com a modificação de polímeros é a interferência das reações laterais competitivas com a reação de grafitação. Uma revisão criteriosa da química de grafitação por radical livre em polímeros fundidos foi apresentada por Hu e colaboradores^[19] apontando o recente desenvolvimento de métodos mais eficientes que favorecem a formação do radical para promover a grafitação, e também o uso de comonômeros para favorecer a incorporação de monômero desejado. Nesta revisão ainda são relatados os efeitos dos mecanismos de reação sobre a microestrutura do polímero grafitado e a importância da competição entre as reações laterais (ou secundárias) e as reações de grafitação entre o monômero e o polímero, na eficiência do processo de grafitação.

Um sistema de grafitação por radical livre, usualmente, contém três tipos de reagentes: o polímero a ser modificado, um monômero vinílico e um iniciador de radical livre. Um radical primário é gerado por decomposição a partir de um iniciador na presença de monômero e do polímero. Este radical pode reagir com o monômero direcionando a reação (dependendo da temperatura reacional) para uma homo polimerização indesejável. Se mais radicais continuam a reagir com mais moléculas de monômero um oligômero ou polímero será formado. Entretanto se o radical, abstrair um hidrogênio da cadeia do polímero, um macroradical será formado, direcionando a grafitação para a reação desejada. Dependendo da estrutura do macroradical há probabilidade de ocorrer: cisão de cadeia, reticulação e grafitação. Esta última ocorre quando o macroradical reage com a molécula de monômero^[22]. Na Figura 2 podemos observar de forma ilustrativa as reação de grafitação e reticulação.

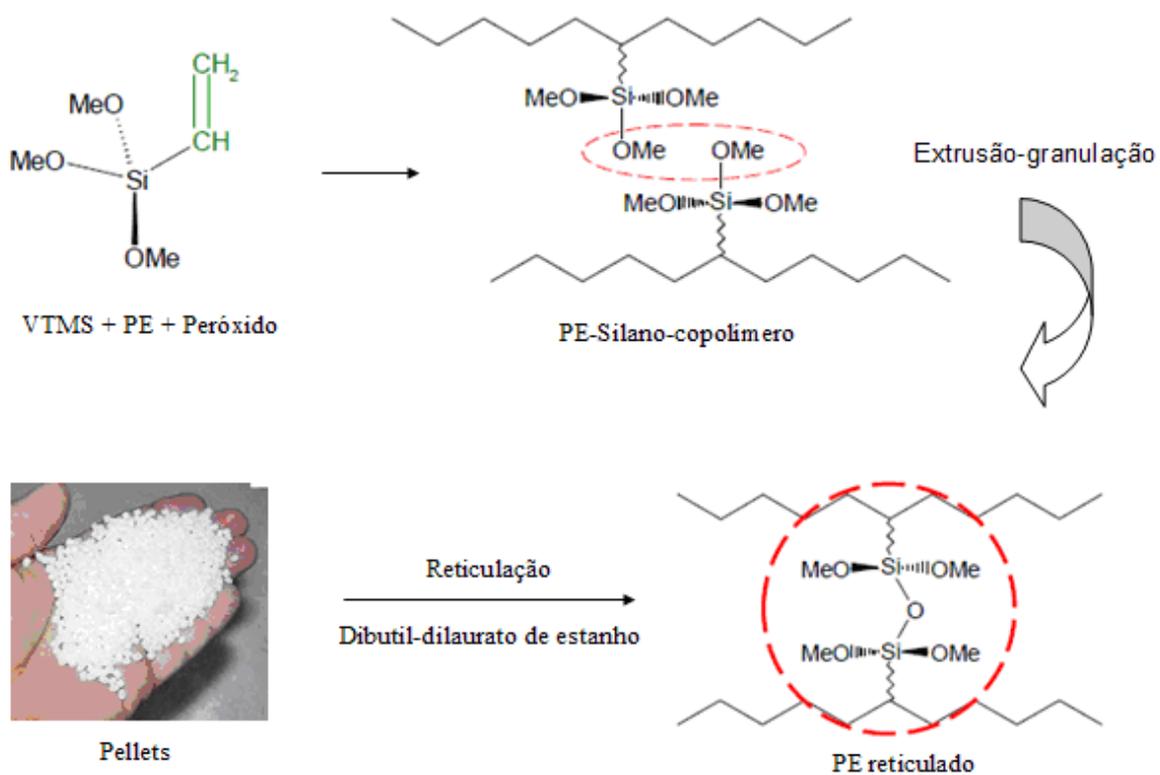


Figura 2 – Esquema de funcionalização e reticulação do PE com VTMS através do mecanismo de radical livre. Adaptado de [55].

O mecanismo da reação divide-se em duas etapas, a primeira consiste na cisão homolítica do peróxido orgânico para a produção de radicais livres. Os radicais formados

abstraem um átomo de hidrogênio da cadeia do PE, gerando um radical secundário ou terciário^[19]. Os hidrogênios de carbono terciário são mais reativos que os carbonos secundários^[20]. Na segunda etapa, o macroradical de PE pode levar à reticulação ou a incorporação de comonômero. As reações formadas por abstração de hidrogênio permitem um número de possíveis reações: reticulação, incorporação do comonômero, ou cisão de cadeia. Estas reações ocorrem simultaneamente e de maneira competitiva no polímero, dependendo de parâmetros tais como estrutura do polímero e teor de peróxido^[19].

Durante as reações de funcionalização podem ocorrer reações secundárias indesejáveis de reticulação ou degradação. A literatura^[19, 20] descreve que para o polietileno (PE) pode ocorrer a reticulação do polímero favorecida pela combinação do cisalhamento e de altas concentrações de iniciador, enquanto que o polipropileno (PP) está sujeito a reações de degradação por indução de cisão- β na cadeia principal.

O aumento da grafitação não é diretamente proporcional a concentração de iniciador, pois este induz também o aumento de reações secundárias. Portanto a eficiência do iniciador é um fator importante. O iniciador ideal não deve ser oxidante e deve ser um bom abstrator de hidrogênio, com tempo de meia vida ($t_{1/2}$) relativamente curto nas condições de reação, para que este seja completamente convertido em radicais. Por outro lado, tempos de meia vida extremamente curtos podem provocar uma alta concentração de radicais livres no início da reação e como consequência dificultar a difusão destes no meio reacional, limitando assim as reações de grafitação. Os iniciadores preferidos para a reação química de grafitação são os peróxidos. Tais iniciadores suprem o meio reacional com espécies radicalares, geradas a partir da cisão homolítica da ligação O-O que é favorecida a temperaturas altas. As espécies radicalares geradas a partir do peróxido tem um elétron desemparelhado e são muito reativas, com tempos de meia vida menores que 10^{-3} segundos. Os peróxidos úteis são aqueles cujo radical gerado consegue ser suficientemente reativo para abstrair o átomo de hidrogênio da cadeia polimérica e formar os macroradicaís correspondentes^[22]. Os fatores estéricos parecem ser importantes em sistemas ramificados.

Uma importante diferença nas reações de modificação química para o PP e o PE encontra-se na abstração do hidrogênio da cadeia do polímero. No PP o macroradical produzido é terciário enquanto que no PE é secundário^[19, 22].

A melhor maneira de favorecer a funcionalização e minimizar as reações laterais é promover a reatividade entre o monômero e o macroradical, tão logo este seja formado, evitando a recombinação ou fragmentação do mesmo^[19]. Recentemente, as pesquisas de modificação química de poliolefinas tem estudado^[19, 21,] o uso de comonômeros, agentes de transferência e inibidores adequados a cada sistema para favorecer a incorporação do grupamento desejado. Estes aditivos, por reagirem rapidamente com o macroradical, reduzem a possibilidade de ocorrência das reações secundárias, e a consequente degradação ou reticulação do polímero. A adição de um segundo monômero (ou comonômero) que possui alta reatividade com o macroradical do polímero, resulta em novos macroradicaís que são capazes de reagir (ou copolimerizar quando a proporção destes comonômeros torna-se favorável a uma copolimerização) com o primeiro monômero levando a grafitização.

A funcionalização ou grafitização de poliolefinas tem sido feita com sucesso por meio de reações em solução, no estado sólido e no estado fundido. Destacam-se nos últimos vinte anos as rotas que se referem ao processamento reativo focando o uso de modificadores (monômeros) e de polímeros convencionais processados em uma extrusora ou em um misturador interno^[22]. Como iniciadores, têm sido utilizado peróxido de dicumila (DCP), peróxido de dibenzoíla e peróxido de lauroíla entre outros^[16, 22, 23], os quais são adicionados em pequenas quantidades no sistema.

Entre os monômeros utilizados estão anidrido Maleico (MA), estireno, acetato de vinila, ácido acrílico, metacrilato de glicidila (GMA), anidrido itacônico, entre outros^[22, 24].

Atualmente, os principais métodos empregados industrialmente para a reticulação de polietileno são: utilização de peróxidos ou silanos como agentes de modificação química (iniciação térmica), ou uso de radiação com ou sem a adição de peróxidos (iniciação por radiação)^[25].

A técnica de reticulação de polietileno através da grafitização com silanos vinílicos promovida por um peróxido adequado tem sido bastante estudada nos últimos anos em função das várias vantagens que oferece, como: razão custo-benefício razoável; a não necessidade de equipamentos caros; e a possibilidade de obtenção de uma estrutura tridimensional com

propriedades mecânicas relevantes, embora apresente baixa densidade de ligações cruzadas. Este processo caracteriza-se pela grafitização de um silano vinílico no polietileno, promovida pela ação de um peróxido orgânico adequado, seguida por hidrólise e condensação dos grupos silanol gerados^[10]. Esta reação é otimizada através da adição de catalisadores organometálicos^[12].

Industrialmente, os processos de reticulação do polietileno através de silanos são efetuados em extrusora em uma única etapa (Monosil) ou em duas etapas (Sioplas)^[10, 26]. Estes processos, entretanto, devem ser ajustados em função da extrusora utilizada, da configuração do parafuso, do protocolo de adição dos reagentes, dos parâmetros operacionais e das propriedades de desempenho desejadas.

A modificação da cadeia de poliolefinas, com a inserção de grupos com diferentes funcionalidades, é uma das formas de se buscar características diferenciadas a estas resinas, destacando-se a inserção de comonômeros polares, que podem atuar como compatibilizantes em blendas destas resinas com resinas polares e/ou agregar propriedades diferenciadas ao PE e PP, como maior capacidade de adesão. PP modificado com anidrido maleico talvez seja o exemplo mais comumente encontrado.

Em função da dificuldade em inserir comonômeros polares durante a polimerização devido ao sistema catalítico utilizado, as inserções destes grupos na cadeia das poliolefinas normalmente são feitas via extrusão reativa, utilizando-se comonômeros do tipo vinil e peróxidos. O tipo de peróxido utilizado, o perfil de temperatura, o perfil de rosca e tempo de residência da resina no interior do canhão da extrusora irão exercer forte influência sobre as características do produto gerado.

A inserção de comonômeros a base de vinil silano propicia outras possibilidades, uma vez que estes grupos podem conter outras funcionalidades, permitindo ainda a incorporação de outras espécies e/ou a reações específicas a partir dos novos grupos funcionais enxertados na cadeia da poliolefina. Os comonômeros vinil-trimetóxi-silano (VTES) e vinil-trimetóxi-silano (VTMS) são aqueles mais comumente utilizados em reações de inserção de grupos silanos na cadeia de poliolefinas. Os grupos etoxi ou metóxi-silano podem, após a incorporação na cadeia da poliolefina, sofrer reações de hidrólise e posterior condensação

entre os grupos silanóis formados, levando à formação de uma estrutura com elevado grau de reticulação e liberando etanol ou metanol. O esquema da Figura 3 ilustra o que ocorre.

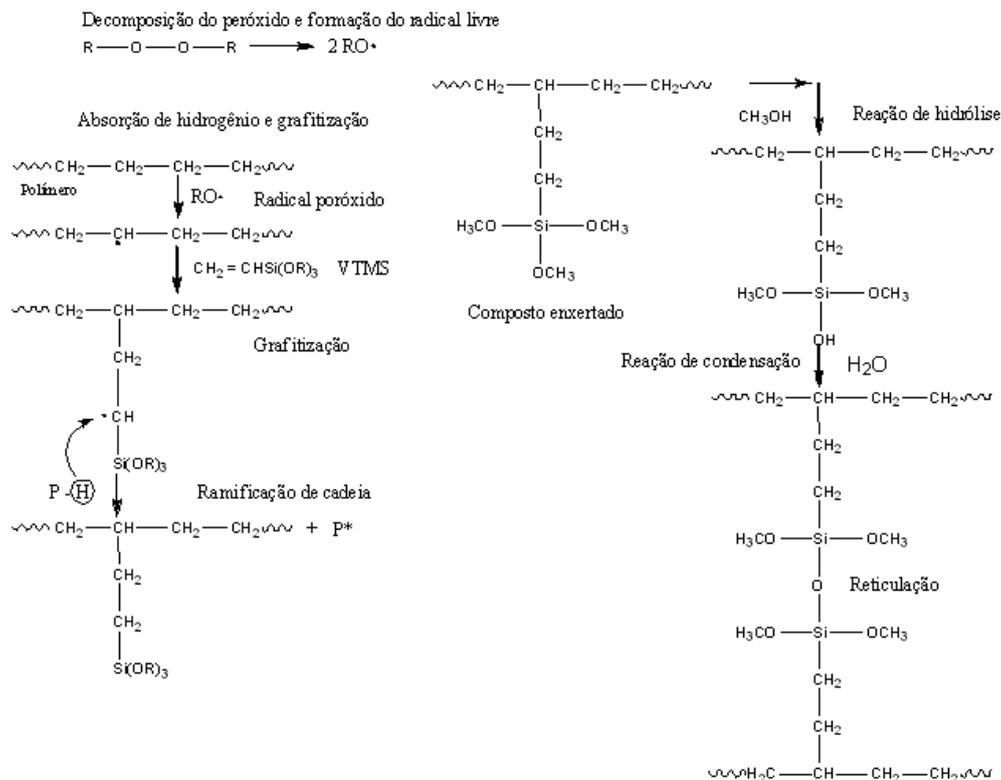


Figura 3 – Grafitização e mecanismo de reação do PE com Silano. Adaptado de [27]

2.2 ESTADO-DA-ARTE

Embora a reticulação do polietileno efetuada através de processo de extrusão reativa, envolvendo a grafitização de silanos vinílicos na cadeia polimérica, seja um processo bastante utilizado industrialmente, poucos estudos têm sido publicados sobre a influência das variáveis de processamento nas propriedades do polímero.

Pessanha e Marisa^[4] avaliaram o efeito das condições de processamento e do sistema reacional no índice de fluidez (MFI), no teor de gel e nas propriedades térmicas do polietileno linear de baixa densidade (PEBDL), grafitzado com vinyl-trimetóxi-silano (VTMS) na presença de baixas concentrações de peróxido de dicumila (DCP) e reticulado com água. Uma metodologia estatística demonstrou que o teor de silano é a variável de processamento mais significativa, quando a reação é efetuada utilizando 0,02% m/m de DCP. Aumento significativo do teor de gel do PEBDL foi obtido utilizando uma concentração maior de DCP

(0,07% m/m). O processo de formação de ligações cruzadas causou aumento na estabilidade térmica e redução significativa no grau de cristalinidade, nas temperaturas de fusão e de cristalização e nas entalpias de fusão do LLDPE. Os espectros de infravermelho (FTIR) e o aumento da estabilidade térmica demonstram que houve formação de ligações cruzadas no polímero via pontes siloxano.

