

**UNESP**

**Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá**

**Guaratinguetá**

**2011**

ALINE CRISTINA MAIA DE OLIVEIRA

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE PROCESSO NA RETICULAÇÃO  
DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

Dissertação apresentada à Faculdade de  
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,  
Universidade Estadual Paulista, para a  
obtenção do título de Mestre em Engenharia  
Mecânica na área de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Fernando Branco Costa

Guaratinguetá

2011

## **DADOS CURRICULARES**

**ALINE CRISTINA MAIA DE OLIVEIRA**

NASCIMENTO 06.02.1981 – TREMEMBÉ / SP

FILIAÇÃO Antonio Carlos de Oliveira  
Ângela Maria de Oliveira

1999/2004 Curso de Graduação em Engenharia de Produção  
Mecânica  
Universidade de Taubaté - UNITAU

Dedico este trabalho aos meus pais, pelos inúmeros  
sacrifícios feitos para que eu conquistasse esta  
etapa acadêmica.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor meu Deus pelas inúmeras bênçãos que recebo em minha vida, dentre elas a oportunidade de subir mais este degrau no enriquecimento científico, sem esquecer que Ele me deu forças para tal.

Ao meu orientador Prof. Dr. Edson Cocchieri Botelho, pelo incentivo, confiança e apoio para a conclusão deste trabalho.

Ao co-orientador Prof. Dr. Antonio Fernando Branco Costa pela disposição e interesse em participar deste trabalho.

À querida Silvia Sizuca Oishi pela paciência, disposição e contribuição dos ensaios de extração por solvente e ensaios mecânicos.

À Dra. Michelle Leali Costa pelas contribuições nas análises térmicas.

Ao técnico Manoel Francisco dos Santos Filho e Eduardo Gouveia Martins Romão, pelo suporte nos ensaios de tração.

Ao Milton Faria Diniz da Divisão de Química do Instituto de Aeronáutica e Espaço pela realização dos ensaios de FTIR.

Aos meus pais, Antonio Carlos de Oliveira e Ângela Maria de Oliveira, aos meus irmãos Francine Bárbara Maia de Oliveira e Leonardo Mateus Maia de Oliveira e minha sobrinha Maria Antonia Maia Lopes, pelo incentivo dado durante a execução deste trabalho.

A minha madrinha Sônia Maria de Oliveira pelo carinho, amizade e incentivo para a execução deste trabalho.

Ao meu esposo Ronaldo Vilas Boas Junior por estar ao meu lado em todos os momentos, pelo incentivo, compreensão e paciência.

Aos amigos Diego Pimenta e Marcelo Paixão Dantas pelo carinho, amizade e incentivo dado durante a execução deste trabalho.

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Não deixe que a saudade sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar. Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando, porque, embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu.”

Luís Fernando Veríssimo

OLIVEIRA, A. C. M. **Avaliação dos Parâmetros de Processo na Reticulação do Polietileno de Baixa Densidade**. 2011. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

## RESUMO

O presente trabalho aborda as condições de reticulação do polímero termoplástico polietileno e, para isso, foram avaliadas diferentes temperaturas de processo (60 e 90°C), bem como diferentes tempos de permanência em imersão em banho termostatizado (1, 3, 6 e 9 horas). Esta avaliação foi realizada a partir dos ensaios de teores de gel e fator de *uptake*, de massa específica, de calorimetria exploratória diferencial (DSC), de análise termogravimétrica (TGA), de espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e de ensaios de tração. Desta forma, o grau de reticulação do polietileno de baixa densidade reticulado em água, foi correlacionado com sua morfologia, com seu desempenho térmico e mecânico. Os resultados mostraram que o teor de gel do polietileno reticulado aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de exposição desta matriz polimérica em água, sendo que, este aumento ocorreu de forma significativa até 3 horas de exposição, não sendo observados ganhos significativos na formação de ligações cruzadas após este período.

**PALAVRAS-CHAVE:** polietileno, reação de reticulação, silano, cura em água, teor de gel.

OLIVEIRA, A. C. M. **Evaluation of the Processing Parameters on the Crosslinking of Low Density Polyethylene.** 2011. 90f. Dissertation (Master in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

#### **ABSTRACT**

The present work deals with the crosslink conditions of polyethylene polymer using different process temperatures (60 and 90°C). For this different water immersion times in thermostated bath (1, 3, 6 and 9 hours) have been analyzed by using gel content and uptake factor, density tests, dynamic scanning calorimetric analyses (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FT-IR) and tensile tests. This way, it was evaluated the degree of crosslinking of low density polyethylene crosslinked into water, and these parameters were correlated with the morphology and its thermal and mechanical performance. According to found results, it was observed that the gel content of polyethylene crosslinked increased with increasing of exposition temperature and time of this polymeric matrix in water, therefore, this increase was significantly up to 3 hours of exposition, not being observed significant gains in crosslinking density after this time.

**KEYWORDS:** polyethylene, crosslinking reaction, silane, water cure, gel content.

## LISTA DE FIGURA

FIGURA 1.1 - Fluxograma de execução do presente trabalho de pesquisa .....	21
FIGURA 2.1 - Representação de uma molécula de polietileno (CHONG, 2005).....	24
FIGURA 2.2 - Ilustração da cadeia em ziguezague de uma molécula de polietileno (CHONG, 2005).....	24
FIGURA 2.3 - Ilustração das regiões amorfas e cristalinas do polietileno: (A) fase amorfa; (C) fase cristalina (CHONG, 2005).....	25
FIGURA 2.4 - Fluxograma dos tipos de polietileno (COUTINHO, 2003).....	25
FIGURA 2.5 - Ilustração do processo de reticulação para termoplásticos: (A) polietileno não reticulado; (B) polietileno reticulado (CHONG, 2005).....	30
FIGURA 2.6 - Principais métodos utilizados para reticulação do polietileno (CHONG, 2005).....	31
FIGURA 2.7 - Principais reações do método de reticulação por radiação (POLYONE, 2002).....	32
FIGURA 2.8 - Reação do método de reticulação por peróxido (POLYONE, 2002)....	33
FIGURA 2.9 - Principais reações envolvendo a reticulação do polietileno com a utilização de grupos silanos (CHONG,2005).....	35
FIGURA 2.10 - Fluxograma do processo Monosil (SILON, 2008).....	37
FIGURA 2.11 - Fluxograma do processo Sioplas (MORSHEDIAN, 2009).....	40
FIGURA 3.1 – Corpo de prova tipo gravata (NM-IEC60811-1-1:2001).....	48
FIGURA 3.2 - Banho termostaticado Tecnal, modelo TCM 58.....	48
FIGURA 3.3 - Malha de aço-inox, com dimensões de 80mm X 40mm .....	49
FIGURA 3.4 - Cesta aberta no topo – P1 .....	49
FIGURA 3.5 - Balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo AB 204-S.....	50
FIGURA 3.6 - Cesta totalmente fechada – P3 .....	50
FIGURA 3.7 - Sistema de extração de gel .....	51
FIGURA 3.8 - Estufa a vácuo da marca Vacucell, modelo VUK/VU 55.....	52
FIGURA 3.9 - DSC marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1.....	53
FIGURA 3.10 - TGA marca Perkin Elmer, modelo TGA 7HT .....	54

FIGURA 3.11 - Máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu, modelo AG-X .....	55
FIGURA 4.1 - Variação do teor de gel em função da variação do tempo de cura para as amostras imersas em água a 60°C e 90°C .....	59
FIGURA 4.2 - Variação do fator de uptake em função da variação do tempo de cura em função do teor de gel para amostras imersas em água a 60°C e 90°C.....	61
FIGURA 4.3 – Curvas de DSC (fusão) para o XLPE reticulado a 60°C em: 1, 3, 6, e 9 horas.....	64
FIGURA 4.4 - Curvas de DSC (fusão) para o XLPE reticulado a 90°C em: 1, 3, 6 e 9 horas.....	65
FIGURA 4.5 - Curva de cristalização obtida por DSC do PEBD.....	66
FIGURA 4.6 - Curva de DSC (cristalização) para o XLPE reticulado a 60°C em: 1, 3, 6 e 9 horas de exposição.....	66
FIGURA 4.7 - Curvas de DSC (cristalização) para o XLPE reticulado a 90°C em: 1, 3 6 e 9 horas de exposição.....	67
FIGURA 4.8 – Curvas de TGA e DTG para amostra de XLPE não reticulada.....	69
FIGURA 4.9 - Análise Termogravimétrica do XLPE curado a 60°C por 1, 3, 6 e 9 horas.....	70
FIGURA 4.10 - Análise Termogravimétrica do XLPE curado a 90°C por 1, 3, 6 e 9 horas.....	70
FIGURA 4.11 - Resultado médio da resistência à tração para as amostras de XLPE reticuladas a 60°C e 90°C.....	72
FIGURA 4.12 - Resultados de FT-IR para as amostras de referência e reticuladas a 60 e 90°C: a) superfície das amostras; b) regiões internas (vermelho: PE a 60°C por 1 hora; verde: PE a 60°C por 9 horas; azul: PE a 90°C por 1 hora; lilás: PE a 90°C por 9 horas; preto: PE não reticulado).....	74

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Propriedades térmicas para o HDPE reticulado com diferentes quantidades de peróxido (WASILKOSKI, 2002; LAGE, 2007).....	45
TABELA 4.1 - Variação da massa específica do composto XLPE obtido a partir de diferentes condições de reticulação.....	58
TABELA 4.2 - Variação do teor de gel para diferentes parâmetros de reticulação.....	59
TABELA 4.3 - Valores obtidos por DSC das amostras de polietileno reticulado.....	63
TABELA 4.4 - Valores obtidos por DSC para cristalização das amostras de polietileno reticulado.....	65
TABELA 4.5 - Valores obtidos por TGA para as amostras de polietileno reticulado e não reticulado .....	68
TABELA 4.6 - Principais resultados obtidos a partir do ensaio de tração para as amostras de XLPE reticuladas a 60 e 90°C.....	73
TABELA 4.7 - Principais atribuições em FT-IR para as amostras de XLPE reticuladas a 60°C e 90°C .....	75