Oliveira e Costa^[28] apresentaram o efeito das condições de processamento, tais como temperatura e rotação do parafuso nas propriedades mecânicas sob tração e módulo de elasticidade do polietileno de alta densidade reticulado com 3% e 4% de silano. O objetivo da avaliação foi otimizar as condições de processo visando maximizar as propriedades mecânicas. O processo foi conduzido em uma câmara de mistura Haake 9000 com diferentes rotações de rosca (50, 60 e 70 rpm). As diferentes velocidades de rotação não provocaram diferenças significativas nos valores de torque. A etapa de reticulação foi realizada no banho de imersão d'água à 120 °C em sistema fechado sob pressão. Análises de FTIR permitiram confirmar a formação de ligações cruzadas siloxano no PE reticulado (PEX) com 3% e 4% de silano. Por termogravimetria foi possível observar melhora na estabilidade térmica do PE reticulado. Os resultados demonstraram que o PEX apresentou melhores resultados de estresse e menor fluência de curto prazo quando comparado com o PEAD. Essas propriedades foram atribuídas à presença de ligações cruzadas siloxano restringindo o movimento da cadeia e do fluxo, garantindo maior resistência do material reticulado.

Gul Bali Shah e colaboradores^[29] estudaram a reação de reticulação do polietileno de baixa densidade com Vinil-Trietóxi-Silano (VTES). Foram estudados diferentes concentrações de silano (0 – 27,33 pcr) e diferentes concentrações de peróxido de benzoíla (0 – 1,25 pcr) nas propriedades mecânicas do material. Testes de hot-set, teor de gel e resistência à queima no PE reticulado foram realizados. O PE reticulado com vinil silano resultou em melhores propriedades mecânicas e resistência à queima. Foram observadas melhorias em algumas propriedades, tais como, resistência a tração, aumento no percentual de alongamento na ruptura, redução da resistência a ruptura frágil, redução no fenômeno de gotejamento durante a queima e melhor estabilidade térmica e dimensional. A concentração de silano é o principal parâmetro que influencia nessas propriedades. O PE reticulado com vinil silano foi estudado de forma detalhada, bem como a composição correspondente para atingir as melhores propriedades.

Kalyanee Sirisinha e colaboradores^[30] estudaram o efeito de portadores de silano sobre a enxertia de silano no PEAD e nas propriedades de produtos reticulados. Neste trabalho, o polietileno de alta densidade (PEAD) foi enxertado com vinil-trimetóxi-silano usando como iniciador o peróxido de dicumila.

Três tipos de copolímeros de etileno foram utilizados como portadores de silano (EVA, EB, e EO), e foram avaliados quanto à sua capacidade de auxiliar na enxertia do silano no PEAD. Resultados de teor de gel e propriedades reológicas mostraram aumento na taxa de reticulação e na rede de ligações cruzadas promovidos pelos portadores. Análises termogravimétricas (TGA) indicaram um aumento acentuado da estabilidade térmica, bem como da energia de ativação térmica, em comparação com o PEAD puro. A presença de ligações cruzadas também resultou em uma ligeira melhora na tensão de escoamento, resistência à tração e módulo.

Nadka Tzankova^[31] avaliou a enxertia de vinil-trietóxi-silano (VTES) em polietileno (PE) com o auxílio de pequenas quantidades de peróxido (0,05 – 0,15%). O material foi testado e avaliado em processo de filme tubular. Para manter boa processabilidade e garantir a fusão do material no interior do canhão, foi mantido um baixo grau de reticulação durante o processo. A possibilidade de obtenção de filmes de PE modificados com melhores propriedades mecânicas e ligações cruzadas regularmente distribuídas em uma única etapa de processamento demonstra a complexidade deste estudo. A concentração de aditivos foi estabelecida através de estudos preliminares, em misturador interno de bancada, onde foi possível processar filme balão de PE modificado. O processo de reticulação foi realizado com tratamento de água aquecido diretamente no filme. O PE modificado foi avaliado quanto a propriedades mecânicas, reológicas, testes de extração e análises calorimétricas. As avaliações das principais propriedades mecânicas foram muito importantes do ponto de vista da aplicação do produto final. O módulo de elasticidade e a resistência ao rasgo dos filmes modificados, tanto no sentido de extrusão quanto no sentido transversal à máquina melhorou com o aumento da concentração de VTES. Também foram observadas pequenas reduções da resistência à tração e alongamento na ruptura.

Oliveira^[3] otimizou as condições de processamento, tais como, faixa de temperatura e rotação do parafuso para garantir ao polietileno de alta densidade (PEAD), modificado quimicamente por adição de silano, melhores propriedades mecânicas. Com a otimização, a faixa de temperatura (185, 195, 215, 200 °C) e a rotação de 60 rpm foram transportadas para uma extrusora monorosca, onde a grafitação do material foi promovida com a mistura de PEAD e 5% de peróxido com 3 e 4% de silano. Os produtos finais, em forma de fitas, permitiram a obtenção de corpos de prova que foram reticulados, sob pressão, com água a 100 °C em um sistema fechado. A caracterização do polietileno reticulado (PEX) foi realizada por extração com tricloroetileno, conforme a norma ASTM D 2765, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios X e por análise termogravimétrica (TGA). A melhora das propriedades mecânicas foi confirmada através de ensaios mecânicos de tração e fluência. O valor de tensão encontrado para o PEX com 4% de silano foi de aproximadamente 28 MPa, valor que foi superior ao do PEAD (24,5 MPa) e similar ao do PEX com 3% de silano (27 MPa). Essa diferença está relacionada às ligações cruzadas que garantem maior resistência ao material reticulado. Todavia, todos os materiais envelhecidos em petróleo apresentaram valor de tensão de aproximadamente 23 MPa, devido ao efeito plastificante na estrutura química dos materiais. As ligações cruzadas siloxano garantiram a melhora de estabilidade térmica dos materiais reticulados. Essa melhora foi significativa, pois o aumento da temperatura do PEX com 4% de silano foi de 10 °C, comparado ao valor encontrado para o PEAD, conforme observado pela DTA. Com os materiais submetidos aos ensaios mecânicos de tração e fluência, pode-se observar que os materiais envelhecidos em petróleo apresentaram menor resistência mecânica que os materiais não envelhecidos envelhecidos em álcool combustível. Essa diferença ocorreu devido ao petróleo se comportar como um agente plastificante reduzindo as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Este efeito também possibilitou verificar o quanto esse fluido pode afetar as propriedades mecânicas dos materiais.

Com base na literatura apresentada, é possível observar a importância e relevância dos estudos envolvendo PEs grafitados. Nas literaturas nacionais e internacionais não é apresentado vasto conteúdo sobre PEAD grafitado com grupos silanóis. Portanto, o estudo do PEAD grafitado com Vinil-Trimetóxi-Silano por processo de extrusão reativa tende a nos apresentar novos conceitos e possibilidades de desenvolvimento do PEAD para novas

aplicações. O VTMS é o mais comumente utilizado por apresentar ótimos resultados de estabilidade química e térmica e excelente processabilidade.

Estudos realizados pela Dow Corning, e divulgados em 2010^[55] demonstram que o PE reticulado apresenta inúmeras vantagens, tais como, resistência a temperatura, resistência química, melhora das propriedades mecânicas, resistência à quebra e ao tensofissuramento e resistência a abrasão. Na Figura 4 é possível observar a curva de teor de gel versus concentração de VTMS divulgado pela Dow.

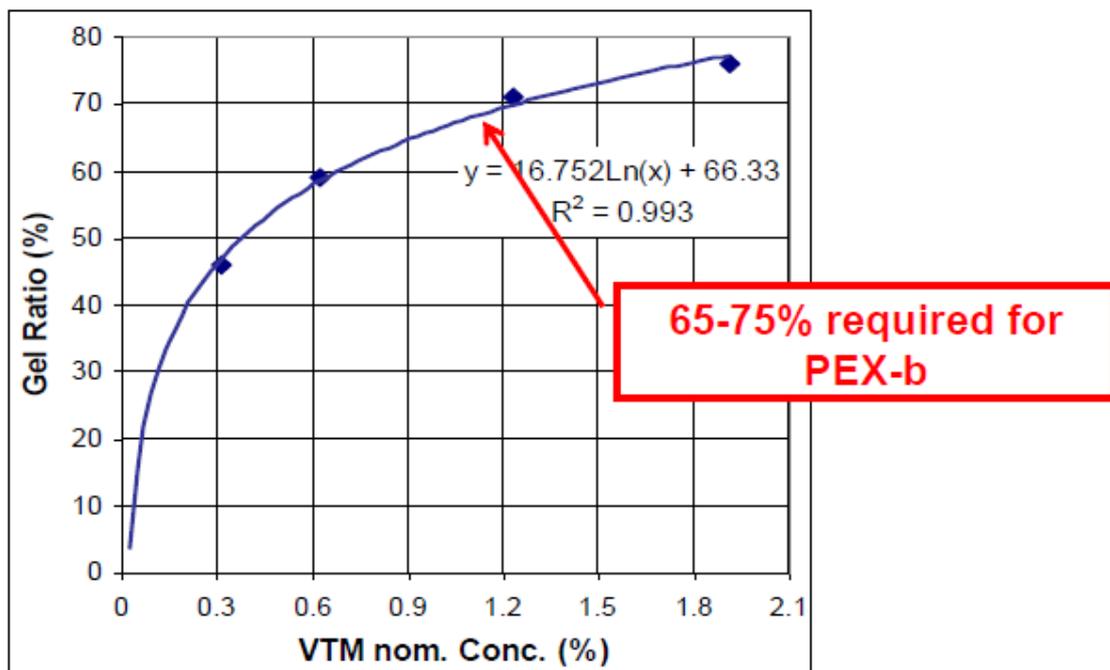


Figura 4 – Curva de Teor de gel versus concentração de VTMS da Dow Corning

Alguns trabalhos sobre reticulação dos polietilenos (PEAD, PEBD e PEBDL) nas mais variadas condições foram desenvolvidos ao longo dos tempos^[32, 33, 34]. A maioria procura identificar a reticulação e verificar sua influência sobre as propriedades dos polietilenos. Fatores que influenciam a reticulação do PEAD, como tipo de processamento, teor de peróxido, teor de silano, grau de reticulação, teor de gel e densidade de ligação cruzada serão abordados neste trabalho. Além disso, esse estudo visa avaliar a eficiência do processo de silanização em extrusora de dupla rosca e as características de resistência ao impacto a baixa temperatura para PEAD reticulado.

3 PARTE EXPERIMENTAL

A seguir é descrito os materiais utilizados neste trabalho, bem como os métodos empregados para a preparação das amostras, processamento e caracterização, tanto dos materiais quanto dos corpos-de-prova. O trabalho foi realizado no Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) da Braskem.

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram utilizadas esferas de polietileno de alta densidade (PEAD) não aditivadas (Braskem S.A.), com as seguintes propriedades físicas: $d = 0,9475 \text{ g/cm}^3$, MFI = $5,0 \pm 0,1 \text{ g/ 10 min (190 }^\circ\text{C/2,16 kg)}$ e $12,4 \pm 0,8 \text{ g/ 10 min (190 }^\circ\text{C/5,0 kg)}$. O peróxido de dicumila utilizado (DCP, Lupersol 101 da Akzo Nobel Chemicals) apresentou tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de 5,4 s a 200 °C e temperatura de degradação de 177 °C. O agente de grafitação usado nesse estudo foi o vinil-trimetóxi-silano (VTMS, Z-6518 da Dow Corning do Brasil Ltda.) Como agente catalisador, foi utilizado o máster de dibutil dilaurato de estanho em PEBDL com MFI de 3,0 g/10min, teor de estanho de 1900 ppm e teor de água, determinado pelo método de Karl Fischer, $\leq 200 \text{ ppm}$.

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram preparadas na extrusora Coperion ZSK-18 de rosca dupla co-rotante com parafuso segmentado; $D = 18 \text{ mm}$, $L/D = 40$ e com 8 zonas de aquecimento. A seguir o configuração da rosca utilizada no trabalho.



Figura 5 – Foto ilustrativa das roscas de extrusão

Tabela I – Configuração dos elementos de rosca utilizado.

Elementos de rosca	Comprimento (mm)
sc 16/16	16
sc 36/36	36
sc 24/24	24
sc 24/24	24
kb 45/5/36	36
kb 45/5/24	24
sc 24/12 LH	12
sc 36/36	36
kb 45/5/36	36
kb 45/5/24	24
sc 36/36	36
sc 36/18	18
Total (mm)	1042



Figura 6 - Segmentos de transporte de materiais, sc



Figura 7 - Segmentos de malaxagem ou cisalhamento de material, kb

Foram preparadas 10 amostras contendo diferentes teores de peróxido (Lupersol 101) e agente de grafitação Vinil-trimetóxi-silano (VTMS), utilizando como matriz polimérica esferas não aditivadas de Polietileno de Alta Densidade, conforme apresentado na Tabela II. Os teores de peróxido e silano incorporados foram definidos de acordo com estudos preliminares realizados PEBDL. As misturas foram inicialmente homogeneizadas no misturador Mecanoplast, dotado de pás inoxidáveis e ajuste de velocidade por 10 minutos e em seguida processadas. Não foi utilizado nenhum tipo de aditivação na preparação das amostras, tais como, antioxidantes ou estabilizantes térmicos a fim de não haver influência desses na incorporação do silano. A seguir a tabela contendo a identificação das amostras:

Tabela II - Identificação das amostras grafitizadas

Amostras	Peróxido (ppm)	VTMS (%)
Branco	-	-
G-1 - 400/0,8	400	0,8
G-2 - 800/0,8	800	0,8
G-3 - 1200/0,8	1200	0,8
G-4 - 400/1,2	400	1,2
G-5 - 800/1,2	800	1,2
G-6 - 1200/1,2	1200	1,2
G-7 - 400/1,6	400	1,6
G-8 - 800/1,6	800	1,6
G-9 - 1200/1,6	1200	1,6

O perfil de temperatura utilizado nas zonas de aquecimento do barril da extrusora, da alimentação até a dosagem foi 170-180-190-200-210-210-210-210°C e a velocidade de rotação do parafuso de 270 rpm. Nessas condições a produtividade da máquina se manteve em aproximadamente 5 kg/h e o tempo de residência dos materiais na extrusora foi de aproximadamente 2 min.



Figura 8 - Extrusora Coperion ZSK-18 de rosca dupla co-rotante

Aos grânulos (amostras) preparados na extrusora ZSK-18, foi adicionado 5% do agente catalisador (máster de Dibutil Dilaurato de estanho) a fim de auxiliar na reticulação em banho de imersão em H₂O a 95 °C. O teor de catalisador utilizado nesse trabalho foi definido de acordo com trabalhos realizados anteriormente. Utilizou-se uma extrusora monorosca marca Oryzon modelo OZ-E-EX-L-25; D = 25 mm, L/D = 25 e com 6 zonas de aquecimento com perfil de temperatura (da alimentação até a dosagem) de 150-160-180-190-200-190°C e velocidade de rotação do parafuso de 50 rpm.