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C	- Carbono
CP	- Composto
CT	- Catalisador
DCTA	- Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial
DSC	- Calorimetria Exploratória Diferencial
EPR	- Etileno-propileno-dieno
EVA	- Etil vinil acetato
F	- Fração da carga mineral
H	- Hidrogênio
HDPE	- Polietileno de Alta Densidade
LDPE	- Polietileno de Baixa Densidade
LLDPE	Polietileno Linear de Baixa Densidade
L/D	- Comprimento/Diâmetro
N	- Nitrogênio
O	- Oxigênio
P1	- Massa da cesta fechada nos três lados
P2	- Massa do corpo de prova com a cesta fechada nos três lados e um lado aberto
P3	- Massa da cesta fechada nos quatro lados
P4	- Massa da cesta fechada após extração e secagem
PE	- Polietileno
PEAD	- Polietileno de Alta Densidade
PEBD	- Polietileno de Baixa Densidade
PELBD	- Polietileno Linear de Baixa Densidade
PEUAPM	- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular
PEUBD	- Polietileno de Ultra Baixa Densidade
PS	- Porcentagem de extração por solvente
RPM	- Rotações por minuto

TGA - Análise Termogravimétrica  
Tm - Temperatura de Fusão Cristalina  
UHMWPE - Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular  
ULDPE - Polietileno de Ultra Baixa Densidade  
UNESP - Universidade Estadual Paulista  
XLPE - Polietileno Reticulado

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{tg}\delta$	Fator de perdas
$\alpha$	Alfa
$M_c$	Massa molecular média
$W_{sw}$	Massa do gel inchado
$W_{gel}$	Massa do gel seco
$W_{ini}$	Massa inicial
$V_{pol}$	Fração volumétrica
$\% \text{ gel}$	Índice de gel
$\rho_{so}$	Massa específica do solvente
$\mu$	Parâmetro da interação de Huggins solvente/polímero
$V_0$	Volume molar do solvente
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
$T_c$	Temperatura de cristalização
$T_m$	Temperatura de fusão
$\Delta H_m$	Entalpia de fusão
$X_c$	Grau de cristalinidade
$C$	Concentração de cadeias
$M_c$	Massa específica de ligações cruzadas
$\rho_{pol}$	Densidade do polímero
$f$	Fator de uptake
$d$	Massa específica do polímero reticulado
$P_{sec}$	Peso do material
$P_{úmido}$	Peso do material úmido
$P_{H_2O}$	Massa específica da água

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
1.1. Considerações Iniciais .....	17
1.2. Motivação .....	18
1.3. Objetivos.....	19
1.4. Apresentação do Trabalho .....	19
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>22</b>
2.1. Considerações Iniciais .....	22
2.2. Polietileno – Aspectos Gerais .....	24
2.3. Processo de Reticulação .....	29
2.3.1. Reticulação Física – Método Radiação .....	30
2.3.2. Reticulação Química.....	32
2.3.2.1. Método AZO.....	32
2.3.2.2. Método Peróxido .....	32
2.3.2.3. Método Silano.....	33
2.3.2.3.1. Processo Monosil.....	36
2.3.2.3.2. Processo Sioplas .....	37
2.3.2.3.3. Estudo do Processo Sioplas .....	38
2.3.2.4. Cura por Umidade .....	39
2.4. Técnicas de Determinação e Caracterização da Reticulação .....	41
2.4.1. Avaliação do Teor de Gel.....	41
2.4.2. Comportamento Térmico do Polietileno Reticulado.....	44
2.4.3. Comportamento Mecânico do Polietileno Reticulado .....	45
<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>47</b>
3.1. Materiais .....	47
3.2. Preparação das Amostras.....	47
3.2.1. Processo de Reticulação .....	48
3.3. Caracterização do Material .....	49
3.3.1. Análise do Teor de Gel .....	49
3.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial .....	53
3.3.3. Análise Termogravimétrica .....	54
3.3.4. Ensaio de Resistência à Tração .....	55
3.3.5. Ensaio de Medida de Massa Específica.....	56
3.3.6. Análises por FT-IR.....	56
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
4.1. Avaliação da Massa Específica .....	57
4.2. Teor de Gel .....	58
4.3. Avaliação por DSC.....	61
4.4. Avaliação por TGA .....	67
4.5. Ensaio de Tração.....	71
4.6. Análise de FT-IR .....	73

<b>CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>76</b>
5.1. Conclusões.....	76
5.2. Sugestões para trabalhos futuros .....	77
<b>CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS DA LITERATURA.....</b>	<b>78</b>
<b>APÊNDICE A – Ensaio de tração do XLPE curado 60°C, por 1, 3, 6 e 9 horas... 87</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE B – Ensaio de tração do XLPE curado 90°C, por 1, 3, 6 e 9 horas... 89</b>	<b>89</b>

## **CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Considerações Iniciais**

A história do polietileno teve início na Inglaterra, em 1935, quando pesquisadores começaram a estudar uma possível transformação molecular no etileno. Os primeiros estudos começaram com a introdução do etileno em um reator para que, em altíssimas pressões, este material fosse convertido em uma macromolécula. Como resultado final desta operação, os cientistas se depararam com inúmeras partículas de coloração branca que apareceram na parede do reator. Desta forma, o etileno se polimerizou, ganhando o nome de politeno ou polietileno, como passou a ser conhecido. Sua primeira aplicação comercial ocorreu durante a Segunda Guerra Mundial, quando os ingleses o utilizaram com o objetivo de isolar cabos de radar (VALSANI, 1988).

O polietileno consiste em um dos polímeros mais comuns atualmente produzidos, devido ao seu baixo custo, facilidade de processamento e sua diversidade de aplicações. Entretanto, apesar de sua composição química manter-se constante, o polietileno pode apresentar diferenças quanto à suas propriedades físicas e químicas devido às diferentes formas que este material pode ser polimerizado. De acordo com estas características, as formas mais conhecidas para o polietileno são: polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD); polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM); polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) e o polietileno reticulado (XLPE).

O polietileno reticulado é obtido a partir da reação de reticulação deste polímero que pode ser realizada mediante o uso de iniciadores que geram ligações químicas entre as moléculas do polietileno, formando uma rede tridimensional termorrígida, não podendo este ser reprocessado sem que ocorra a degradação do polímero. Logo, este material é mais estável frente às variações de temperatura, quando comparado às demais categorias de polietileno (CHESTER, 2005).

O polietileno reticulado geralmente apresenta excelentes propriedades físicas e químicas, dentre elas podendo-se citar: baixa permissividade (constante dielétrica),

fator de perda elétrica ( $tg\delta$ ), elevada resistência mecânica, etc. Desta forma, este material vem sendo largamente utilizado como isolantes em cabos e acessórios para rede de distribuição de energia elétrica (RAFIZADEH, 2002).

Os métodos de reticulação do polietileno podem ocorrer por reticulação física, a partir do Método de Radiação; e por reticulação química utilizando-se, neste caso, dos Métodos AZO, Peróxido e Silano. Os processos de reticulação por peróxido, silano e radiação são os três principais métodos atualmente empregados na indústria.

O processo de reticulação utilizando silano ocorre em duas etapas. A primeira etapa consiste na incorporação de um organo-silano a cadeia principal do polímero utilizando peróxido como iniciador. Na segunda etapa, o polietileno é reticulado por exposição em umidade. Este método tem recebido especial atenção devido à sua flexibilidade de processo (POLYONE, 2002). Baseado na possibilidade de realizar as duas etapas de reticulação do silano em conjunto ou separadamente, dois processos foram introduzidos e nomeados de Sioplas e Monosil.

Nestes últimos anos, vários trabalhos envolvendo a reticulação do polietileno foram realizados e apresentados na forma de teses e dissertações no Brasil, podendo-se destacar os trabalhos de (LAGE, 1997; OLIVEIRA, 2008; SILVA, 1999; WASILKOSKI, 2002), os quais foram amplamente utilizados para delinear este trabalho de pesquisa, entretanto, poucos trabalhos apresentam a influência do tempo de exposição e da temperatura no processo de reticulação deste polímero, motivando a realização deste trabalho de mestrado.

## **1.2. Motivação**

As principais razões que justificam a execução do presente trabalho foram inúmeras, dentre as quais podem ser citadas:

- Otimização dos processos de reticulação do polietileno, bem como das metodologias empregadas para sua avaliação;
- Avaliação das influências do tempo e da temperatura de cura no processo de reticulação;

- Contribuir para o desenvolvimento de tecnologia de fabricação do polietileno reticulado, para uso na indústria de componentes elétricos, otimizando o processo de reticulação.

### **1.3. Objetivos**

O presente trabalho teve como principal objetivo avaliar a reticulação por silano do PEBD curado em água, correlacionando as variáveis de processo (tempo e temperatura) com a estrutura e as propriedades do material, por meio das análises do teor de gel (grau de reticulação); massa específica; DSC; TGA (estabilidade térmica); resistência à tração (propriedades mecânicas) e FT-IR.

### **1.4. Apresentação do Trabalho**

O presente trabalho foi executado de maneira sistemática (Figura 1.1). Além deste Capítulo 1 (Introdução), o conteúdo deste trabalho encontra-se estruturado em outros cinco Capítulos e um apêndice, como se segue:

No Capítulo 2, Revisão da Literatura, é apresentada uma revisão sobre os aspectos gerais do polietileno, tipos e métodos de reticulação, assim como as técnicas de determinação e de caracterização da reticulação.

O Capítulo 3, Materiais e Métodos, apresenta, de forma sistemática, a metodologia utilizada neste trabalho de pesquisa, dando enfoque a:

- materiais utilizados;
- preparação das amostras;
- processo de reticulação, variando o tempo e a temperatura de cura;
- análise do teor de gel, com o objetivo de verificar o grau de reticulação;
- análises térmicas, por meio dos ensaios de DSC e TGA;
- ensaio de resistência à tração para verificar a influência do grau de reticulação nas propriedades mecânicas do material.

- ensaio de verificação da massa específica;
- espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

para avaliar eventuais mudanças estruturais durante o processo de reticulação.

Já no Capítulo 4 é apresentada uma discussão criteriosa dos resultados obtidos por este trabalho.

Como Capítulo 5, encontram-se as considerações finais contendo: as conclusões finais e sugestões de trabalhos futuros.

O Capítulo 6 apresenta toda a bibliografia consultada em ordem alfabética segundo a norma ABNT NBR 10520 de 2007. Por fim, nos Apêndices A e B encontram-se as curvas dos ensaios de tração.

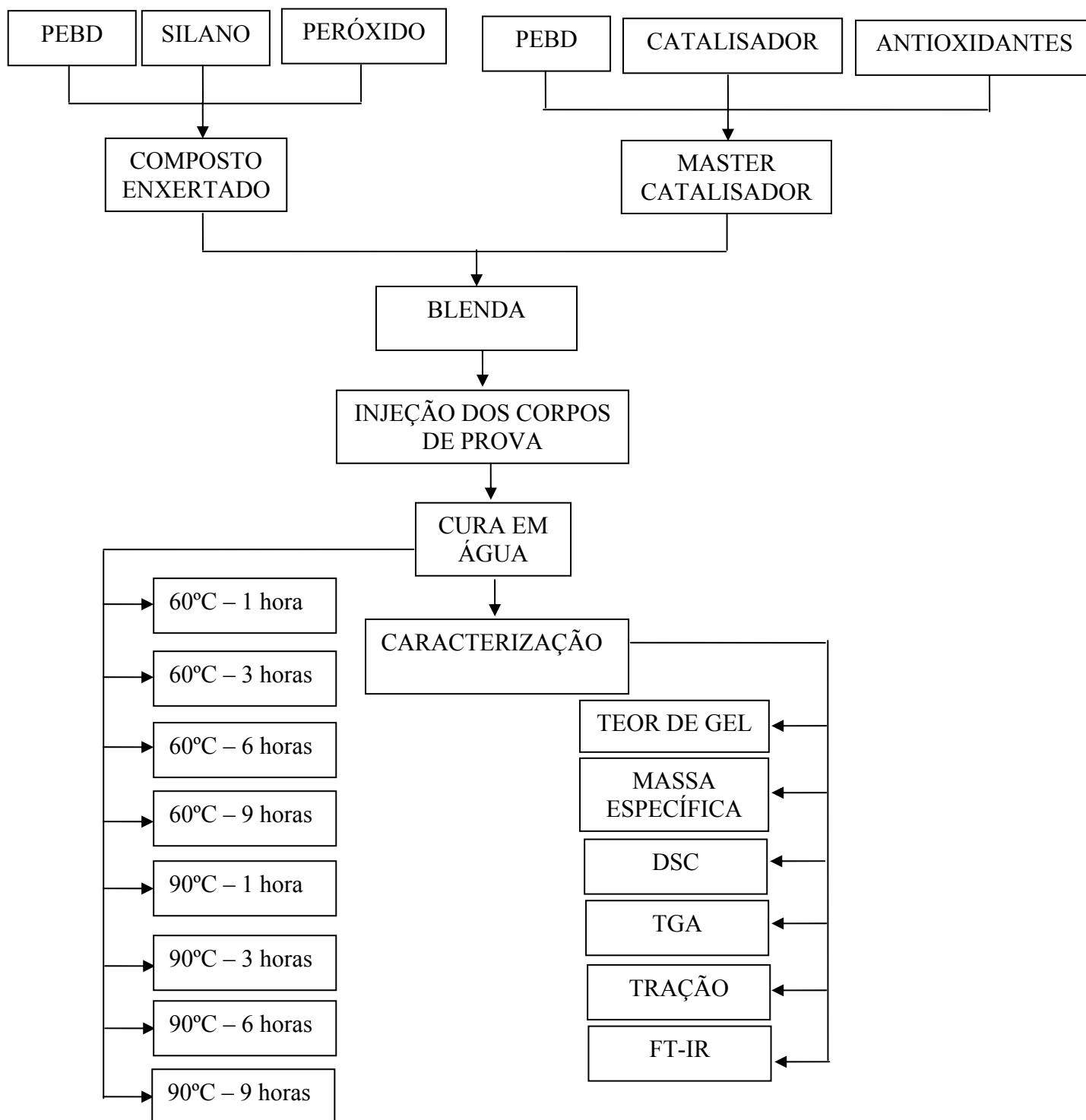


Figura 1.1. Fluxograma de execução do presente trabalho de pesquisa.

## **CAPÍTULO 2. REVISÃO DA LITERATURA**

Este capítulo aborda a revisão bibliográfica desta dissertação, dando ênfase às características do polietileno, técnicas de reticulação e como estes materiais podem ser caracterizados por diferentes técnicas analíticas.

### **2.1. Considerações Iniciais**

Atualmente, a tendência dominante no desenvolvimento de novos produtos na indústria de materiais poliméricos utilizados na área de engenharia já não vem sendo a síntese de novos polímeros. De modo crescente, a melhoria das propriedades dos materiais advém das mudanças nas características dos polímeros já existentes, seja na elaboração de novas blendas poliméricas ou no desenvolvimento de novos compósitos. Um exemplo desta tendência consiste na reticulação do polietileno, pois este quando modificado, pode ser utilizado em novas e mais exigentes aplicações (SOLVAY, 2001).

O polietileno pertence à classe das poliolefinas sendo este considerado como um dos mais versáteis termoplásticos disponíveis na atualidade, com propriedades facilmente modificadas a partir de variações de parâmetros de processamento tais como temperatura, tempo de residência, formulações específicas, etc. Entretanto, este material apresenta algumas desvantagens quando comparado a outros polímeros de engenharia, dentre as quais podem ser destacadas: baixo ponto de fusão ( $\sim 110^{\circ}\text{C}$ ); baixa resistência ao calor e tendência à propagação de trincas quando submetido a diversos esforços mecânicos (KHONAKDAR, 2003).

Com o intuito de melhorar o desempenho do polietileno, este pode ser processado com ligações cruzadas, consistindo esta em uma forma de se modificar as características de polímeros termoplásticos, uma vez que este processo irá dificultar a fusão e o escoamento do polímero quando aquecido. Entretanto, quando reticulado, o polímero termoplástico poderá apresentar valores mais elevados de temperatura de fusão e maiores resistências térmica e mecânica (SOLVAY, 2001).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) foi o primeiro polímero de eteno produzido a partir do processo de alta pressão. Na década de 50, o processo de baixa pressão foi desenvolvido objetivando a produção do polietileno de alta densidade (PEAD). Dando continuidade a este desenvolvimento, na década de 70, o processo de baixa pressão foi aprimorado com o intuito de se produzir o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), o qual a estrutura e principais propriedades encontram-se entre o PEBD e PEAD (INOUE, 2009). Nos últimos anos, outros tipos de polietileno vêm sendo desenvolvidos, em busca de melhores propriedades, de acordo com demandas específicas. Dentre estes pode ser citado o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), também conhecido como polietileno de elevado módulo ou alto desempenho (COUTINHO, 2003).

A descoberta e a compreensão do processo de reticulação da borracha natural por Charles Goodyear e outros cientistas entre os anos de 1938 a 1941 despertou o interesse prático da aplicação deste processo de fabricação para muitos materiais poliméricos, como o polietileno. Em seus trabalhos, Dole demonstrou o caminho para aplicações industriais do polietileno reticulado, a partir de raios de alta energia e da melhora do desempenho mecânico deste material quando reticulado (BHOWMICK, 2001).

Dentre as diversas técnicas que vêm sendo sugeridas pela literatura, uma das mais promissoras consiste na reticulação do polietileno (XLPE) a partir do mecanismo de radicais livres. Este é realizado por meios químicos ou utilizando elevada energia de radiação (feixe de elétrons ou fonte gama). Este método apresenta como vantagens a boa estabilidade do processo e produção elevada, entretanto, apresenta como desvantagens o alto investimento destinado na aquisição e na utilização de equipamentos de cura, pois o polímero tem que ser submetido a elevadas temperaturas e pressões durante o processo de extrusão (YUSSUF, 2007).

Atualmente, o XLPE é utilizado na cobertura de fios e cabos, tubos aquecidos, fitas, filmes, etc. Estes compostos são geralmente obtidos por processos de injeção, compressão, extrusão e moldagem rotacional (POLYONE, 2002).

## 2.2. Polietileno – Aspectos Gerais

O polietileno consiste em uma macromolécula formada por moléculas de etileno ligadas entre si por meio de seus átomos de carbono, como ilustrado na Figura 2.1.

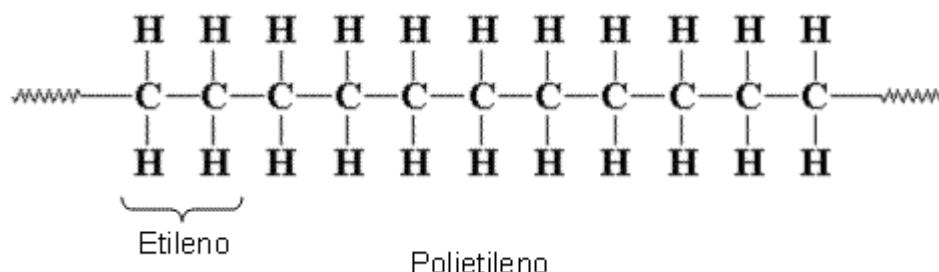


Figura 2.1. Representação de uma molécula de polietileno (CHONG, 2005).

A Figura 2.2 apresenta a cadeia de polietileno de forma tridimensional, sendo evidenciado um átomo de hidrogênio arranjado ao longo de uma cadeia em ziguezague dos átomos de carbono. Como pode ser observado a partir desta figura, a molécula de polietileno não é constituída de uma cadeia linear, e sim de um grande número de pequenas e longas ramificações laterais. A presença de tais ramificações é a responsável pelas variações em uma série de importantes propriedades físicas (como densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade), a qual distingue as resinas de polietileno entre si (CHONG, 2005).

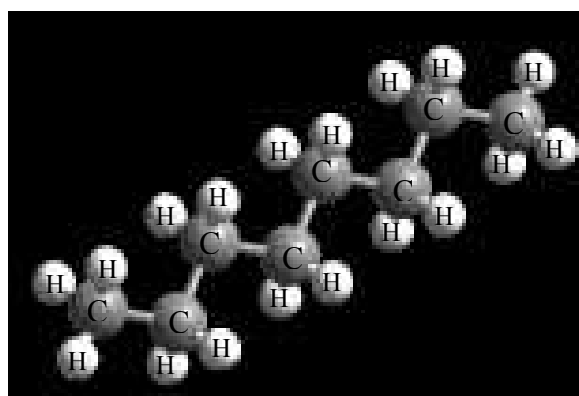


Figura 2.2. Ilustração da cadeia em ziguezague de uma molécula de polietileno (CHONG, 2005).

O polietileno é geralmente encontrado como um polímero semicristalino, no qual as moléculas podem ser arranjadas em domínios organizados e desorganizados, conforme ilustrado na Figura 2.3. Em algumas áreas as cadeias moleculares, embora ramificadas, são empacotadas e alinhadas paralelamente, de forma cristalina e ordenada. Em outras áreas, as cadeias são aleatoriamente arranjadas como espaguete cozido, chamado zona amorfa (CHONG, 2005).