Figura 9 - Extrusora monorosca marca Oryzon modelo OZ-E-EX-L-25

Os corpos-de-prova para o ensaio de hot-set e grau de reticulação foram coletados a partir dos espaguetes durante o processo de extrusão na Oryzon. Para tal, tencionou-se manualmente o espaguete dentro da calha d'água até atingir o diâmetro de aproximadamente 2 mm. Os espaguetes coletados foram secos e encaminhados para análises.

Devido à presença do catalisador, os grânulos já apresentaram um início de reticulação, mesmo antes do processo de imersão em banho aquecido. Assim, não foi possível preparar placas prensadas para posterior usinagem de corpos-de-prova. Para obter placas prensadas com as qualidades requeridas, as amostras foram coletadas ainda no estado fundido na saída da extrusora diretamente num molde de metal do tipo macho e fêmea com diâmetro de 220 mm. A amostra foi imediatamente levada a prensa pré-aquecida a uma temperatura de 190 °C. Em seguida, submetida a uma força de fechamento de 13 ton por um período de 20 min. As amostras foram resfriadas a uma taxa de 15 ± 2 °C/min e em seguida extraídas do molde. Para facilitar a extração das placas do molde, foram utilizados filmes de poliéster entre as superfícies interna do molde e o material. Para o procedimento de prensagem foi utilizado uma prensa hidráulica modelo G302H WABACH, com 4 pratos 30 x 30 cm² com aquecimento e resfriamento e força de fechamento de 30 toneladas. A prensa dispõe de sistema de resfriamento com taxa controlada.



Figura 10 - Prensa hidráulica modelo G302H WABACH

Os corpos-de-prova para o ensaio de resistência ao impacto Izod foram obtidos em uma fresadora de topo, marca ROLAND modelo MDX-540. Foram preparados 20 corpos-de-prova, que foram posteriormente entalhados e colocados em banho de H₂O a 95 °C.



Figura 11 - Fresadora de topo marca ROLAND modelo MDX-540

O processo de reticulação foi realizado em banho d'água fechado da marca IPT em temperatura constante de 95 °C. Foram retiradas amostras após os seguintes tempos de imersão: 1, 3, 5 e 10 h. As amostras foram colocadas no banho na forma de espaguete para análises de Hot-Set e Grau de Reticulação e na forma de corpos-de-prova devidamente entalhados para Impacto Izod.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 Determinação do Índice de Fluidez (MFI)

A determinação do índice de fluidez foi medida utilizando-se pesos de 5,0 e 21,6 kg, os quais forçam a amostra que está fundida no interior de um barril de paredes lisas a escoar através de um orifício cilíndrico vertical (matriz) com temperatura controlada ($190 \pm 0,2$ °C para PE). Uma massa de polímero de aproximadamente $4,0 \pm 0,1$ g foi introduzida no orifício superior do aparelho, aguardando-se 300 s para fusão e equilíbrio térmico, quando então iniciou o teste. Alíquotas de massa foram colhidas e pesadas em períodos de 60 s, possibilitando assim a determinação do índice de fluidez (IF ou MFI, melt flow index), ou seja, a quantidade de massa que flui através da matriz do aparelho no tempo de 10 min.

Unidade $[g.(10min)^{-1}]$ ou $[dg.min^{-1}]$. O procedimento experimental é regulamentado pela norma ASTM D 1238^[35]. Para a realização dos ensaios foi utilizado o Plastômetro automático CEAST modelo 6942 cedido pela Braskem S.A



Figura 12 - Plastômetro automático CEAST modelo 6942

3.3.2 Purificação das amostras

Para análise de purificação, foi pesado 1 g de amostra, transferido para um balão de 500 mL e adicionado 150 mL de xileno P.A. A amostra foi mantida em sistema de refluxo à 135 ± 1 °C sob corrente de nitrogênio por 30 minutos.

Decorrido os 30 min. de solubilização, o aquecimento foi desligado e a agitação mantida, resfriando o sistema até uma temperatura de 100 °C. Em seguida o balão foi transferido para o banho de água termostaticado a 25 °C e mantido no banho até atingir esta temperatura.

Após a estabilização da temperatura, foi adicionado ao balão 150 mL de metanol P.A. e 150 mL de acetona P.A., e transferido para uma placa magnética com agitação até total precipitação do polímero. Após, o precipitado foi filtrado com o auxílio de papel filtro para um béquer e adicionado 200 mL de acetona P.A. O béquer foi colocado no ultrassom por 15

minutos e a amostra filtrada. O precipitado foi seco em estufa a vácuo a 70 ± 10 °C, por 45 minutos.

3.3.3 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X

A análise por Fluorescência de Raios X (FRX) apresenta a vantagem de ser uma técnica qualitativa e quantitativa da composição elementar pela excitação de átomos e detecção de seus raios X característicos, sendo possível a utilização de amostras na forma líquida ou sólida (placas, filmes ou pós) sem necessidade de tratamento prévio e a análise é realizada em poucos minutos.

As amostras são analisadas qualitativas, semi-quantitativas e quantitativamente de acordo com o tipo e/ou quantidade de amostra a ser analisada, pois no método quantitativo somente amostras sólidas e com curva de calibração obtida a partir de padrões podem ser analisadas. São adicionados aditivos puros em resina sem aditivação sob proporções adequadas e analisados em técnicas apropriadas (por exemplo: absorção atômica) para a construção da curva de calibração, ou então, são adquiridos padrões externos certificados com concentração de certos elementos conhecidos. As amostras podem ser preparadas em forma de discos de aproximadamente 4 cm de diâmetro e 2,5 mm de espessura (no mínimo), em pó com granulometria adequada ou ainda líquidas. As amostras são analisadas qualitativamente ou semi-quantitativamente (onde são obtidos valores aproximados com o uso de uma curva de calibração gerada internamente pelo próprio equipamento) de acordo com a necessidade do resultado.

A metodologia para a determinação do teor de Silício foge ao padrão de discos prensados, pois a amostra não deve sofrer nenhum tipo de aquecimento. Para isso foi criada uma metodologia onde o material é analisado na sua forma inicial de pellets, onde os mesmos estarão enxertados com aditivação de silanos. A amostra é analisada em um suporte plástico, com fundo de filme de poliéster de 2,5 μm , com aproximadamente 5 g de amostra. Em seguida, o material é analisado em atmosfera de gás hélio. O resultado é expresso em ppm do elemento silício. A análise é realizada em duplicata.

Para a realização dos ensaios foi utilizado o Espectrofotômetro de fluorescência de Raios X modelo S4 Explorer da marca Bruker.



Figura 13 - Espectrofotômetro de fluorescência de Raios X modelo S4 Explorer da Bruker

3.3.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha (IR) corresponde a parte do espectro situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção mais importante para a química orgânica está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de as ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (de níveis vibracionais). Se a molécula receber luz com “exatamente” a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida, desde que sejam atendidas determinadas condições. Para que uma vibração apareça no espectro IR, a molécula precisa sofrer uma variação no seu momento dipolar durante essa vibração. As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento

assimétrico, tesoura, rotação, *wag* e *twist*. Com a transformada de Fourier a coleta do espectro ocorre mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da luz infravermelha monocromática, como ocorria nos primeiros espectrômetros, à luz IR (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Aplicando-se uma transformada de Fourier neste sinal resultante, obtém-se um espectro idêntico ao da espectroscopia IR convencional.

Para o ensaio de FTIR, filmes finos, com aproximadamente 100 μm de espessura foram obtidos por prensagem a quente na temperatura de 170 $^{\circ}\text{C}$, durante 1 min. Os espectros foram obtidos com 32 scans, resolução de 4 cm^{-1} e em atmosfera de N_2 . Para a realização dos ensaios foi utilizado o Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier marca Thermo Nicolet modelo Nexus 470.



Figura 14 - Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier marca Thermo Nicolet modelo Nexus 470

3.3.5 Determinação do Teor de Gel

As amostras coletadas do banho aquecido foram pesadas e imersas em xileno em ebulição por 8 horas. Após a extração, as amostras foram removidas, lavadas com xileno, secas e pesadas novamente. O peso da amostra retida após a extração menos o peso da carga foi dividido pela diferença entre os pesos inicial da amostra e o da carga e multiplicado por 100 para fornecer a porcentagem de géis da amostra. Esta metodologia segue as instruções da ASTM D 2765^[36]. A seguir a equação 1 para determinação do teor de gel.

$$\text{Teor}_{\text{gel}} = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100 \text{ (equação 1)}$$

Onde, m_f é a massa final e m_i é a massa inicial.



Figura 15 – Sistema de extração para determinação do teor de gel

3.3.6 Análise de Resistência ao Alongamento a Quente sob Carga (Hot-Set)

Para análises de hot-set foram cortados 6 corpos-de-prova de 200 mm de comprimento. Em cada CP foi medido o centro e marcado 10 mm para cada lado. Calculou-se a área transversal do CP considerando o diâmetro no centro do comprimento da amostra. A carga de tensionamento é calculada para que a amostra fique submetida a uma carga de 0,2 MPa

Os CP's são montados no dispositivo com suas respectivas cargas e submetidos por 15 minutos em estufa com circulação de ar à 200 °C. Ao final dos 15 min. é verificada a distância entre os pontos marcados. O valor obtido representa o alongamento a quente máximo sob carga. Após a medição, a carga foi retirada e os CPs mantidos em estufa a 200 °C por 5 minutos. Ao final, retiram-se os CP's da estufa, mantendo-os em temperatura ambiente. Com

os CP's na temperatura ambiente é feito novamente a verificação da distância entre as marcas de referência. O valor obtido representa a recuperação elástica do material após cessada a carga. O método baseia-se na norma IEC 60811-1-4.

Para análise de resistência ao alongamento sob carga (HOT-SET) utilizou-se uma estufa com circulação de ar marca BICASA, dispositivo para fixação de corpos de prova, dispositivo para tensionamento e Balança analítica.

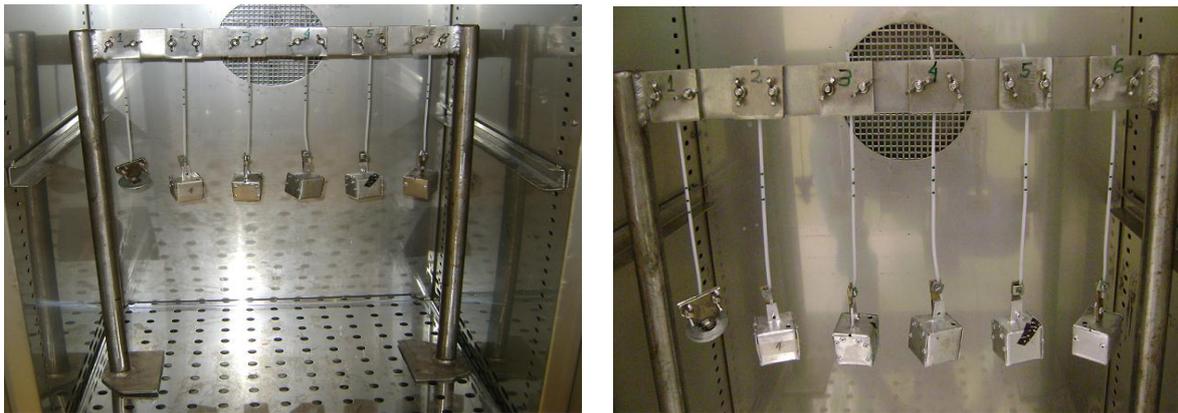


Figura 16 – Sistema para avaliação de hot-set

3.3.7 Análise de Inchamento

Das placas obtidas por processo de prensagem, foram usinados 30 corpos-de-prova com dimensões de 10 x 10 x 3 mm. Foram utilizados 3 corpos-de-prova por amostra e por solvente. Os materiais foram pesados e imersos nos solventes selecionados: n-pentano, heptano, ciclohexano, xileno, metil etil cetona e etanol. O inchamento foi feito a temperatura ambiente, na ausência de luz por período de 24 horas, conforme descrito nas normas ASTM D 471^[37] e ASTM D 1239^[38], as quais utilizam a seguinte relação:

$$S\% = [(W - W_0) / W_0] \cdot 100 \text{ (equação 2)}$$

Sendo S% o inchamento no equilíbrio; W o peso final do corpo de prova e W_0 o peso inicial.

No método de inchamento no equilíbrio, o polímero é submetido ao inchamento em vários solventes, escolhidos de forma a cobrir uma faixa de valores de parâmetro de solubilidade (δ). O valor de δ do polímero (δ_2) será igual ao do solvente (δ_1) no qual o

inchamento for máximo. De acordo com a literatura, a dependência entre o grau de inchamento no equilíbrio de um polímero (Q) em um líquido de baixo peso molecular e o δ deste líquido é expressa por uma curva de Q (ordenada) contra δ (abscissa), a qual passa por um máximo, e cuja equação é a seguinte:

$$Q = Q_{m\acute{a}x} \exp [-V_l (\delta_l - \delta_2)^2] \text{ (equação 3)}$$

sendo V_l o volume molar do solvente. O parâmetro de solubilidade do polímero (δ_2) será igual ao valor de parâmetro de solubilidade do solvente (δ_l) correspondente a $Q_{m\acute{a}x}$. Explicitando δ_2 na Equação 3, temos:

$$\delta_2 = \delta_l \pm [(1/V_l) \ln (Q_{m\acute{a}x} / Q)]^{1/2} \text{ (equação 4)}$$

Colocando em gráfico $[(1/V_l) \ln (Q_{m\acute{a}x} / Q)]^{1/2}$ contra δ_l , teremos uma reta. No ponto em que esta reta intercepta o eixo da abscissa, $\delta_l = \delta_2$. Quando o inchamento for máximo ($Q = Q_{m\acute{a}x}$), δ_l será igual a δ_2 .

O grau de inchamento no equilíbrio expresso pelo parâmetro Q é também chamado de coeficiente de inchamento no equilíbrio e é determinado experimentalmente pela relação:

$$Q = (m - m_o) / m_o \cdot \rho \text{ (equação 5)}$$

na qual m_o é a massa do polímero seco, m a massa do polímero inchado e ρ a densidade do solvente^[39].

Uma vez determinado o solvente no qual o inchamento é máximo ($Q_{m\acute{a}x}$), é possível determinar o valor do parâmetro de solubilidade (δ_2), conforme descrito anteriormente. O parâmetro de interação polímero-solvente, χ pode ser decomposto em seus componentes entrópico (χ_s) e entálpico (χ_h), por ser um parâmetro de energia livre^[40, 41]. Assim:

$$\chi = \chi_h + \chi_s \text{ (equação 6)}$$

Sendo,

$$\chi_h = (\delta_1 - \delta_2)^2 / RT \text{ (equação 7)}$$

onde R a constante dos gases e T a temperatura absoluta^[41].

Nas condições de inchamento máximo, a contribuição de χ_h é mínima e o valor do parâmetro de interação é, praticamente igual à contribuição entrópica. A literatura tem usado o valor de 0,34 para χ_s .