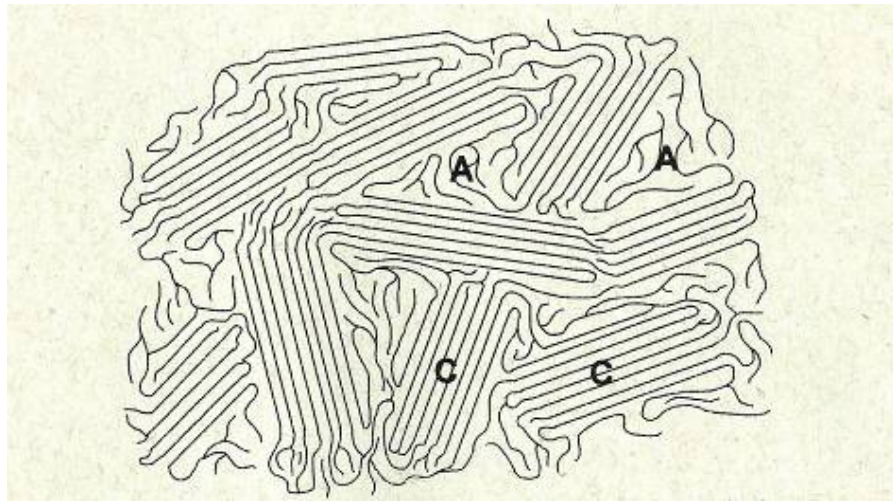


Figura 2.3. Ilustração das regiões amorfas e cristalinas do polietileno: (A) fase amorfa; (C) fase cristalina (CHONG, 2005).

A relação da fase cristalina com a fase amorfa pode influenciar diretamente nos valores de densidade do polietileno que, por sua vez, encontram-se ligados ao número e comprimento das ramificações existentes no polímero. Os tipos de polietileno dependem das condições reacionais e do sistema catalítico utilizado durante o processo de polimerização (CHONG, 2005; COUTINHO, 2003).

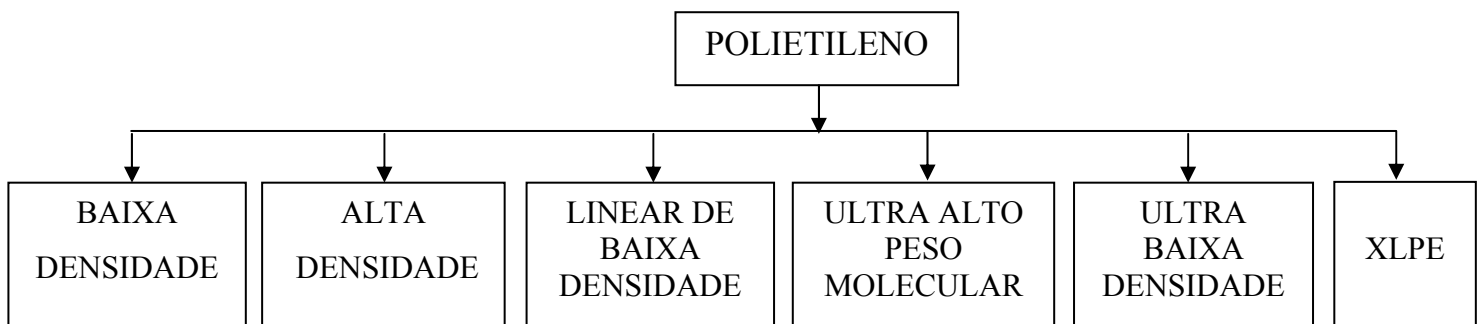


Figura 2.4. Fluxograma dos tipos de polietileno (COUTINHO, 2003).

Para o polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), o processo convencional de fabricação do PEBD geralmente utiliza pressões entre 101 MPa e 303 MPa e temperaturas que podem variar entre 100 e 300°C. Durante este processo, o oxigênio é o principal agente iniciador, porém são ainda utilizados vários peróxidos orgânicos. A reação para a produção de PEBD é altamente exotérmica e em altas pressões, conduz a uma grande quantidade de ramificações de cadeia, na qual tem uma importante relação com as propriedades do polímero (BHOWMICK, 2001; MILES, 1965).

O polietileno de baixa densidade é um polímero parcialmente cristalino (50-60%), com temperatura de fusão ( $T_m$ ) no intervalo de 110°C a 115°C. Este polímero apresenta boa tenacidade à fratura, elevada resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade e elevadas estabilidade e propriedades elétricas. O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção e vem sendo utilizado em filmes para embalagens, brinquedos, utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueira (BILLMEYER, 1984; BHOWMICK, 2001).

Para o polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE), a principal diferença entre o processo de polimerização do etileno sob baixa e alta pressão encontra-se no tipo de sistema iniciador utilizado. Sob ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões na faixa de 1 a 15 MPa e temperaturas entre 20 e 80°C, em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de níquel, cobalto, zircônio ou titânio (COUTINHO, 2003; HENGLEIN, 1977). No processo Philips, a polimerização ocorre sob baixas pressões, em torno de 5 MPa e temperaturas abaixo de 100°C. Neste caso, o catalisador usado é suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. Comparando o polietileno obtido com catalisadores Ziegler-Natta com o processo Philips, o produto é menos ramificado e apresenta, desta forma, maior densidade devido a sua maior cristalinidade (HENGLEIN, 1977). A linearidade das cadeias e, conseqüentemente, a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias poliméricas sejam mais eficientes; as forças intermoleculares agem mais intensamente neste caso e, como conseqüência, a cristalinidade é maior quando comparado ao PEBD. Maiores valores de cristalinidade resultam em valores mais

elevados de temperatura de fusão cristalina (GUITIÁN, 1994). Geralmente, as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pela massa molecular do polímero, entretanto, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência da massa molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação das cadeias poliméricas (MILES, 1965).

Para o polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), durante o processo de fabricação geralmente é utilizado uma variedade de catalisadores de metal de transição sob pressão de 145 MPa e temperatura de até 200°C, com solvente do tipo hidrocarboneto em diferentes tipos de reatores. O PEBDL é um copolímero de etileno com uma  $\alpha$ -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno), que apresenta uma estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas e distribuição da massa molecular estreita quando comparado com o PEBD. As ramificações de cadeia curta têm influência na morfologia e em algumas propriedades como rigidez, densidade, dureza e resistência à tração. Este comportamento ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado de suas cadeias. O PELBD apresenta um grau de cristalinidade mais elevado que o PEBD, devido ao baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas como as presentes no PELBD (ATTALA, 1983).

Para o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE), no processo de polimerização do PEUAPM é utilizado um catalisador Ziegler-Nata. O polímero obtido no processo de polimerização consiste em um pó fino que pode ser extrudado ou moldado por compressão. A polimerização é realizada em uma ou mais etapas, utilizando-se de um solvente inerte constituído de hidrocarbonetos, como isobutano, pentano ou hexano. A pressão utilizada durante este processo encontra-se em torno de 2,94 MPa e a temperatura de polimerização não ultrapassa a 200°C. As cadeias do PEUAPM são essencialmente lineares e a massa molecular viscosimétrica média geralmente encontra-se em torno de  $3 \times 10^6$  g/mol. O PEUAPM consiste em um polietileno de alta densidade, de coloração branca e opaca, com temperatura de transição vítrea que varia entre -125 a -100°C e com temperatura de fusão de 135°C, geralmente com cristalinidade de aproximadamente 45% (COUGHLAN, 1986). A longa cadeia molecular, a elevada densidade e a ausência de ramificações em sua

estrutura conferem ao PEUAPM propriedades atrativas, como: elevada resistência a abrasão quando comparado aos demais termoplásticos de engenharia, boa resistência à corrosão, elevada resistência à fadiga, elevada resistência ao impacto, boa resistência química, elevada dureza e baixo coeficiente de atrito. O PEUAPM é resistente a muitos produtos químicos sendo considerado um material quase totalmente inerte. Os métodos mais utilizados para se processar o PEUAPM consistem na moldagem por compressão ou extrusão por pistão. Nestes dois processos são obtidos produtos semi-acabados, em forma de tarugos ou chapas que posteriormente são usinados (POLIALDEN, 1998).

O polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE), é considerado como o mais novo integrante da família do polietileno. Para este material, o tipo do comonômero, ou seja, o comprimento das ramificações e o teor de co-monômeros determinam as principais propriedades atribuídas a este polímero. Os catalisadores metalocênicos, que geralmente são utilizados em sua formulação, apresentam elevada capacidade de incorporação de co-monômeros  $\alpha$ -olefínicos na cadeia polimérica, quando empregados na reação de copolimerização. Devido a esse comportamento, os metallocenos dão origem a homopolímeros de etileno contendo ramificações longas, geradas a partir da incorporação de cadeias poli-etilênicas já terminadas (SILVA, 1999).

Em trabalhos publicados por (COUTINHO, 2003), foram caracterizadas duas séries de PEUBD e observado que a distribuição da massa molecular das mesmas foram mais estreitas quando comparadas com a do PEAD (comercial). Neste trabalho, também foi concluído que os valores de entalpia de fusão obtidos para o PEUBD é menor que os observados para o PEBD. Quando utilizado como resina modificadora, a adição do PEUBD aos polietilenos e ao PP melhora a resistência ao impacto, a flexibilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros. Atualmente, existem resinas de PEUBD que oferecem maior resistência e flexibilidade a alta temperatura e são ideais para produção de filmes para embalagens de líquido, quando são utilizados processos de fabricação por sopro ou por extrusão (BLITZ, 1994).

A variedade de polietilenos, em grande parte, é consequência de diferentes sistemas catalíticos. No início, o único polietileno fabricado comercialmente era um polímero altamente ramificado, produzido via radicais livres e cujo processo exigia

altas pressões. Essas pressões elevadas produziam um polímero caro, e por isso, pouco disponível comercialmente (COUTINHO, 2003). Com o advento dos catalisadores Ziegler-Natta, o polímero foi produzido sob menores pressões e este se apresentou bem menos ramificado. Em função disso, esse polietileno apresentou maior ponto de fusão do que o produzido utilizando altas pressões e isso o tornou mais usado comercialmente. Os primeiros catalisadores Ziegler-Natta eram compostos halogenados à base de titânio e alquil-alumínios de atividade relativamente reduzida. A ciência, a seguir, ocupou-se do desenvolvimento de catalisadores de maior atividade. Não obstante, todos os catalisadores do tipo Ziegler-Natta têm uma grande desvantagem por serem substâncias sólidas ou precisam de um substrato. Trata-se, portanto, de catalisadores heterogêneos (SILVA, 1998).

Recentemente, têm sido desenvolvidos sistemas homogêneos, que apresentam grande vantagem de atuar na solução. Os metallocenos são considerados o mais importante desenvolvimento em tecnologia de catalisadores desde a descoberta do Ziegler-Natta. Os metallocenos apresentam vantagens significativas quando comparados com o sistema Ziegler-Natta convencional, são mais econômicos e mais eficientes, ou seja, mais ativos e mais específicos, produzindo assim polímeros com propriedades especiais. A superioridade dos catalisadores à base de metallocenos encontra-se associada a sua capacidade de atuar no controle da microestrutura do polímero obtido, principalmente na distribuição da massa molecular, ao tamanho das ramificações e na incorporação de co-mônômero para a produção de copolímeros (COUTINHO, 2003; COUTO, 1996).

### **2.3. Processo de Reticulação**

O processo de reticulação consiste na indução de ligações covalentes entre cadeias de polietileno, objetivando a obtenção de uma rede tridimensional, como ilustrado na Figura 2.5. Quando realizada de forma controlada, esta reticulação pode resultar em um material com melhores características físicas, químicas, térmicas e mecânicas. Contudo, o polietileno quando reticulado apresenta algumas características

semelhantes aos termorrígidos, uma vez que este se torna um material infusível, e não poderá mais ser reciclado (CHONG, 2005).

O processo de reticulação permite ainda a incorporação de um maior volume de carga, melhora a resistência à formação e propagação de trincas e resulta em um material com maior resistência à tração. As propriedades físicas do polietileno reticulado dependem do grau de reticulação que, por sua vez, encontra-se vinculado ao comprimento da cadeia molecular entre as ligações cruzadas (CHONG, 2005).

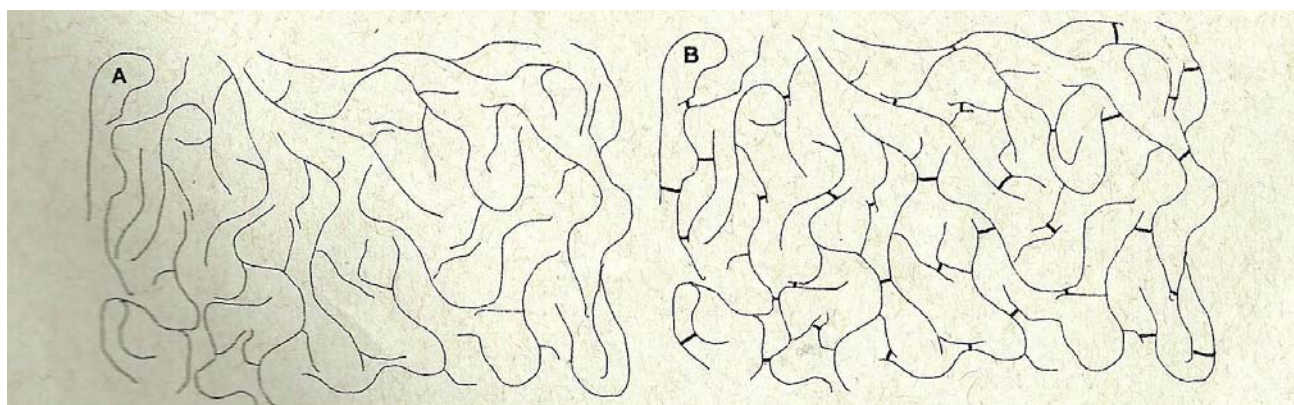


Figura 2.5. Ilustração do processo de reticulação para termoplásticos: (A) polietileno não reticulado; (B) polietileno reticulado (CHONG, 2005).

A Figura 2.6 resume os principais métodos de reticulação utilizados atualmente para o polietileno. A partir desta figura pode ser observado a existência de dois amplos métodos de reticulação para o polietileno, empregando a reticulação física e a reticulação a partir do uso de agentes químicos. A seguir, estes métodos são descritos em detalhes.

### 2.3.1. Reticulação Física – Método Radiação

O método de reticulação por radiação consiste em bombardear o polietileno com feixes de elétrons de alta energia que liberam radicais e causam a subsequente reação que emite uma determinada dose de radiação, uma única vez ou até conseguir o nível

desejado de reticulação (DADBIN, 2005). A Figura 2.7, (equação 1 e 2), ilustra as principais reações que ocorrem durante este processo.

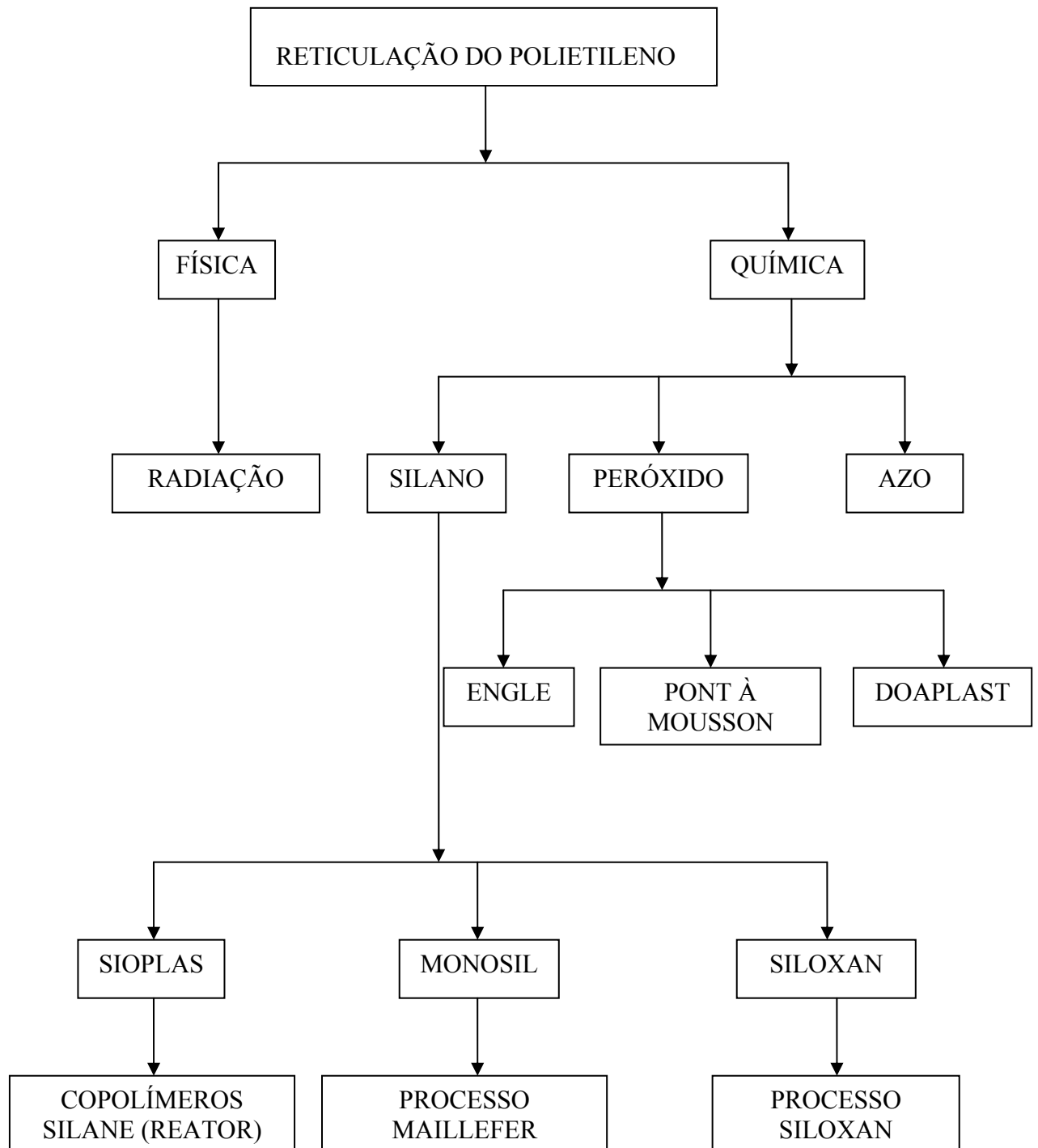


Figura 2.6. Principais métodos utilizados para a reticulação do polietileno (CHONG, 2005).

Portanto, durante este processo, o polietileno é reticulado sem nenhuma adição química, mas geralmente são adicionados aceleradores ou promotores químicos para agilizar os tempos de reação e para melhorar a qualidade da reticulação (POLYONE, 2002).

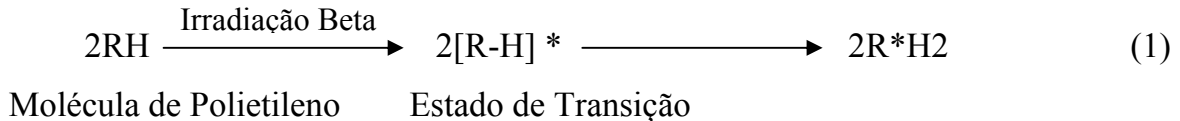


Figura 2.7 Principais reações do método de reticulação por radiação (POLYONE, 2002).

### 2.3.2. Reticulação Química

#### 2.3.2.1. Método AZO

Este consiste em um método de dois estágios. Primeiramente, o composto AZO (moléculas com agrupamento de (-N=N-)) é utilizado como iniciador para que ocorra a reticulação. Durante a realização deste método, o polímero é obtido por meio de processos convencionais utilizados para a produção de termoplásticos. A temperatura de processamento não deve exceder a temperatura crítica no qual o composto AZO se torna reativo. Posteriormente, o polímero é transferido para um banho mantido a temperatura elevada, permitindo que a ligação AZO se inicie e então ocorra a reticulação do polímero (HASHIM, 2005).

#### 2.3.2.2. Método Peróxido

O método peróxido consiste na adição deste constituinte químico como agente reticulante com o intuito de promover sua decomposição térmica (peróxido), liberando radicais que podem retirar átomos de hidrogênio da cadeia do polímero. Este local

transforma-se então em um radical reativo que pode formar uma ligação cruzada com outro radical do polímero (CELINA, 1995; GUSTAFSSON, 1998). Esta reação ocorre repentinamente até que todo o peróxido seja consumido ou até que a temperatura atinja valores inferiores aos da decomposição do peróxido, conforme ilustrado na Figura 2.8 (equações 3 a 6) (POLYONE, 2002).

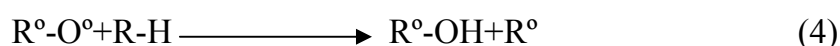
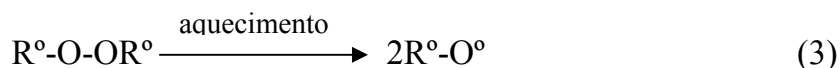


Figura 2.8. Reação do método de reticulação por peróxido (POLYONE, 2002).