A partir dos dados de inchamento no equilíbrio, a densidade de ligações cruzadas (ν) e o correspondente peso molecular médio entre os pontos de entrecruzamento (M_c) podem ser calculados, com a aplicação da Equação de Flory-Rehner (Equação 7). O método universalmente adotado para esta determinação baseia-se na teoria de Flory-Rehner e usa dados de inchamento em solventes^[42]. Outros métodos encontram-se também descritos na literatura. A relação de Flory-Rehner origina-se da combinação da teoria de Flory-Huggins para misturas polímero-solvente com a teoria da mecânica estatística para a variação da energia livre provocada pelo inchamento. A equação resultante, descrita abaixo, relaciona o inchamento com a densidade de ligações cruzadas em sistemas onde estas se movem simultaneamente e com a mesma velocidade (“*affine deformation*”) durante o inchamento da amostra.

$$U = - [\ln (1-Vr) + Vr + \chi Vr^2] / [\rho V_l (Vr^{1/3} - Vr / 2)] \text{ (equação 8)}$$

Nesta equação, ν é a densidade de ligações cruzadas que corresponde ao número de cadeias efetivo por unidade de volume e é igual a ρ/M_c sendo ρ a densidade do polímero e M_c o peso molecular médio entre pontos de entrecruzamento. V_r é o volume reduzido (volume da amostra seca/volume da amostra inchada), χ o parâmetro de interação polímero-solvente e V_l o volume molar do solvente puro.

3.3.8 Resistência ao Impacto Izod

Nos ensaios de resistência ao impacto Izod foram utilizados corpos-de-prova obtidos a partir do processo de prensagem e fresagem, conforme dimensões regulamentadas pela norma ASTM D 256^[46]. Em seguida os CP's foram entalhados na metade de seu comprimento, na forma de “V”, com profundidade de 2,5 mm e ângulo de 45°, utilizando-se um entalhador automático. As amostras foram submetidas ao impacto, efetuando-se a medida da resistência

ao impacto diretamente no aparelho. A energia nominal do pêndulo foi de 2,7 J. Antes da realização dos ensaios, as amostras foram climatizadas por 40 horas a uma temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de $50\pm 5\%$.

Para a realização dos ensaios foi utilizado o equipamento de impacto por pêndulo marca CEAST modelo Resil Impactor.



Figura 17 - Equipamento de impacto por pêndulo marca CEAST

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados referentes às misturas contendo diferentes teores de peróxido e silano, assim como os métodos de caracterização utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Durante o processo de extrusão, foi observado aumento na pressão de massa e no torque da máquina com o aumento dos teores de peróxido, isto se deve a redução do índice de fluidez e conseqüentemente aumento da viscosidade dos materiais. Também foi observado que a variação do teor de VTMS não influencia de maneira significativa os valores de pressão de massa e torque. Em todas as amostras, foi observado um aumento médio de aproximadamente 11% nos valores de pressão de massa entre amostras contendo 400 ppm e 1200 ppm de peróxido. Os resultados podem ser observados na Tabela III e Figura 18. Isso se explica devido a reticulação das cadeias poliméricas na presença de peróxido, iniciador de radicais livres, promovendo as ligação C-C e aumentando a Massa Molecular Média (M_n).

Tabela III – Parâmetro de máquina ZSK 18.

Amostras		Branco	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
VTMS	%	0		0,8			1,2			1,6	
Peróxido	ppm	0	400	800	1200	400	800	1200	400	800	1200
Temperatura de massa	°C	219	219	219	219	221	219	222	219	220	218
Pressão de massa	bar	30	32	33	37	32	33	34	30	32	34
Torque	%	74	76	78	92	78	80	83	76	80	84

Perfil de temperatura: 170/180/190/200/210/210/210/210 °C; Rotação da rosca: 270 rpm; Produtividade: 5,0 Kg/h

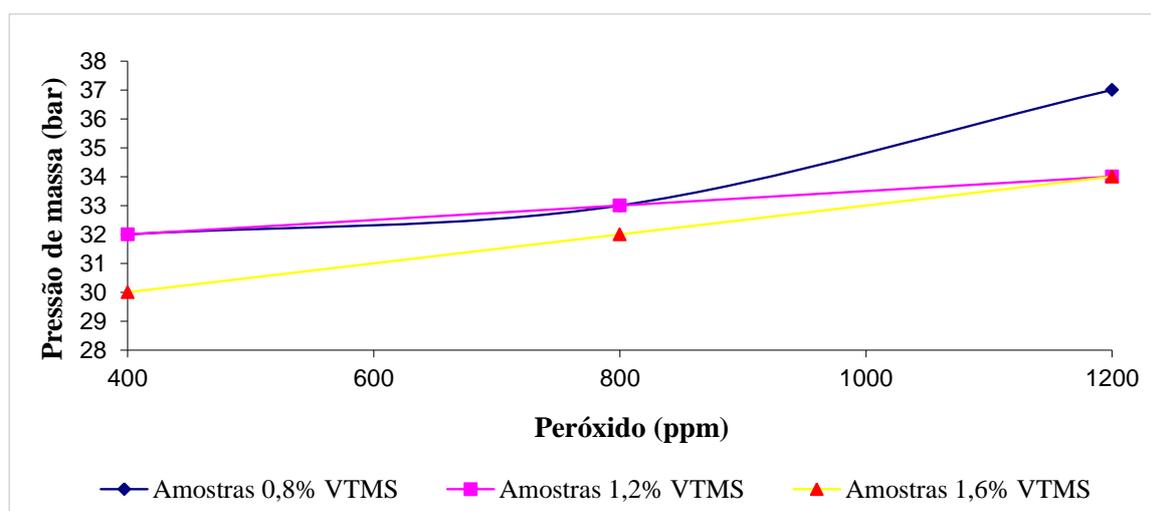


Figura 18 – Influência do teor de peróxido na pressão de massa

O índice de fluidez 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 molar e ramificações, bem como da distribuição dessas propriedades. Ademais, é criticamente influenciado pelas condições de medida. Devido à simplicidade da técnica empregada na determinação deste parâmetro, dados de MFI foram obtidos neste trabalho para acompanhar o processo de extensão de cadeia, capacidade de escoamento e formação de ligações cruzadas no polietileno. São apresentados na Tabela IV, os resultados da determinação do índice de fluidez (MFI) dos produtos de reação do PEAD com peróxido e silano. As análises foram realizadas imediatamente após o término de cada granulação^[4].

Tabela IV – Avaliação dos resultados de MFI com peróxido e VTMS

Amostras		Branco	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
VTMS	%	0		0,8			1,2			1,6	
Peróxido	ppm	0	400	800	1200	400	800	1200	400	800	1200
MFI 190°C/5,0	g/10min.	12,4	6,2	3,5	2,3	6,2	3,1	3,0	3,6	2,7	1,2
MFI 190°C/21,6	g/10min.	128,0	86	71	50	77	70	46	81	68	56

Pode ser observado na Tabela IV que a uma concentração fixa de VTMS, à medida que o teor de peróxido é aumentado no sistema reacional, há uma redução nos valores de MFI. Estes resultados podem ser atribuídos às reações de extensão de cadeia que dão origem a moléculas com massa molar mais elevada, causadas pela ação do peróxido, uma vez que, de acordo com a literatura, o peróxido leva a queda acentuada do índice de fluidez, provavelmente porque os radicais formados na cadeia polimérica estão reagindo entre si causando o aumento da massa molar. No entanto, a queda no MFI após a incorporação do peróxido e silano possa ser também atribuída à formação de pontes siloxanos Si-O-Si formadas durante ou logo após o processamento. Na Figura 21 também é possível observar que a variação nos teores de VTMS tende a uma redução do MFI, mas não de forma tão significativa quanto a variação do peróxido.

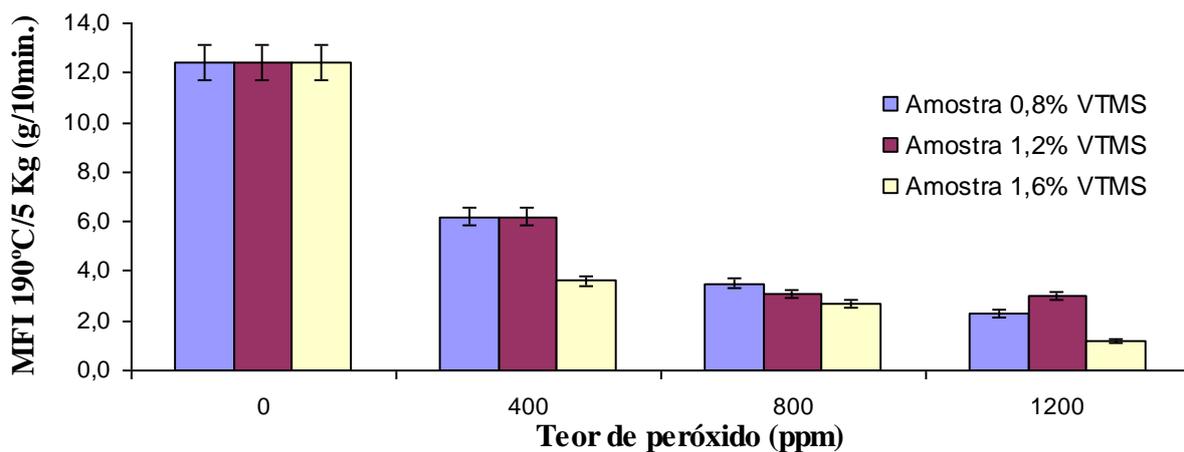


Figura 19 – Influência do teor de peróxido no MFI 190 °C/5,0

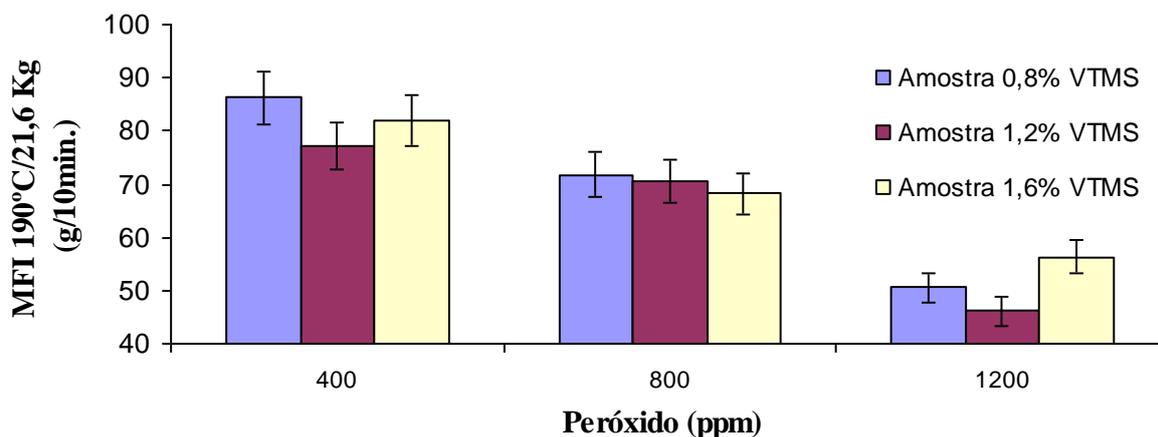


Figura 20 – Influência do teor de peróxido no MFI 190 °C/21,6

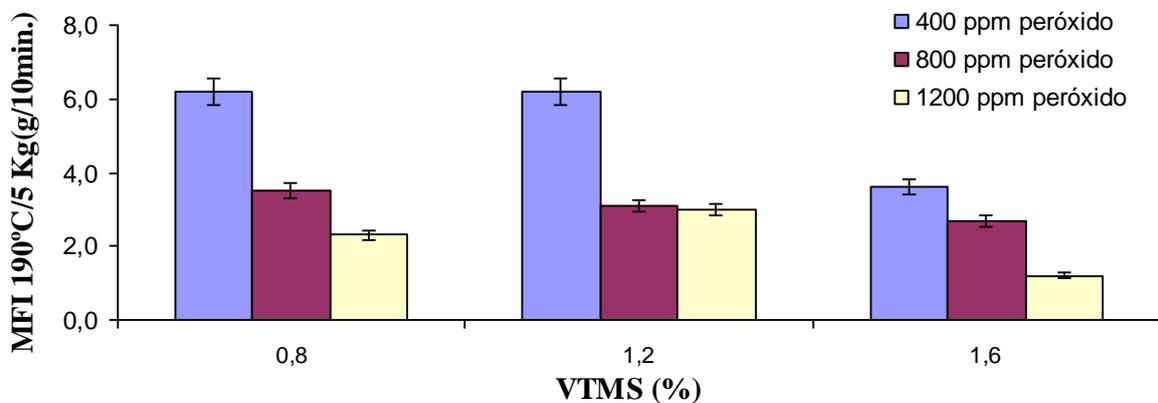


Figura 21 – Influência do teor de VTMS no MFI 190 °C/5,0

A análise de Fluorescência de raios X foi utilizada para quantificar o silício incorporado na matriz polimérica. Foram analisadas inicialmente cinco amostras, sendo essas analisadas antes e após processo de purificação (solubilização e precipitação). A purificação das amostras foi realizada para remover o silício não incorporado na matriz polimérica durante o processo de extrusão reativa. Os resultados de teor de silício por raios X pode ser observados na Tabela V.

Tabela V – Avaliação do teor de Si por Florescência de Raios X

Amostras		G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
VTMS (teórico)	ppm	8000			12000			16000		
Peróxido	ppm	400	800	1200	400	800	1200	400	800	1200
Teor de Silício (raio-x)	ppm	1640	1623	1563	2063	2255	2312	2899	3094	3049
Teor de VTMS (raio-x)	ppm	8724	8634	8315	10975	12000	12303	15427	16462	16225
Teor de Silício (pós purificação)	ppm	1648	*	*	2101	2299	2246	3211	*	*
Teor de VTMS (pós purificação)	ppm	8767	*	*	11180	12234	11952	17087	*	*

* = Não determinado

Verificou-se que os teores de silício presente nas amostras estavam aproximadamente entre 0,16% e 0,3%, o que corresponde à dosagem de 0,8% à 1,6% de VTMS. Mesmo após processo de purificação, a concentração dos teores observados por raios X permaneceram praticamente inalterada, ou seja, há fortes indícios de que praticamente todo o comonômero adicionado durante processo de extrusão está sendo grafítizado. Os resultados comparativos são ilustrados na Figura 22.

Analisando os resultados das amostras *G-4-400/1,2*, *G-5-800/1,2* e *G-6-1200/1,2* (Figura 22) é possível observar que a variação dos teores de peróxido, entre 400 ppm e 1200 ppm não influenciou de forma significativa a incorporação do grupo vinil-silano na cadeia polimérica, visto que os resultados permaneceram praticamente inalterados, ou seja, todo silício dosado foi incorporado na matriz polimérica. Isso pode ser analisado como um indício de que 400 ppm de peróxido seja o suficiente para incorporar todo silício adicionado. O que também pode ser observado é o aumento da concentração de Si, característico do aumento da concentração de VTMS adicionado.

No sentido de avaliar de forma mais crítica a incorporação do vinil-silano na cadeia polimérica, foram analisadas as amostras *G-1-400/0,8* e *G-7-400/1,6*, pois quanto menor a

concentração de peróxido, menor o número de radicais livres formados e consequentemente, menor a incorporação do vinil-silano. Nesse sentido, era esperado que na amostra *G-7-400/1,6*, não houvesse a incorporação total do silício adicionado. No entanto, conforme observado na Figura 22, mesmo nas condições de menor concentração de peróxido e maior concentração de VTMS, houve total incorporação do vinil-silano adicionado, indicando novamente a possibilidade de excesso de peróxido na reação.