### 2.3.2.3. Método Silano

Os agentes de acoplamento silano são baseados em silício associado a grupos orgânicos e inorgânicos, presentes em uma mesma molécula (HARPER, 1981). Sua fórmula típica é  $(\text{X})_3\text{Si} - \text{Y}$ , onde X representa o grupo hidrolisável como o etóxi e metóxi e Y representa um grupo funcional orgânico (amino, metóxi, acetóxi, epóxi, etc) que reagem com a água para formar o silanol (Si-OH). Estes estão presentes em mais de 90% do mercado de plásticos como agentes de acoplamento e também são utilizados em ligações cruzadas de resinas e alguns outros polímeros (CARTASEGMA, 1986; RODRIGUEZ, 1997).

Devido aos grupos silanos serem muito polares, estes possuem compatibilidade com blendas de polietileno que, por sua vez, apresentam natureza não polar (GALÉ, 1988). Dentre os principais compostos considerados como os mais adequados a serem utilizados como silanos, encontram-se os da família vinil alcoxi silanos, dentre os quais podem ser citados como exemplos: vinil metil dimetóxi silano; vinil trietóxi silano e o vinil trimetóxi silano. Estes compostos são considerados como os mais adequados devido à presença de duplas ligações, associado com sua capacidade rápida

de reticulação. Atualmente, o vinil trimetóxi silano é o mais utilizado na manufatura de polietileno reticulado (JIAO, 2005; SMEDBERG, 1997).

O processo de enxerto do silano a partir do método de reticulação em água consiste de, pelo menos, dois estágios (YUSSUF, 2007). No primeiro estágio, o próprio silano (vinil alcóxi silano) é inserido via grupo vinil no polietileno a partir do iniciador peróxido na reação de radicais livres. Durante este processo, pode ser observado que novos radicais de polietileno são formados e a quantidade de peróxido exigido é baixa, conforme ilustrado na Figura 2.8. No segundo estágio, o copolímero resultante é reticulado via exposição em água quente ou vapor com a ajuda de um catalisador. A umidade leva à hidrólise do grupo alcóxi do silano e, posteriormente, este grupo hidroxil condensa para se tornar estável às ligações do siloxano (processo de reticulação) (ADASHI, 2008). A Figura 2.9 ilustra o mecanismo da reação durante a indução do peróxido, gerando o processo de inserção do vinil silano no polietileno, seguido pela hidrólise e o estágio de condensação durante a reação de reticulação do silano (CHONG, 2005).

O estágio de inserção do silano deve ser realizado enquanto o polímero está sendo fundido. O estágio de reticulação é normalmente realizado depois que o polímero inserido foi moldado como produto final e abaixo de sua temperatura de fusão. Este consiste em um processamento fácil e de baixo custo, resultando em materiais com elevadas propriedades mecânicas. Além da reticulação do polietileno, o método silano também vem sendo utilizado no processamento de outros polímeros tais como: poli (vinil cloreto), polipropileno, poliamida e borracha de etileno-propileno (HU, 2006; RODRIGUEZ, 1997).

Apesar de suas vantagens, o polietileno reticulado obtido a partir de grupos silanos possui algumas desvantagens dentre as quais destacam-se o aumento do custo do material devido à presença do composto de organosilano, diferença significativa no teor de gel e conseqüentemente, nas propriedades do produto final obtido (ULTSCH, 1990).

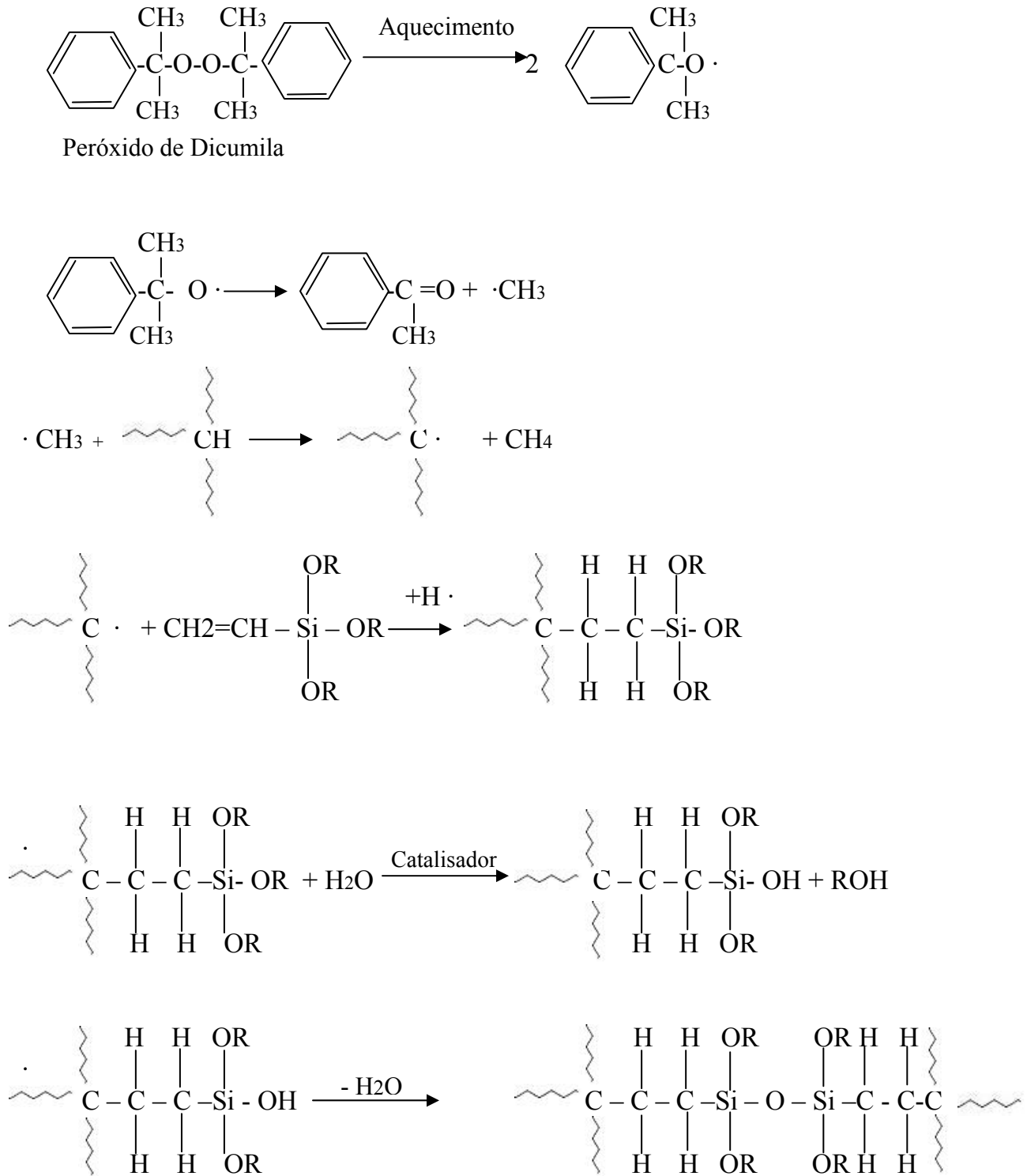


Figura 2.9 Principais reações envolvendo a reticulação do polietileno com a utilização de grupos silanos (CHONG, 2005).

O termo “polímero reticulável via silano” refere-se a um polímero já enxertado com a utilização de um grupo silano, mas que ainda não se encontra completamente curado. O termo “polímero reticulado (ou curado) via silano”, refere-se a um produto já submetido ao processo de reticulação (GIACOBBI, 2005). Baseado na possibilidade da realização de dois estágios na reticulação com grupo silano, em conjunto ou separadamente, dois processos se destacam, sendo estes o Sioplas e o Monosil (POLYONE, 2002).

#### **2.3.2.3.1. Processo Monosil**

O processo monosil consiste na utilização de uma extrusora trabalhando com uma rosca a elevadas taxas de L/D (comprimento/diâmetro). Durante este processo, primeiramente o silano é inserido ao polietileno e, posteriormente, este material é reticulado na presença de umidade (SWABRICK, 2008). Inicialmente, todo o equipamento para esse tipo de processo era chamado Monosil, entretanto, atualmente este processo também é conhecido como processo Nokia-Maillefer (PANZER, 1998). Neste processo, todos os componentes necessários para a realização da reticulação do polietileno são adicionados diretamente no funil de alimentação da extrusora, por este motivo, pode ocorrer risco de reticulação prematura e excessiva do polímero (ROBERTS, 1984).

Como desvantagens para este processo de reticulação pode ser citado: elevado investimento inicial; extenso treinamento operacional e alto grau de especialização para gerenciar e reduzir resíduos provenientes deste processo. Algumas substâncias químicas podem interferir na reação de enxerto. Neste processo, a formulação é crítica e normalmente o domínio da tecnologia é informada pelo fornecedor da matéria-prima. A empresa Maillefer desenvolveu um rosca especial com uma geometria que permite a utilização de taxas L/D na razão de 24 a 30, enquanto que a empresa Nokia utiliza uma rosca de extrusão simples com parafusos especialmente adaptados para finalidades específicas. Entretanto, a reticulação via silano também vem sendo realizada com a utilização de extrusora com dupla rosca (SILON, 2008).

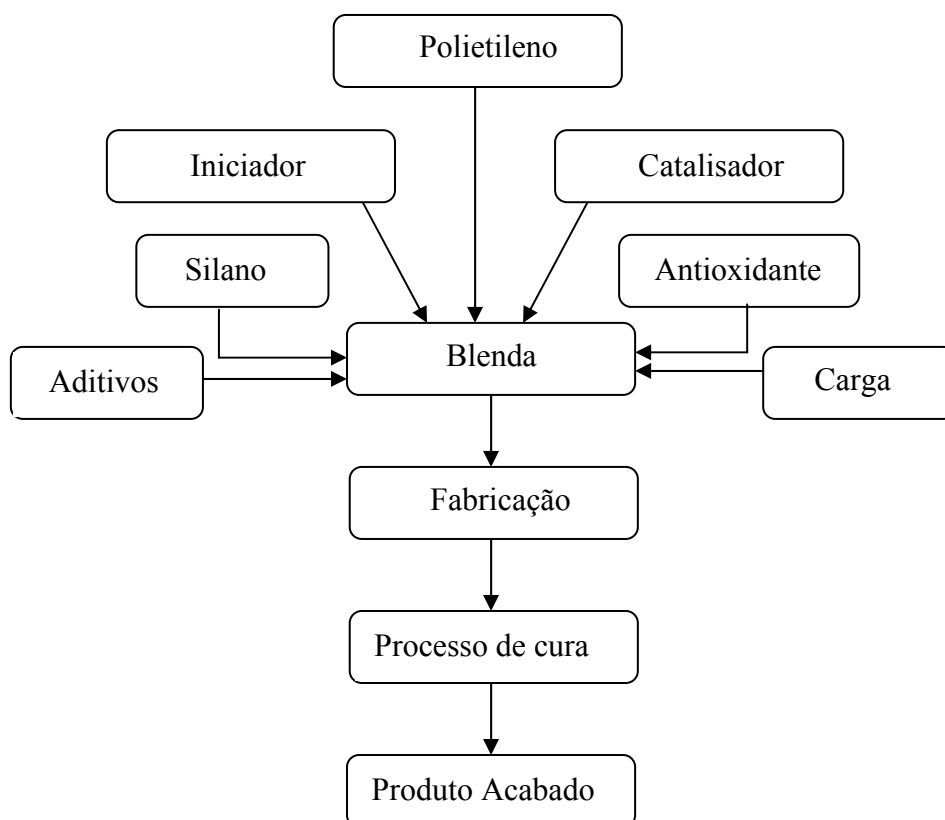


Figura 2.10. Fluxograma do processo Monosil (SILON, 2008).