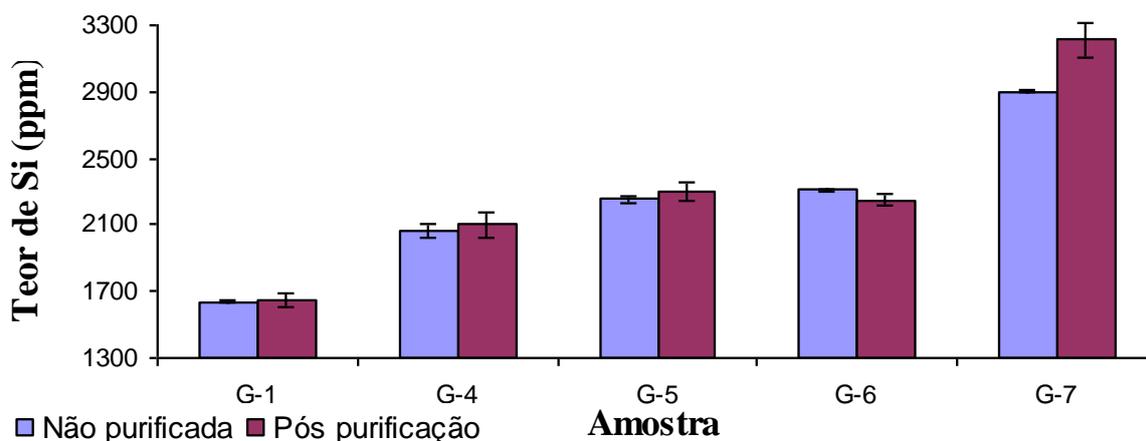


Figura 22 – Teor de Si por Fluorescência de raios X

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi utilizada neste estudo para indicar a ocorrência de grafitação do VTMS na cadeia do polietileno, assim como de formação de ligações cruzadas siloxano (Si-O-Si). O espectro da amostra *G-5-800/1,2* com 1,2% de VTMS e 800 ppm de DCP é apresentado na Figura 23. São observadas bandas de deformação em 720, 1460, 2850 e 2916 cm^{-1} , característicos de polietileno. Essas bandas são atribuídas a deformação axial simétrica no plano e à deformação angular fora do plano CH_2 . Também são observadas bandas em 799, 1090 e 1190 cm^{-1} , atribuídas à ligações Si-O- CH_3 . Essas bandas também foram observadas por Sirisinha e Chimdist^[4, 43]. Na Figura 24 são apresentados os espectro do PEAD puro e das amostras *G-4-400/1,2*, *G-5-800/1,2* e *G-6-1200/1,2*. É possível observar as bandas características do silano em todas as amostras.

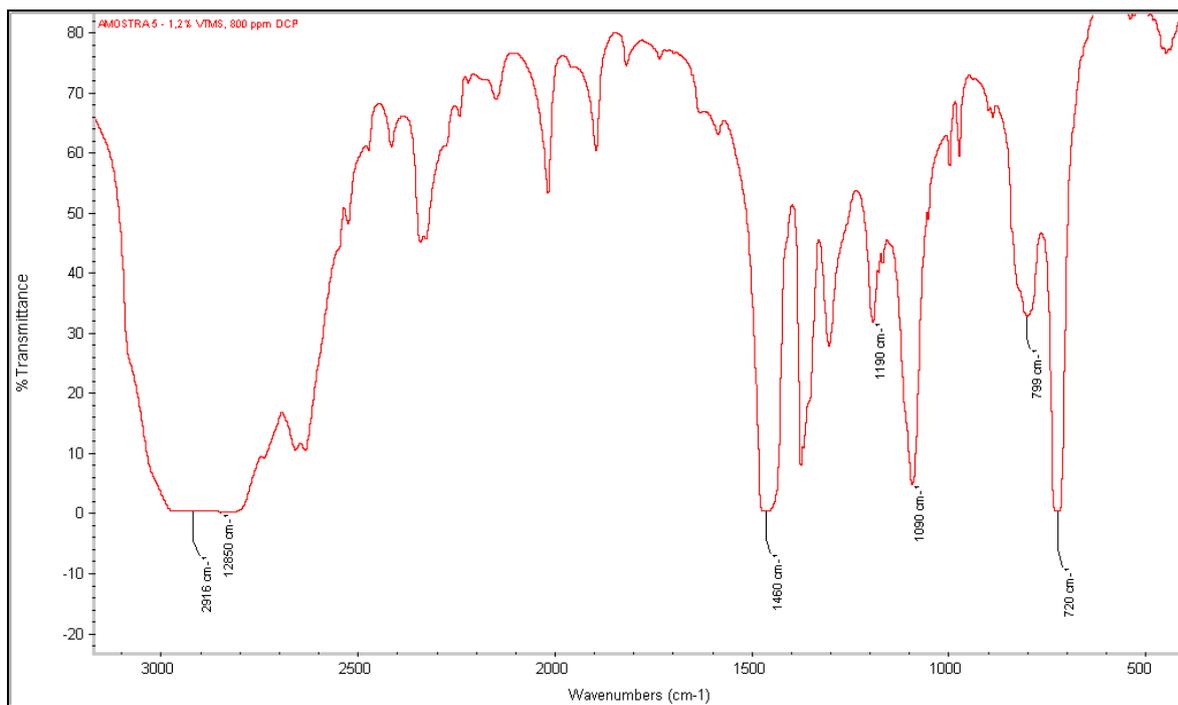


Figura 23 – Espectro de infravermelho da amostra G-5 – 1,2% VTMS, 800 ppm DCP.

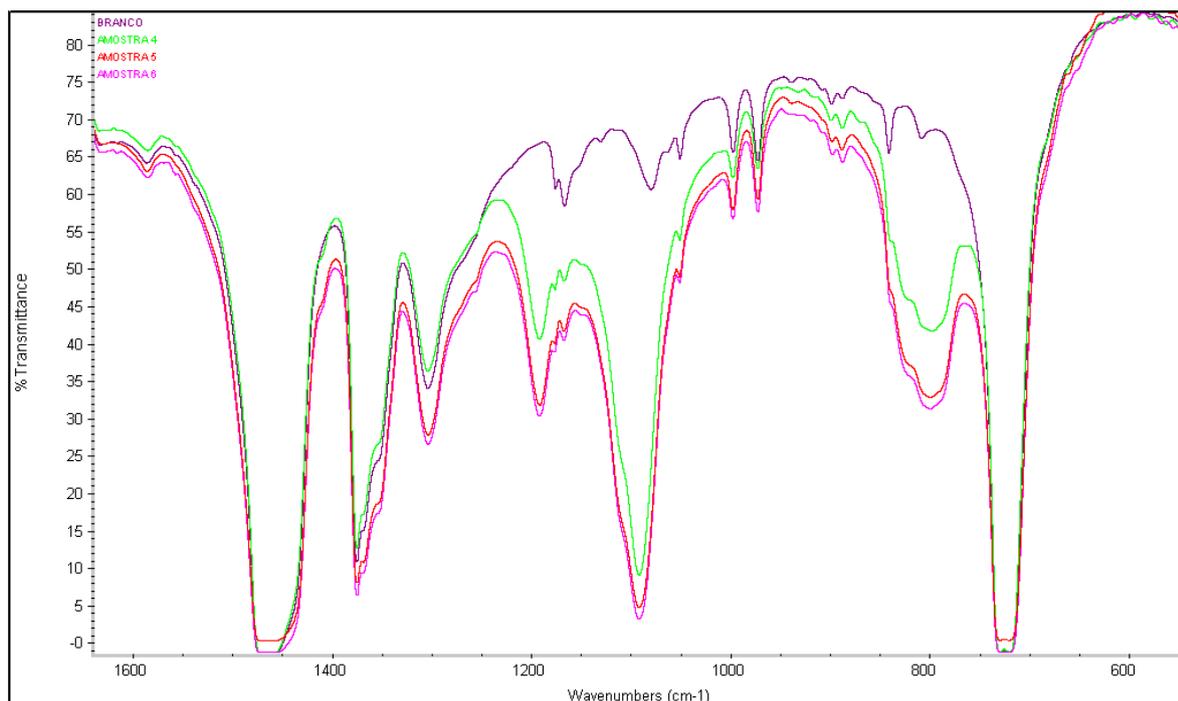


Figura 24 – Espectro de infravermelho das amostras G-4, G-5, G-6 e do PEAD puro.

Concluídas as análises nos pellets com peróxido e silano, os mesmos foram submetidos novamente ao processo de granulação com 5% do máster de dibutil dilaurato de estanho (catalizador) em PEBDL com concentração de 60%. O catalizador foi adicionado

para acelerar o processo de formação de ligações cruzadas do tipo Si-O-Si. Em seguida as amostras foram imersas em banho d'água a 95 °C por tempos variando entre 1 e 10 h.

As amostras oriundas do processo de reticulação foram identificadas da seguinte forma:

Tabela VI – Identificação das amostras reticuladas

Amostras	Peróxido (ppm)	VTMS (%)
Branco	-	-
R-1 - 400/0,8	400	0,8
R-2 - 800/0,8	800	0,8
R-3 - 1200/0,8	1200	0,8
R-4 - 400/1,2	400	1,2
R-5 - 800/1,2	800	1,2
R-6 - 1200/1,2	1200	1,2
R-7 - 400/1,6	400	1,6
R-8 - 800/1,6	800	1,6
R-9 - 1200/1,6	1200	1,6

Após imersão das amostras em água à 95 °C não foi possível medir o MFI, pois as amostras contendo diferentes teores de peróxido e silano não apresentavam qualquer fluxo nas condições padronizadas usadas nos ensaios, indicando que as reações de reticulação ocorreram após a adição do catalizador (dibutil dilaurato de estanho) e imersão em banho d'água a 95 °C. Comportamento semelhante pode ser observado por H.A. Khonakdar^[44] na grafitização de PEAD com di-tert butyl cumyl peroxide (BCUP).

Os ensaios de inchamento foram realizados em n-pentano [$\delta_I = 7,0(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], heptano [$\delta_I = 7,4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], cicloexano [$\delta_I = 8,2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], xileno [$\delta_I = 8,8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$], etil metil cetona [$\delta_I = 9,2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$] e etanol [$\delta_I = 12,9(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]^[40]. É possível observar, por inspeção da Figura 25, que o inchamento foi máximo em xileno [$\delta_I = 8,8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$]. Este mesmo comportamento foi observado em todas as amostras.

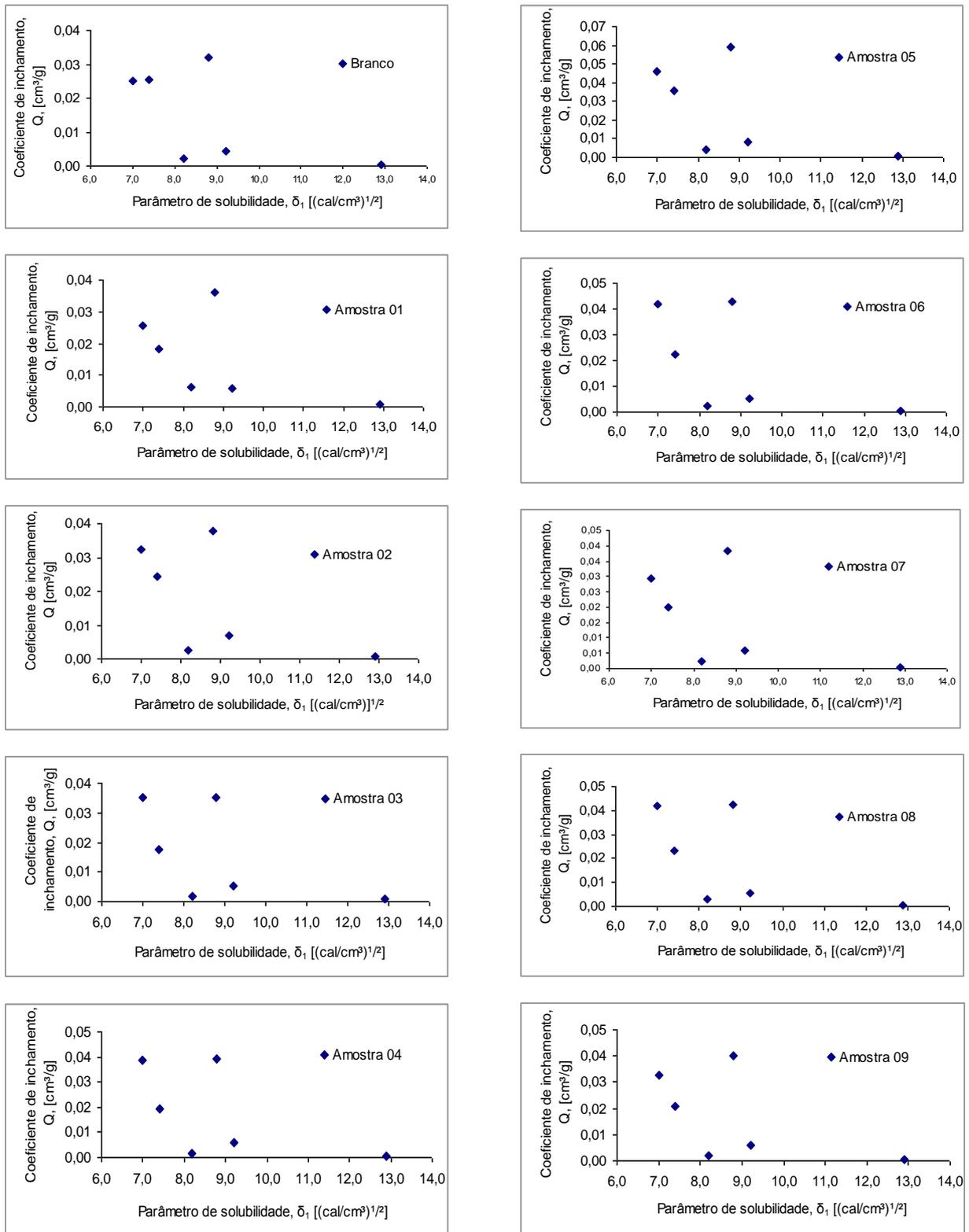


Figura 25 – Avaliação do coeficiente de inchamento (Q) para amostras de PE reticulado, nos diferentes solventes

Uma vez determinado o solvente no qual o inchamento foi máximo ($Q_{máx}$), foi possível determinar o valor do parâmetro de solubilidade das amostras de PE reticulado (δ_2). A Figura 26 mostra os gráficos de $[(1/V_l) \ln (Q_{máx} / Q)]^{1/2}$, versus δ_1 , para a obtenção do valor de δ_2 , no intercepto da reta no eixo x. Os valores encontrados estão na Tabela VII.