### 2.3.2.3.2. Processo Sioplas

O processo Sioplas foi desenvolvido em 1968 pela Midland Silicone Co. (SCOTT, 1972). Neste método, uma mistura de silano e peróxido é adicionada ao polietileno no estado fundido, onde uma reação clássica de radicais livres da cadeia envolve um catalisador. A inserção do silano é normalmente realizada durante a fusão do polietileno por meio do processo de extrusão, onde uma extrusora é utilizada como um reator de ação contínua. A reação no interior da extrusora (140-240°C) ocorre de forma muito rápida e, para minimizar este efeito, normalmente um elevado cisalhamento do composto extrudado como co-rotação da dupla rosca da extrusora com L/D de 30 a 36 é utilizado (SCOTT, 1972).

Neste processo, a alimentação pode ser realizada a partir da medição contínua ou descontínua, misturando-se os ingredientes dentro do funil da extrusora ou por

injeção direta dos grupos silanos e peróxidos. Após esta etapa, o polímero enxertado é peletizado e armazenado em local seco e geralmente selado a vácuo (não mais do que 6 a 9 meses, com o intuito de evitar uma reticulação prematura). Quando é desejada a produção do produto final, o *master* catalisador (que consiste de polietileno e catalisador) é misturado com os grânulos do polímero (*pellets*), sendo a mistura resultante fundida por extrusão (MORSHEDIAN, 2009).

A reticulação ocorre a partir da exposição do produto em água e vapor. Elevadas taxas de produção, baixa quantidade de resíduos e a possibilidade de utilizar equipamentos convencionais são as principais vantagens desse método (MORSHEDIAN, 2009).

Neste processo, a alimentação, o perfil de temperatura, a configuração e o perfil da rosca, a taxa de cisalhamento e o tempo de residência são os parâmetros considerados como sendo mais importantes para o sucesso do processo (MORSHEDIAN, 2009).

#### **2.3.2.3.3. Estudo do Processo Sioplas**

A inserção do vinil silano com a utilização do peróxido ativado nas cadeias do polímero consiste no mais crítico estágio do processo Sioplas, sendo esta realizada em extrusoras de dupla rosca. A composição do equipamento de extrusão é feita usando um reator químico integrado a um misturador convencional, com a função de misturar, dispersar e bombear. A dupla rosca utilizada no processo de inserção geralmente apresenta a razão L/D de pelo menos 30. O polímero base auxilia na transformação e a carga é veiculada via alimentador gravimétrico dentro da extrusora onde a zona de alimentação aquecida chega próximo a temperatura de 150°C. A taxa de alimentação e a velocidade são otimizados em valores não muito elevados (MORSHEDIAN, 2009).

Após passar pelas etapas de cisalhamento e de mistura dos elementos, o polímero se funde e a mistura silano líquido/peróxido é adicionada por intermédio de uma bomba de alta precisão no polímero fundido entre a segunda e terceira zona de processo de extrusão. Uma limitação do método consiste na propensão a reticulação prematura do material, a qual pode gerar defeitos no produto final obtido.

O problema de reticulação prematura pode ser resolvido a partir da adição de aditivos retardantes, os quais reagem com água mais rapidamente do que o polímero e, portanto, o tempo do processo de extrusão pode ser significativamente estendido (MORSHEDIAN, 2009).

Seguido por livre e forçada degasagem e homogenização, o material fundido é extrudado através de uma matriz de extrusão a 200°C. O material extrudado é resfriado em uma banheira com água e seco por ar comprimido antes de granular. A manufatura em grânulos do polietileno enxertado deve passar por um processo de embalagem em sacaria de alumínio e fechada à vácuo. Consequentemente, o produto é protegido contra a absorção de umidade que pode ocasionar a reticulação prematura dos grânulos (MORSHEDIAN, 2009).

Uma máquina convencional de compostos bem equipada é necessária para dispersar quantidades pequenas de catalisador, antioxidante e outros produtos químicos na matriz do polietileno e dos copolímeros para fabricação do *master* catalisador (MORI, 1998; AZIZI, 2005).

Em uma segunda etapa, uma blenda de 95,5% de copolímero enxertado – CP 783/10 e 4,5% do *master* catalisador – CT 86100 é preparada. O produto é reticulado em água sob ação de temperatura.

#### **2.3.2.4. Cura por Umidade**

No processo de cura por umidade, a reticulação do polietileno ocorre mediante a exposição do polietileno enxertado em água quente, vapor ou elevada umidade do ar. Durante este processo, os grupos terminais dos silanos reagem por hidrólise com moléculas de água (ULTSCH, 1990). Ao gerar o grupo OH, estes se condensam com um grupo Si-O-H adjacente, formando uma ligação Si-O-Si, com posterior reticulação do polímero. A taxa de reticulação depende da extensão do silano enxertado, da temperatura, da água e do tempo de reticulação, que pode variar desde algumas horas até alguns dias. Esta reação de reticulação é catalisada incorporando *master* catalisador (SHIE, 2001).

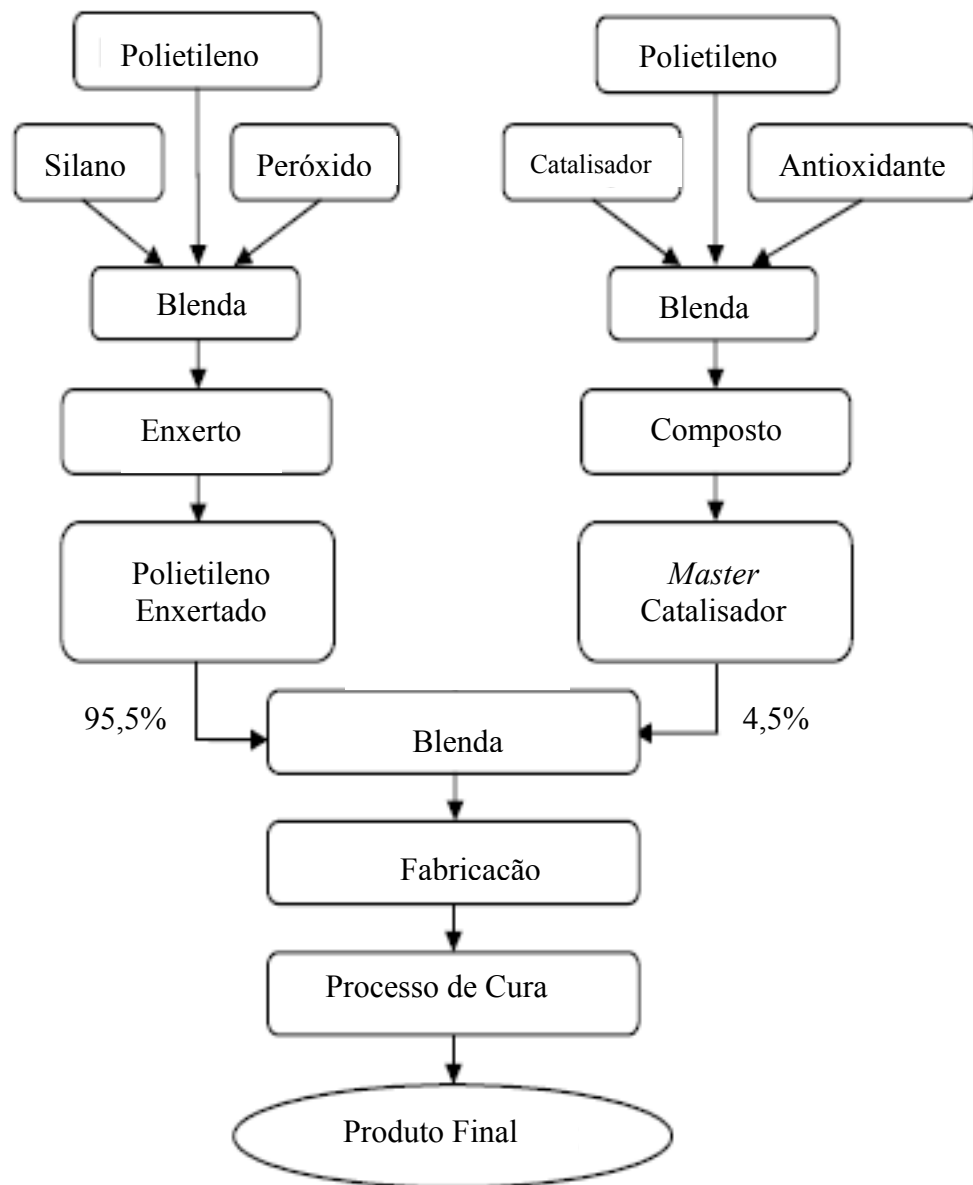


Figura 2.11. Fluxograma do processo Sioplas (MORSHEDIAN, 2009).

Utilizando-se deste processo, o produto pode ser moldado por várias técnicas tais como: extrusão, injeção, sopro ou outros métodos convencionais de moldagem para termoplásticos (NARKIS, 1985).

Em ambos os processos, Sioplas e Monosil, há a dificuldade na distribuição uniforme de silano e, assim, existe a probabilidade de enxertamento localizado e, conseqüentemente, a formação de pequenas regiões de géis. Visando otimizar a homogeneidade da dispersão do material enxertado entre as cadeias do polietileno, é

necessário selecionar um peróxido que tenha um bom parâmetro de solubilidade na fusão do polietileno, além de apresentar um melhor conteúdo de oxigênio na reação (MEHRABZADE, 1998).

De acordo com a literatura, diferentes tipos de peróxidos não agem similarmente no enxertamento entre o silano e o polietileno, o que significa que alguns peróxidos tendem a iniciar a auto-reticulação no polietileno durante a reação de enxertamento do silano e assim reduzir a eficiência final do material enxertado (KUAN, 2005). Contudo, na ausência do peróxido, é observado a não funcionalização (grupos silanos enxertados) e o silano age apenas como plastificante.