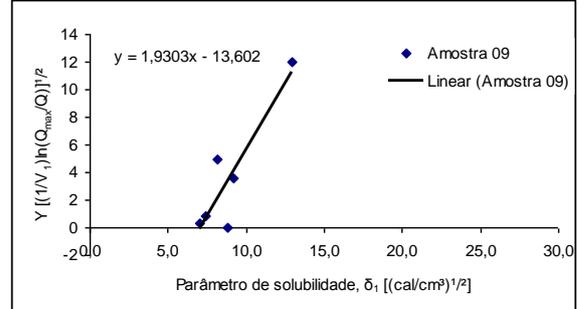
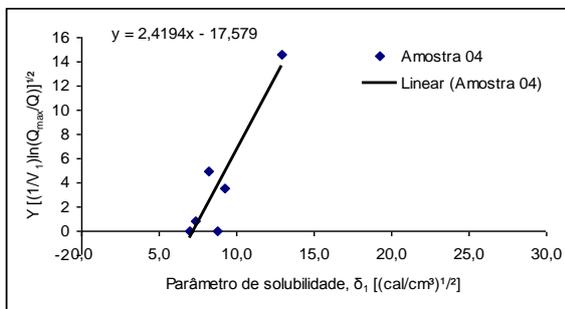
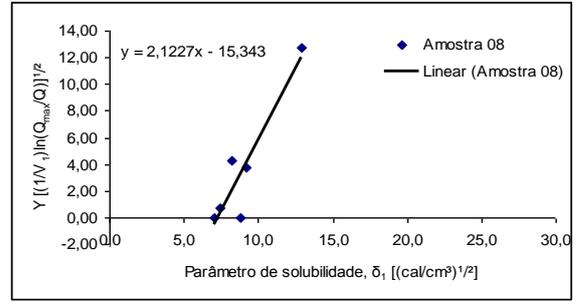
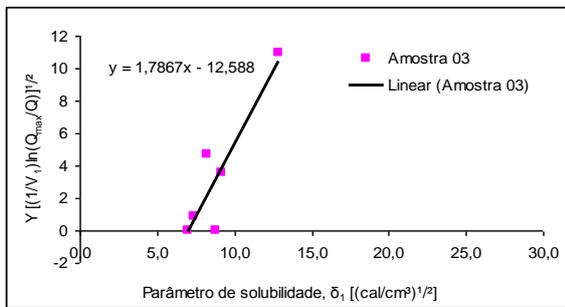
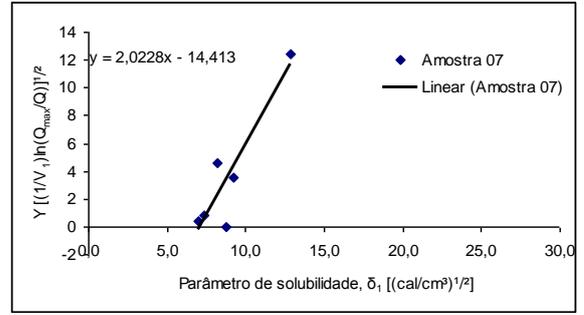
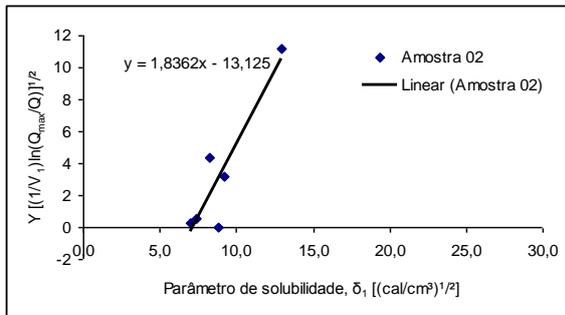
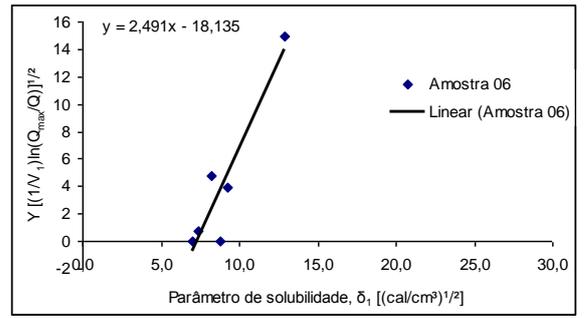
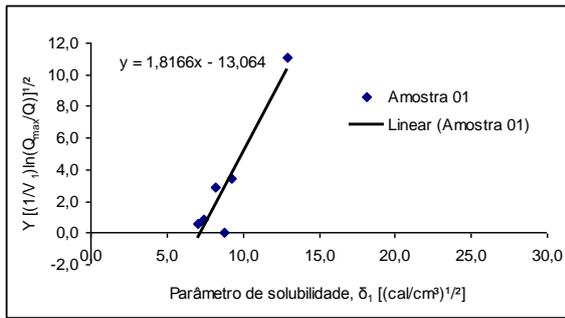
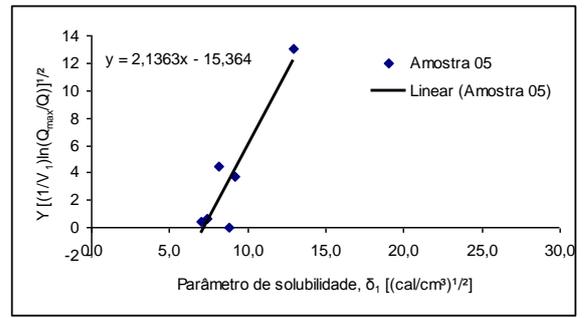
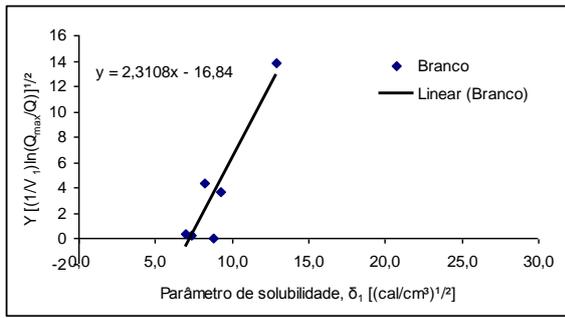


Figura 26 – Determinação do valor de δ_2 para as amostras de PE reticulado

A partir dos dados de inchamento no equilíbrio, a densidade de ligações cruzadas (ν) e o correspondente peso molecular médio entre os pontos de encruzamento (M_c) puderam ser calculados. Os resultados podem ser observados na Tabela VII.

Tabela VII – Dados obtidos para determinação da Densidade de ligação cruzada e M_c com a aplicação da teoria de Frory-Rehner.

Amostras	Branco	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9
Teor de inchamento do material (%)	2,68	3,05	3,25	3,06	3,39	5,04	3,71	3,24	3,80	3,49
Coefficiente de inchamento máximo, $Q_{\text{máx}}$ (cm^3/g)	0,032	0,036	0,038	0,035	0,039	0,059	0,043	0,038	0,043	0,040
Volume reduzido, V_r	0,970	0,967	0,966	0,968	0,964	0,947	0,961	0,965	0,961	0,963
Densidade do polímero, ρ_2 (g/cm^3)	0,9549	0,9457	0,9457	0,9510	0,9508	0,9460	0,9484	0,9524	0,9424	0,9510
Parâmetro de solubilidade do polímero, δ_2 (cal/cm^3) ^{1/2}	6,11	5,64	5,86	5,98	6,23	5,83	6,22	5,67	6,18	5,61
Parâmetro de interação polímero-solvente, χ	0,3429	0,3441	0,3435	0,3432	0,3427	0,3436	0,3427	0,3440	0,3428	0,3441
Densidade de ligação cruzada, ? (g/cm^3)	*	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,20 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$	$0,09 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$
Peso molecular médio entre pontos de encruzamento, M_c	*	8150	8200	8000	8400	10150	8700	8300	8600	8500

* Não determinado

De acordo com os resultados observados na tabela acima, a densidade de ligação cruzada não sofreu variações significativas entre amostras contendo diferentes teores de peróxido e VTMS. Isso pode ser explicado pelo fato de todas as amostras apresentarem a mesma matriz polimérica, o que significa que o inchamento máximo, levando em consideração a morfologia dos materiais é muito semelhante. O peso molecular médio entre pontos de encruzamento (M_c) também ficou próximo para todas as amostras, não sendo possível confirmar um aumento ou redução de forma significativa entre as amostras. A seguir o gráfico comparativo do teor de inchamento máximo para amostras com diferentes teores de peróxido e VTMS.

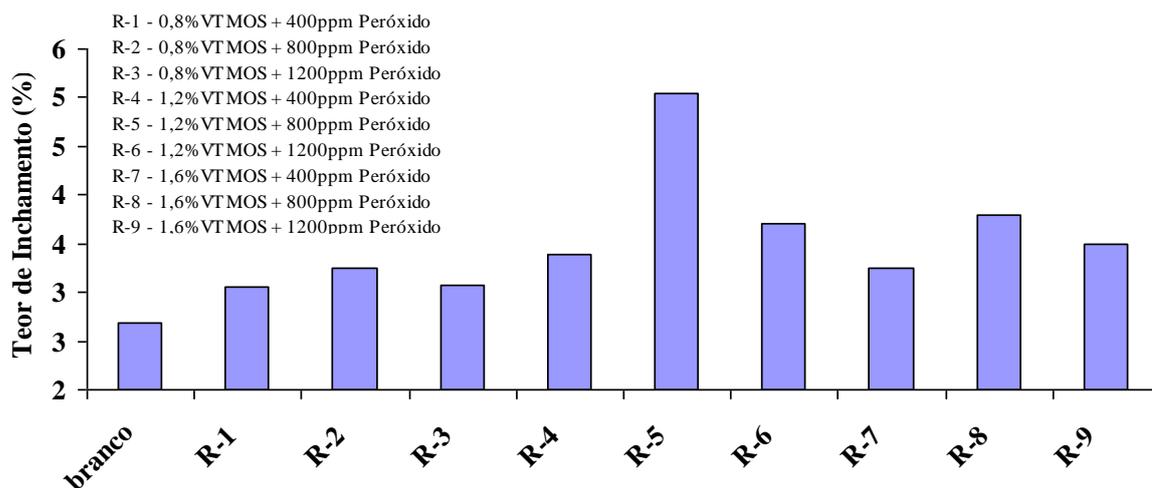


Figura 27 – Determinação do teor de inchamento máximo para amostras de PE reticulado

Conforme observado na Figura 27, as amostras contendo os maiores teores de peróxido e VTMS tendem a resultados de teor de inchamento no equilíbrio maior. Isso pode ser explicado pelo fato das amostras de PE reticulado apresentarem formação de ligações cruzadas, o que restringe o empacotamento das cadeias durante processo de cristalização e consequentemente permitem maior permeação do solvente.

Análises de teor de gel foram utilizadas para avaliar o grau de reticulação das amostras. As análises foram realizadas inicialmente nos pellets logo após o processo de granulação com incorporação de peróxido e silano. De acordo com a literatura, mesmo sem a presença do agente de reticulação, as amostras poderiam apresentar baixos teores de géis, causados pela formação de pontes siloxanos Si-O-Si formadas durante o processo de incorporação do silício, o que ocasionaria problemas no processamento das amostras para obtenção de produtos finais. Esses problemas, normalmente estão atribuídos a formação de géis ou grumos.

As amostras avaliadas quanto ao teor de gel apresentaram resultados iguais à zero, ou seja, sem a formação de segmentos reticulados durante o processo de incorporação de peróxido e silano. Analisando e comparando os resultados de teor de gel com os obtidos por fluorescência de raios X, (amostras purificadas) é possível observar que todo silício adicionado no processo de extrusão reativa incorporou nas cadeias poliméricas de PE sem que ocorresse a reticulação das cadeias.

O grau de reticulação é determinado a partir do teor de gel e depende do tempo de cura do material. Dessa forma, quanto maior o tempo de cura, maior o grau de reticulação. Para avaliar o grau de reticulação em função do tempo de cura, três amostras (*R-2-800/0,8*, *R-5-800/1,2* e *R-8-800/1,6*) com mesma concentração de peróxido e diferentes concentrações de silano foram submetidas a tempos de 1, 3, 5 e 10 horas em banho à 95 °C.

De acordo com os resultados apresentados, é possível observar que o teor de gel tende a um pequeno aumento em função do tempo de cura. Isso é atribuído às condições de elevada temperatura e umidade em que as amostras são submetidas, o que favorece o movimento e rearranjo molecular, permitindo a continuidade do processo de reticulação.

Tabela VIII – Avaliação do teor de gel em função do tempo de cura

	Tempo de cura	R-2	R-5	R-8
Teor de géℓ (%)	1 h	65	64	72
	3 h	64	65	75
	5 h	65	74	75
	10 h	69	71	82

Na Figura 28, também é possível observar que quanto maior o teor de VTMS, maior são os resultados obtidos para teor de gel, ou seja, o grau de reticulação é maior para amostras contendo maior teor de silício.

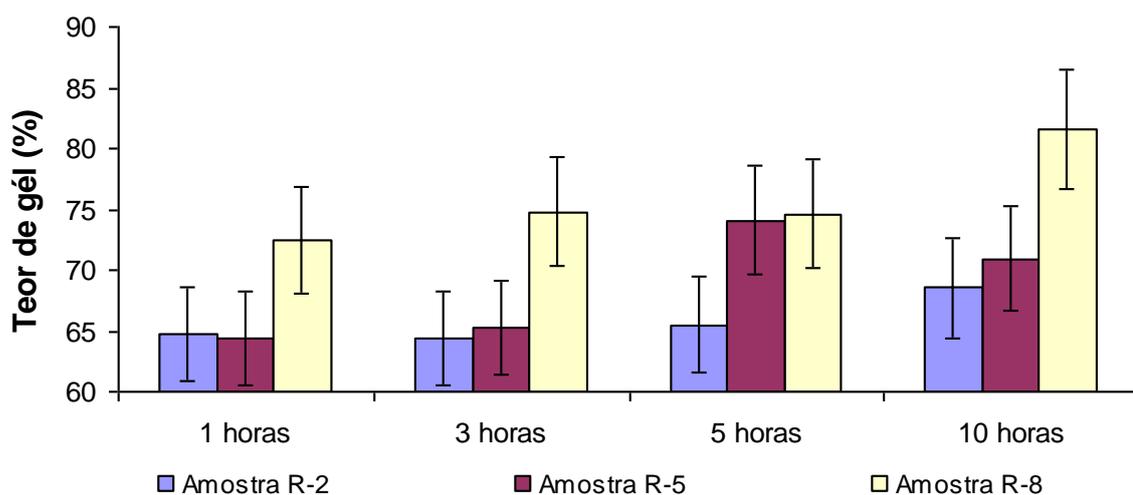


Figura 28 – Avaliação do teor de gel em função do tempo de cura

De posse dos dados de teor de gel em função do tempo, foi possível observar que os resultados obtidos para amostras imersas acima de 3 horas em banho a 95 °C já encontravam-se estáveis para análise. Assim, as demais amostras foram avaliadas após tempo de cura de 3 horas e os resultados de teor de gel podem ser observados na Figura 29. É possível observar que o teor de gel foi maior para amostras contendo maiores teores de peróxido e silano.

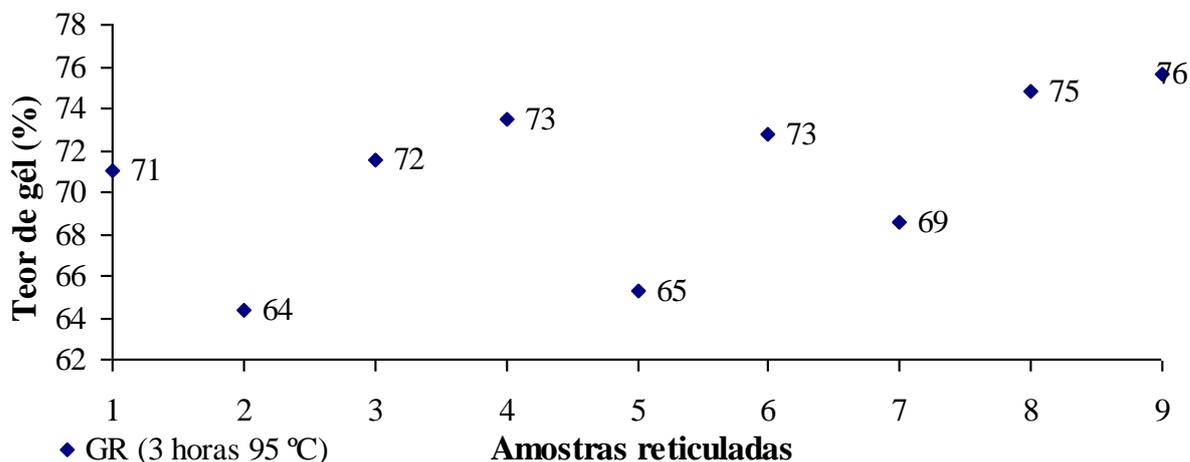


Figura 29 – Avaliação do teor de gel em amostras com tempo de cura de 3 horas

Para avaliar a eficiência do grau de reticulação nos corpos-de-prova para resistência ao impacto Izod, os CP também foram submetidos a diferentes tempos de cura (1, 3, 5 e 10 horas), pois de acordo com estudos preliminares realizados, o grau de reticulação avança aproximadamente 1 mm a cada hora, ou seja, um corpo-de-prova de 3,2 mm precisaria de no mínimo 3 horas imerso em banho para total reticulação. As análises de teor de gel em corpos-de-prova foram realizadas em amostras retiradas de forma uniforme de todo o CP. Conforme observado na Figura 30, os resultados obtidos em tempos de cura de 1, 3 e 5 horas não apresentaram variações significativas. Já após 10 horas de imersão em banho a 95 °C o resultado de teor de gel apresenta uma leve tendência a aumentar. Isso é um indício de que para amostras com maior espessura é necessário um tempo de cura maior, permitindo que a área interna do CP possa sofrer o processo de reticulação. É importante ressaltar que para cada espessura proposta, um trabalho para avaliar a eficiência da reticulação em função do tempo de cura deve ser realizado, visto que esse processo não é linear e dificilmente possa ser estimado. Além disso, o processo de reticulação sofre grande influência da temperatura do banho em que as amostras são condicionadas.

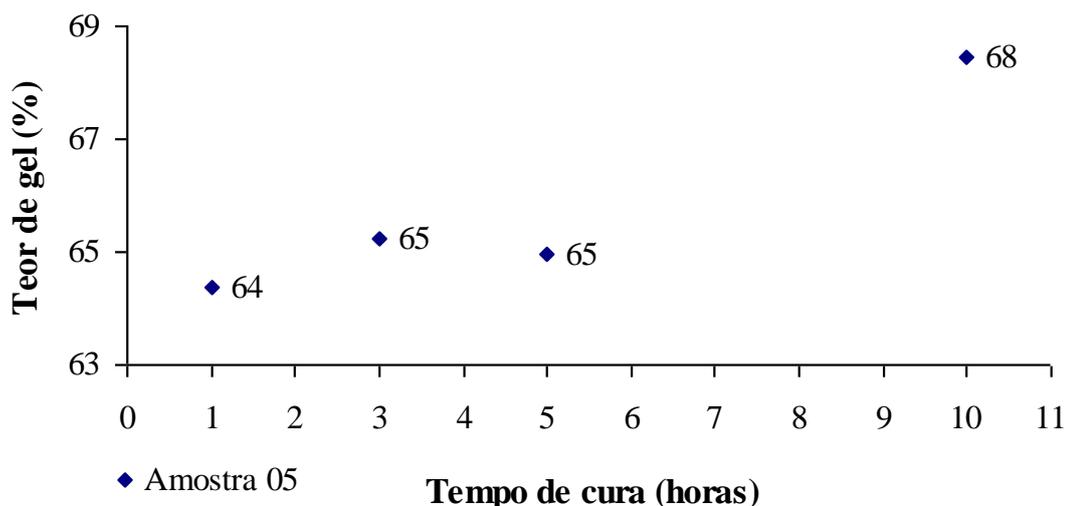


Figura 30 – Avaliação do tempo de cura em corpo-de-prova de 3,2 mm

De acordo com a literatura, os valores significativos de teor de gel são obtidos em concentrações maiores de peróxido e em teores mais elevados de silano. Há um comportamento associado entre a redução do MFI e o surgimento de gel. Dispersões nos valores de teor de gel obtidos em estudos de reticulação de polietileno têm sido observados, principalmente em casos nos quais as amostras não foram reticuladas sob pressão e nos processos de formação de ligações cruzadas envolvendo silanos.

As análises de hot-set foram utilizadas nesse estudo para avaliar a influência da reticulação nas propriedades de resistência a temperatura, de alongamento sob carga a 200 °C e de recuperação elástica.

Conforme ilustrado na Figura 31, a amostra *R-2-800/0,8* com 800 ppm de peróxido e 0,8% de VTMS apresentou maior percentual de alongamento do que as amostras *R-5-800/1,2* e *R-8-800/1,6*. Isso pode ser explicado pelo fato das amostras contendo maior teor de Silício, apresentarem maior quantidade de pontes siloxano (Si-O-Si), fato que restringe a mobilidade e flexibilidade das cadeias poliméricas no momento do estiramento. É possível observar que mesmo não havendo diferenças significativas nos resultados de teor de gel para as amostras *R-2-800/0,8*, *R-5-800/1,2* e *R-8-800/1,6*, o teor de VTMS influencia na densidade de ligações cruzadas e conseqüentemente na estrutura molecular tridimensional formada, aumentando as pontes siloxanos.

Tabela IX – Influência do tempo de cura em análises de Hot-set

Amostras		R-2				R-5				R-8			
Temperatura do banho	°C	95											
Tempo no banho	h	1	3	5	10	1	3	5	10	1	3	5	10
Comprimento inicial	mm	200											
comprimento à 200 °C	mm	300	280	270	270	300	270	260	260	280	260	250	250
comprimento à 23 °C	mm	210	200	200	200	210	200	200	200	210	200	200	200
Alongamento	%	33	29	26	26	33	26	23	23	29	23	20	20
Recuperação	%	95	100	100	100	95	100	100	100	95	100	100	100

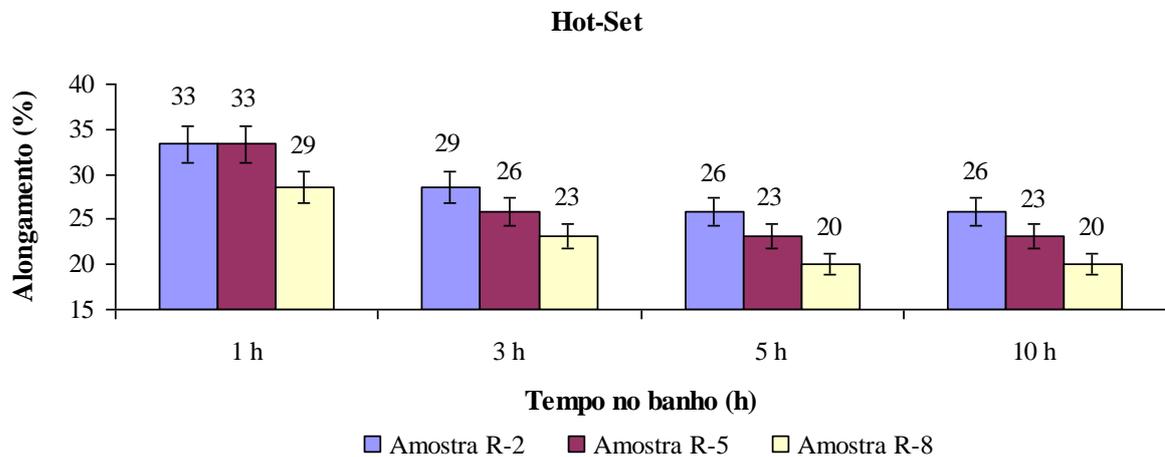


Figura 31 – Influência do tempo de cura no percentual de alongamento das amostras em análise de hot-set 0,2 MPa / 200 °C.

Na Figura 31, também é possível observar a influência do tempo de cura no percentual de alongamento das amostras, ou seja, é possível avaliar a influência do tempo no grau de reticulação das amostras. A Figura 31 ilustra que quanto maior o tempo de cura, menor o percentual de alongamento, indicando maior grau de reticulação para as amostras. Nas amostras *R-2-800/0,8*, *R-5-800/1,2* e *R-8-800/1,6* observamos uma tendência de queda no alongamento até um tempo de cura de aproximadamente 5 horas, não sendo necessário tempos superiores, pois há uma estabilização dos resultados de deformação. Isso mostra que todas as reações de reticulação, para essas amostras já ocorreram no período de tempo de 5 horas. Para amostras com espessura ou geometria diferente, o tempo de reticulação deverá ser avaliado novamente.

Também podemos observar que a amostra *R-8-800/1,6* com maior teor de VTMS apresenta menor deformação sob carga, indicando novamente a influência do teor de Si no grau de reticulação e na densidade de ligações cruzadas das amostras.

Quanto a recuperação elástica, podemos observar na Figura 32 que as amostras apresentam recuperação de 100% em tempos de cura superior a 3 horas, enquanto que para o tempo de cura de 1 hora, as amostras apresentam recuperação elástica de 95%. Isso demonstra novamente que tempos de cura inferiores a 3 horas não possibilitam a formação de todas as ligações cruzadas de reticulação.

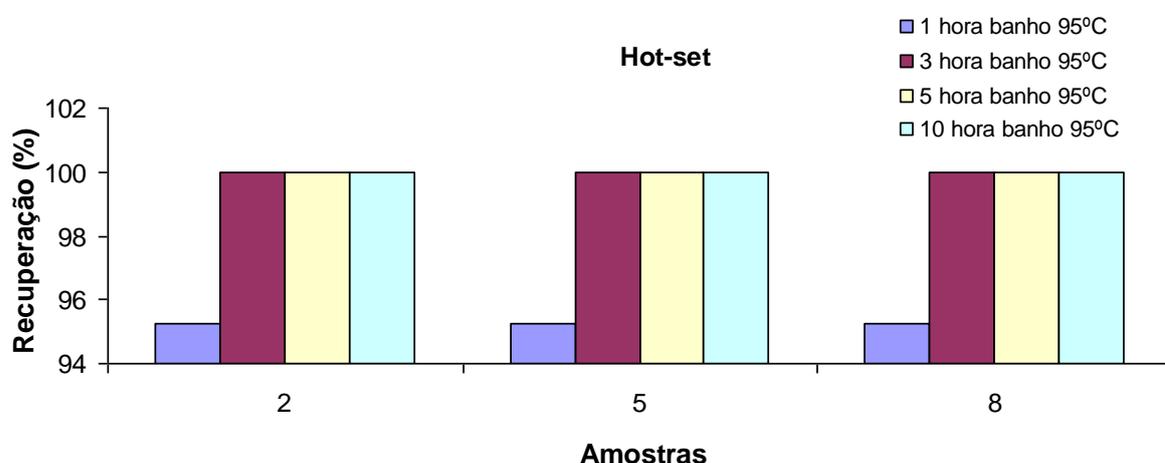


Figura 32 – Percentual de recuperação elástica das amostras em função do tempo de cura

Avaliado o tempo de cura, todas as amostras foram submetidas ao banho d'água a 95 °C por 3 horas. Os resultados apresentados na Tabela X e Figura 33 demonstram um percentual de alongamento para amostras de PEAD grafitizado com silano de aproximadamente 25%, e recuperação elástica de 100%. Também observamos que as amostras contendo os menores teores de peróxido (*R-1-400/0,8*, *R-4-400/1,2* e *R-7-400/1,6*) apresentaram maior percentual de alongamento. Isso se explica pelo fato do peróxido ser o iniciador de radicais livres. Quanto menor a quantidade de peróxido, menor a quantidade de radicais livres formados e conseqüentemente, menor número de reações de extensão de cadeia e menores os resultados de densidade de ligações cruzadas e formação de pontes siloxanos.

Além disso, pode-se observar que quanto maior o teor de Si incorporado na amostra, menor o percentual de alongamento. Isso pode ser observado nas amostras R-2-800/0,8, R-5-800/1,2 e R-8-800/1,6 que contém mesma quantidade de peróxido (800 ppm) variando o teor de Si, ou nas amostras R-3-1200/0,8, R-6-1200/1,2 e R-9-1200/1,6 (1200 ppm de peróxido).

Tabela X – Resultados comparativos das análises de Hot-set após 3 horas em banho d’água à 95 °C

Amostras		R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	R-7	R-8	R-9
Temperatura do banho	°C	95								
Tempo no banho	h	3								
Medida inicial do CP	mm	200								
Medida à quente do CP	mm	280	280	270	280	270	260	280	260	260
Medida à frio do CP	mm	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Alongamento	%	29	29	26	29	26	23	29	23	23
Recuperação	%	100	100	100	100	100	100	100	100	100

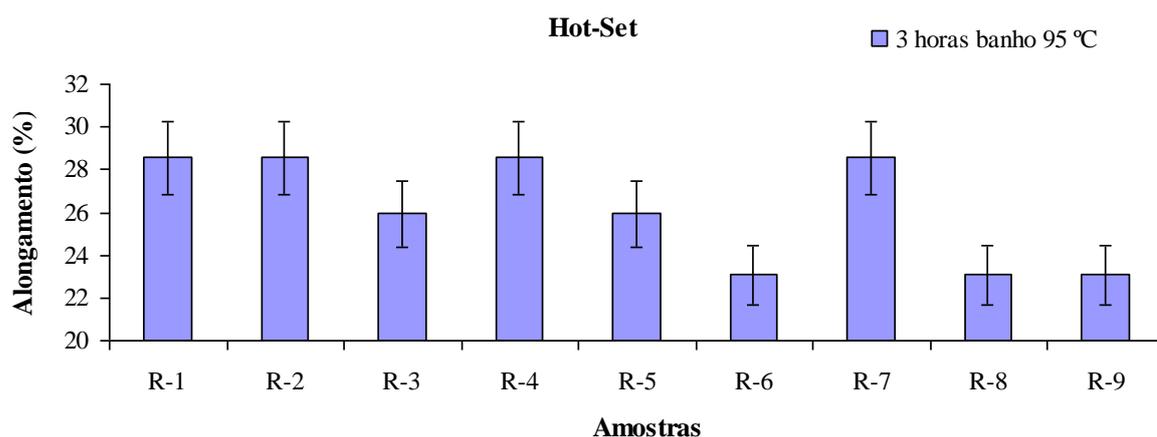


Figura 33 – Percentual de alongamento das amostras por Hot-Set

Análises de impacto Izod foram utilizadas para avaliar a resistência mecânica das amostras de PEAD grafiteado com vinil-silano. As amostras reticuladas foram comparadas com a amostra padrão branco, sem adição de peróxido e VTMS (Figura 34).

Tabela XI – Resultados de Impacto Izod (J)

	Izod 23°C	Izod -20°C
Amostra padrão branco	48 ± 8 J	36 ± 2 J
Amostra R-2 - 0,8% VTMS, 800ppm DCP	595 ± 50 J	254 ± 62 J
Amostra R-5 - 1,2% VTMS, 800ppm DCP	312 ± 49 J	167 ± 63 J
Amostra R-8 - 1,6% VTMS, 800ppm DCP	355 ± 62 J	238 ± 40 J

De acordo com a Tabela XI e Figura 34, podemos observar que os resultados de impacto Izod 23°C e -20°C aumentaram com a incorporação de peróxido e silano na matriz polimérica. Esse aumento deve-se ao aumento da massa molar, caracterizado pelo aumento do índice de fluidez e das moléculas de ligação entre as cadeias, que fornecem resistência à propagação da fissura. Isso demonstra que a rede tridimensional formada pelas pontes siloxano no processo de reticulação tem capacidade de absorver maior impacto antes de romper.

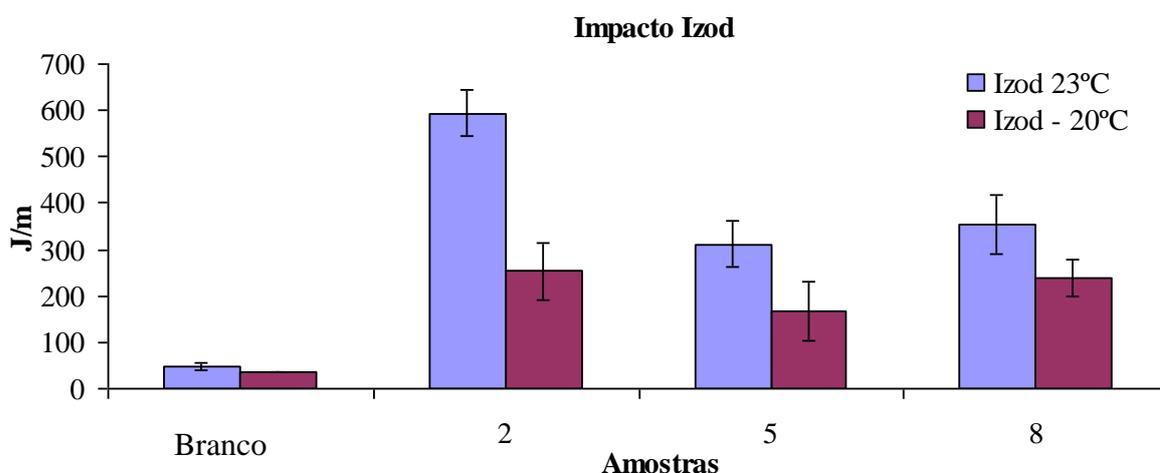


Figura 34 – Resultados de Resistência ao Impacto Izod (J)

Também podemos observar que a amostra *R-2-800/0,8* que apresenta o menor teor de VTMS é a amostra com os maiores resultados de resistência ao impacto a 23°C e -20°C. Essa amostra apresenta menor teor gel, menor densidade de ligações cruzada e conseqüentemente maior capacidade de deformação sob condições de carga e impacto.

Fica evidenciado que o PEAD reticulado apresenta ótimas propriedades mecânica e pode ser explorado em novas aplicações de mercado. Além disso, a possibilidade de processabilidade por técnicas convencionais e o baixo custo contribuem para as pesquisas e inovações nessa área.

5 CONCLUSÕES

Amostras de PEAD grafitizadas com peróxido e VTMS apresentaram queda acentuada no índice de fluidez e conseqüentemente aumento na viscosidade do material. Análises realizadas indicam que quanto maior o teor de peróxido, menor o MFI. Já diferentes teores de VTMS adicionado não provocam mudanças significativas na viscosidade do material. Estes resultados podem ser atribuídos às reações de extensão de cadeia que dão origem a moléculas com massa molar mais elevada, causadas pela ação do peróxido formando radicais livres que reagem entre si causando o aumento da massa molar.

Resultados de teor de silício indicam que praticamente todo silício adicionado foi incorporado, mesmo em casos de menor concentração de peróxido e maior concentração de VTMS, ou seja, mesmo em baixas concentrações de peróxido ocorre a formação de radicais livres suficientes para incorporar todo silício adicionado. No entanto, os resultados de alongamento e recuperação elástica por hot-set apresentam que quanto maior os teores de VTMS adicionado maior a densidade de ligação cruzada, e conseqüentemente maior a resistência ao alongamento sob carga.

Após processo de imersão das amostras em banho d'água aquecido, as amostras apresentaram elevados teores de gel, indicando grau de reticulação superior a 60%. Amostras de maior espessura para avaliação de propriedades mecânicas também apresentaram resultados de teor de gel superiores a 60%. Também foi observado a influência do tempo de cura das amostras nos resultados de teor de gel. Quanto maior o tempo de cura, maior o grau de reticulação das amostras, tendendo ao equilíbrio após transcorridos algumas horas.

Avaliações das propriedades mecânicas dos materiais reticulados indicaram aumento significativo de resistência ao impacto a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, as amostras reticuladas apresentaram ótima resistência ao alongamento sob carga à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esses resultados podem ser atribuídos ao aumento da massa molar e formação das ligações cruzadas entre cadeias que fornecem resistência à propagação da fissura. Isso demonstra que a rede tridimensional formada pelas pontes siloxano no processo de reticulação tem capacidade de absorver maior impacto antes de romper.

Ademais, fica evidenciado que o PEAD reticulado apresenta ótimas propriedades mecânicas, possibilidade de processabilidade por técnicas convencionais, tais como, extrusão e injeção e baixo custo. Pode ser explorado em novas aplicações de mercado, como confecção de tubos rígidos, injeção de peças técnicas e confecção de bombonas e reservatórios de combustíveis. No entanto, é importante ressaltar que o material após processo de reticulação, não permite mais o processo de fusão e conseqüentemente reciclagem, comportando-se como material termofixo.

6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. LEVOWITZ, I.L. Modern Plastics Encyclopedia. New York: McGraw-Hill, v. 75, pp. B3-B6, 1999.
2. BIELINSKI, D.; LIPINSKI, P.; SLUSARSKI, L. Surface layer modification of ion bombarded HDPE. Surface Science, v. 564, p.179-186, 2004.
3. OLIVEIRA, Geovanio Lima de. Otimização de Processamento e Propriedades Mecânicas de polietileno Reticulado por Silano. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de COPPE, UFRJ, 2008.
4. ALEXANDRE, B.; PESSANHA E MARISA, C. G. Introdução de Ligações Cruzadas no LLDPE Através de Processo de Extrusão Reativa de Graftização do Vinil-TriMetóxi-Silano (VTMS) na Cadeia Polimérica: Efeito das Condições de Processamento e do Sistema Reacional Polímeros, Polímeros, vol. 21, nº 1, p. 53-58, 2011.
5. MEOLA, C.; GIORLEO, G.; PRISCO, U. Experimental Evaluation of Properties of Cross-Linked Polyethylene, Materials and Manufacturing Processes, v. 18, p.135-144, 2003.
6. MELO, R. P. Síntese e caracterização de polietileno reticulado para aplicação em dutos. Tese (Doutorado) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
7. KUAN, H. C.; KUAN, J. F.; MA, C. C. & HUANG, J. M. - Thermal and mechanical properties of silane-grafted water crosslinked polyethylene. Journal of Applied Polymer Science, p.2383-2391. 14 abr. 2005.
8. HJERTBERG, T.; PALMLÖF, M. & SULTAN, B. A. J. Appl. Polym. Sci., v. 42, p.1185, 1991.
9. RAMOS, V. D.; COSTA, H. M.; PEREIRA, A. O.; ROCHA, M. C. G. & GOMES, A. S. Polym. Testing, v. 23, p.949, 2004.
10. PESSANHA, A B. Modificação do LLDPE através de silanos viabilizando a aplicação em camadas plásticas de linhas flexíveis. Dissertação (Mestrado) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
11. XU, G; LIN, S. Functional Modification of Polypropylene. Rev. Macromol Chem. Phys, v. 34, n. 4, p.555-606, 1994.
12. SEN, A K; MUKHERJEE, B; BHATTACHARYYA, A S. Polym. Degrad. Stab. De, P. P. & Bhowmick, A. K, v. 39, p.281, 1992.

13. ROSATO, D.v.. *Plastics encyclopedia and dictionary*. Oxford: Rosato's Plastics Encyclopedia e Dictionary, 1993.
14. I.I.RUBIN. *Handbook of plastics materials and technology*. New York: John Wiley & Sons, 1990.
15. DOMININGHAUS, H.. *Plastics for Engineers: materials, properties, applications*. Munich, Vienna, New York Barcelona: Hanser Publishers, 1993.
16. AGLIETTO, M; RUGGERI, G; LUPPICHINI, E. Functionalized Polyolefins. *Materials Engineering*, v. 2, n. 4, p.253-266, 1993.
17. LAMBLA, M.; SEADAN; M. Interfacial grafting and Crosslinking by Free Radical Reactions in Polymer Blends – Blends – *Polym. Eng. Sci.*, v. 32, p.1687-1694, 1992.
18. AGLIETTO, M; BERTANI, R; RUGGERI, G. Functionalization of Polyolefins. Determination of the Structure of Functional groups Attached to Polyethylene by Free Radical Reactions. *Macromolecules*, v. 23, n. , p.1928-1933, 1990.
19. CARTIER, H; HU, G H. Styrene-Assisted Free Radical Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Polyethylene in the Melt: Part A: Polymer Chemistry. *J. Polymer Science*, p. 2763-2773, 1998.
20. SAJKIEWICZ, P.; PHILIPS, P.J. Peroxide Crosslinking of Linear Low-Density Polyethylenes with Homogeneous Distribution of Short Chain Branching. *J. Polym. Sci. Part. A. Polym Chem.*, v.33, p.853-862, 1995.
21. LIU, N C; BAKER, W e; RUSSEL, K e. Functionalization of Polyethylenes and Their Use in Reactive Blending. *J. Appl. Polym. Sci*, p. 2285-2300, 1990.
22. MALAIKA, S.A.L. *Reactive Modifiers for Polymers*, Blackie Academic & Professional, cap.1, p.1-83, 1997.
23. BELTRAME, P.L.; CASTELLI, A; DIPASQUANTONIO, M. CANETTI, M; SEVES, A. Influence of Interfacial Agents on the Physicochemical Characteristics of Binary Polyethylene / Polyamide 6 and Ternary Polyethylene / Polypropylene / Polyamide 6 Blends. *J Appl. Polym. Sci.*, v.60, p579, 1996.
24. MOAD, G. The synthesis of polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion. *Prog Polym. Sci.*,v.24, p81-142, 1999.
25. KUAN, Hsu-chiang; KUAN, Jenn-fong; MA, Chen-chi M.. Thermal and mechanical properties of silane-grafted water crosslinked polyethylene. *Journal Of Applied Polymer Science*, Taiwan, p. 2383-2391. 14 abr. 2005.

26. MELO, Renato Pereira De. Síntese e caracterização de polietileno reticulado para aplicação em dutos. 09/2009. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Ufrj, Rio de Janeiro, 2009.
27. CHUANMEI, J.; ZHENGZHOU, W.; ZHOU, G.; YUAN, H. Silane Grafting and Crosslinking of Metallocene-catalysed LLDPE and LDPE. *J. Malaysian Polymer (MPJ)*, Vol 2, n. 2, p.58-71, 2007.
28. OLIVEIRA, G. L.; COSTA, M. F. Optimization of process conditions, characterization and mechanical properties of silane crosslinked high-density polyethylene. *Materials Science And Engineering*, p.4593-4599, 2010.
29. SHAH, G. B.; FUZAIL, M.; ANWAR, J. Aspects of the Crosslinking of Polyethylene with Vinyl Silane. *Journal of Applied Polymer Science*, p. 3796-3803, 2004.
30. SIRISINHA, K.; BOONKONGKAEW, M.; KOSITCHAIYONG, S. The effect of silane carriers on silane grafting of high-density polyethylene and properties of crosslinked products. *Polymer Testing*, v. 29, n. 8, p.958-965, 2010.
31. NADKA, T. D. Film Blowing of Silane-Modified Polyethylene - *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114, p.503–508, 2009.
32. LEM, K.; HAN, C. D. Rheological properties of Polyethylenes modified with dicumyl peroxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 27, p.1367-1383, 1982.
33. KURIAN, P.; GEORGE, K. E.; FRANCIS, D. J. Effect of controlled crosslinking on the mechanical and rheological properties of HDPE/LLDPE blends. *J. Eur. Polym.*, v. 28, n.1, p.113-116, 1992.
34. KIM, K. J.; OK, Y. S.; KIM, B. K. Crosslinking of polyethylene with peroxide and multifunctional monomers during extrusion. *J. Eur. Polym.*, v. 28, n. 12, p.1487-1491, 1992.
35. ASTM D1238 - Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.
36. ASTM D2765 - Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics.
37. ASTM D471 - Standard Test Method for Rubber Property—Effect of Liquids.
38. ASTM D1239 - Standard Test Method for Resistance of Plastic Films to Extraction by Chemicals.

39. SANTOS, E.M.; AGUIAR, M.; CÉSAR OLIVEIRA, M.A.F. Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 2, p. 64-69, 2000.
40. BRANDRUP, J; IMMERGUT, E H. *Polymer Handbook*. New York: Fohn-wiley, 1975.
41. SRENEVASAN, K. Estimation of Hard Segment Content in Polyurethane from Solvent absorption, *J. Polym.*, p.620, 1990.
42. SEN, M. & GUVEN, O. Determination of Solubility Parameter of Poly(n-vinil 2-Pyrrolidon/Ethilene Glycol Dimethacrylate), Gels by Swelling Measurements, *J. Polym. Sci., Pt: B: Polym. Phys.*, v. 36, p.213, 1998.
43. SIRISINHA, K; CHIMDIST, S. Comparison of techniques for dictating crosslinking in silane-water crosslinked materials. *Polym. Testing*, p.518-526, 2006.
44. KHONAKDAR, H.A.; MORSHEDIAN, J.; WAGENKNECHT, U.; JAFARI, S.H. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. *Polymer* 44, p.4301–4309, 2003.
45. CRAWFORD, R.j.; THRONE, J.I. *Rotational Molding Tecnology: Plastics Design Library*. Ny: Norwich: William Andrew Publishing, 2002.
46. ASTM D256 - Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.
47. ZATTERA, A. J; BIANCHI, O.; VIEIRA, C.A.B.; BRANDALISE, R. N.; ZENI, M.; FERREIRA, C.A. Estudo sobre a confecção de misturas poliméricas utilizando resíduos na indústria calçadista, 7º CBPOL, p. 815-816, 2003.
48. HENDRA, P.J.; PEACOCK, A.J.; WILLIS, H.A.; The Structure of Melt-Crystallized Polymers in General. *Polymer*, v. 28, p. 705-709, 1987.
49. BURFORD, R.P.; In *Polymer update Science and Engineering*, ed. W.D. Cook & G.B. Guise. Polym. Div. Royal Australian Chemical Institute, Melbourne, p.175, 1989.
50. 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.
51. MANO, E.B.; MENDES, L.C. *Introdução a Polímeros*. 2. ed.: Edgard Blucher, 1999.
52. ANDREOPOULOS, A G; KAMPOURIS, E M. Mechanical Properties of Crosslinked Polyethylene. *Journal Of Applied Polymer Science*, p.1061-1068, 1986.
53. LASTER, H.; Chapter 1: History and physical chemistry of HDPE.

54. www.wikipedia.org , 20/09/2012, 18:06.

55. Apresentação Dow Corning - PEX, 2010