O elevado grau de enxertamento do silano é obtido com o aumento da concentração de silano em baixos níveis de peróxido e aumento do nível de peróxido em baixas concentrações de silano. Baseado nas condições de processamento, há sempre uma taxa ótima de silano e peróxido, na qual se produz a melhor eficiência do processo de enxertamento (ISAC, 2001).

## **2.4. Técnicas de Determinação e Caracterização da Reticulação**

Importantes propriedades do material reticulado podem variar com o aumento ou diminuição do grau de reticulação. Conseqüentemente, a determinação do grau de reticulação fornece meios de controlar o processo e manter a qualidade do produto final. Existem diversos métodos experimentais que podem ser utilizados com o intuito de se determinar a densidade de ligações cruzadas de materiais com diferentes graus de reticulação. Uma breve descrição sobre as principais técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho de pesquisa é apresentada a seguir.

### **2.4.1. Avaliação do teor de gel**

A avaliação do teor de gel de um determinado polímero consiste na extração do conteúdo polimérico não curado pelo emprego de solventes apropriados. Este consiste em um dos métodos mais utilizados pela indústria, entretanto, muitas vezes é um

procedimento demorado que requer o emprego de equipamentos analíticos adequados e de elevado custo (SIRISINHA, 2006).

Para termorrígidos um método frequentemente empregado é calcular  $M_c$ , que é a massa molecular média da cadeia entre dois pontos da ligação cruzada (LAGE, 2007). Neste caso, a densidade de ligações cruzadas encontra-se relacionada com a massa molecular média entre dois pontos da ligação cruzada, como pode ser evidenciado a partir da equação 7:

$$M_c = \frac{\rho_{pol}}{C} \quad (7)$$

Onde  $C$  é a concentração das cadeias,  $M_c$  a densidade de ligações cruzadas e  $\rho_{pol}$  a densidade do polímero (LAGE, 2007). Entretanto, atualmente existem vários trabalhos relatados pela literatura propondo técnicas analíticas complementares, com o intuito de se avaliar de forma mais fácil e, muitas vezes mais precisa, a densidade de ligações cruzadas em termoplásticos (LAGE, 2007). Dentre estas técnicas, a determinação do fator de *uptake* vem se destacando por ser um procedimento simples, rápido e preciso para esta finalidade (LAGE, 2007). O fator de *uptake* pode ser definido como a relação entre o grau de inchamento do polímero ( $f$ ) e o índice do gel, levando em consideração o número de ligações cruzadas existente no polímero (% de gel). Este fator pode ser calculado como apresentado pela equação 8.

$$f = \frac{W_{sw}}{W_{gel}} \quad \text{e} \quad \%_{gel} = \frac{W_{gel}}{W_{ini}} \times 100 \quad (8)$$

Sendo:  $W_{sw}$  = massa do gel inchado;  $W_{gel}$  = massa do gel seco;  $W_{ini}$  = massa inicial.

Este procedimento pode ser realizado utilizando-se banhos termostatizados em temperaturas de até 90°C, onde o índice de gel pode ser interpretado como uma medida relativa da homogeneidade da rede do polímero e o fator *uptake* como sendo uma medida relativa à resistência ao inchamento da cadeia polimérica (LAGE, 2007).

Quando o fator de *uptake* atinge níveis elevados, é necessário correlacioná-lo com a absorção do solvente pelo gel. Esta absorção encontra-se diretamente relacionada com a massa molecular média entre pontos da ligação cruzada existente na matriz polimérica. Vários autores observaram que, com o aumento da concentração de grupos silanos, ocorre o aumento do teor de gel e, conseqüentemente, uma redução no fator de *uptake* (formação de redes mais fortes) (LAGE, 2007). A fração volumétrica do gel ( $V_{pol}$ ) polimérico encontra-se diretamente relacionada com o fator de *uptake*, como pode ser observado na equação 9 (LAGE, 2007).

$$V_{pol} = \frac{1}{1 + \frac{(f-1) \times \rho_{pol}}{\rho_{solv}}} \quad (9)$$

Com base na fração volumétrica do gel e com o auxílio da equação de Flory-Rehner pode ser calculada a massa média entre as ligações cruzadas ( $C$ ) induzidas na matriz termoplástica, como se segue (equação 10) (LAGE, 2007).

$$C = - \frac{V_{pol} + \mu \times V_{pol}^2 + \ln(1 - V_{pol})}{V_0 \times (V_{pol}^{1/3} - \frac{V_{pol}}{2})} \quad (10)$$

Onde:  $\mu$  = parâmetro da interação de Huggins solvente/polímero e  $V_0$  = volume molar do solvente.

De acordo com trabalhos disponíveis em literatura, observa-se que a massa molecular média entre as cadeias geralmente diminui com o aumento da quantidade do agente reticulante (aumento da quantidade de grupos silanos) (LAGE, 2007). Da mesma forma, a quantidade da fração de gel é inversamente proporcional ao fator de

*uptake* significando que quanto maior a quantidade de ligações cruzadas mais a rede resiste ao inchamento (LAGE, 2007).

#### **2.4.2. Comportamento térmico do polietileno reticulado**

A formação de uma rede reticulada no polietileno provoca distúrbios na reorganização das cadeias durante o processo de cristalização, resultando na formação de cristais imperfeitos e, conseqüentemente, na diminuição das temperaturas de fusão, cristalização e na entalpia de fusão cristalina (Tabela 2.1) alterando, conseqüentemente, as propriedades que dependem diretamente da cristalinidade do material como a resistência à tração e o módulo elástico (LAGE, 2007; WASILKOSKI, 2002).

Poucos trabalhos da literatura reportam sobre a influência dos parâmetros utilizados durante o processo de reticulação no desempenho térmico do polietileno reticulado. Como se sabe, a partir de técnicas analíticas como a Calorimetria Exploratória Diferencial pode-se obter informações sobre as temperaturas de transição de segunda ordem, como a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea), e de primeira ordem como  $T_c$  (temperatura de cristalização) e  $T_m$  (temperatura de fusão), assim como informações sobre o  $\Delta H_m$  (entalpia de fusão) das amostras e calor específico (SHIEH, 1998).

A Análise Termogravimétrica é uma técnica dinâmica na qual a variação de massa de uma amostra é medida continuamente, enquanto a temperatura é aumentada a uma taxa constante. Esta variação de massa pode ainda ser medida em função do tempo a uma temperatura constante. O principal uso do TGA na aplicação para polímeros é no estudo da estabilidade e da decomposição térmica dos mesmos.

Tabela 2.1. Propriedades térmicas para o HDPE reticulado com diferentes quantidades de peróxido (LAGE, 2007; WASILKOSKI, 2002).

<b>Conc. de peróxido (%)</b>	<b>Entalpia de Fusão (J/g)</b>	<b>Grau de Cristalinidade (%)</b>	<b>Temp. de fusão (°C)</b>
0	185,8	64,5	131,6
0,5	174,2	60,4	130,3
1,0	166,7	57,9	130,7
1,5	161,6	56,1	127,0
2,0	153,3	53,2	123,9
2,5	151,0	52,4	123,1
3,0	142,7	49,5	122,6

### **2.4.3. Comportamento mecânico do polietileno reticulado**

Existem vários fatores estruturais que determinam a natureza das propriedades mecânicas destes materiais, podendo ser citados: massa molecular; ligações cruzadas e ramificações; cristalinidade e morfologia do cristal e orientação molecular (WASILKOSKI, 2002).

Além destes fatores, podem ser citadas variáveis externas, sendo estas também importantes na determinação das propriedades mecânicas do polietileno reticulado, sendo as principais: temperatura e tempo de processamento; frequência da taxa de tensão ou deformação; amplitude de tensão e de deformação; tipo de deformação (cisalhamento, tensão biaxial) e tratamento por aquecimento ou história térmica (WASILKOSKI, 2002).

Uma das mais interessantes características para esta classe de polímeros é que eles exibem propriedades intermediárias de sólidos elásticos e de líquidos viscosos, dependendo da temperatura e da frequência de aplicação da força. Esta forma de resposta a qual combina ambas as características é chamada viscoelasticidade. Em sistemas viscosos todo o trabalho realizado no sistema é dissipado na forma de calor, entretanto, em sistemas elásticos todo trabalho é armazenado na forma de energia potencial, como em uma mola tensionada (WASILKOSKI, 2002).

Embora o processo de reticulação do polietileno já venha sendo realizado a algum tempo, poucos trabalhos conclusivos foram reportados em literatura a respeito da influências das variáveis de processamento no desempenho mecânico destes materiais.

## **CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS**

Este trabalho foi realizado seguindo uma série de atividades, que foram desenvolvidas com o intuito de avaliar e melhor entender o comportamento físico-químico resultante do processo de reticulação do XLPE. A seguir é apresentado o detalhamento do procedimento experimental adotado neste trabalho.

### **3.1. Materiais**

Os materiais empregados neste trabalho foram o composto CP 783/10 e o *master* catalisador CT 86100, ambos fornecidos pela empresa Cromaster Indústria e Comércio Ltda. Estes materiais consistem de um composto de polietileno de baixa densidade, sendo o CP 783/10 aditivado com silano e peróxido e o CT 86100 aditivado com catalisador e antioxidante, especialmente desenvolvidos para a fabricação de fios e cabos elétricos.

As matérias-primas que constituem a fórmula do composto CP 783/10 e do *master* catalisador CT 86100, não serão citadas por sigilo industrial.

O CP 783/10 e o CT 86100 são fornecidos na forma de grânulos e na coloração branca, podendo ter alteração de cor (amarelada) quando expostos à luz. A blenda resultante do composto e do *master* catalisador irá resultar no polietileno reticulado, recomendado para cabos de baixa tensão (600V), conforme as normas NBR 8182 e NBR 6251.

### **3.2. Preparação das Amostras**

Neste trabalho, as blendas a serem reticuladas foram preparadas com o auxílio de uma injetora modelo PIC BD-30 utilizando 95,5% em massa de CP 783/10 e 4,5% em massa de CT 86100. Durante o preparo destas amostras, o perfil de temperatura utilizado durante o processo de injeção foi: 110°C na zona de alimentação; 130 e 140°C na zona de compressão e 150°C na matriz. A escolha deste perfil foi baseada na recomendação do fornecedor desta matéria-prima. O tempo de residência do material

na rosca foi de 8 segundos e o material resultante do processo de injeção foram corpos de prova do tipo gravata, com dimensões de 75mm de largura, 12,5mm de comprimento e 1,5mm de espessura como apresentado na Figura 3.1 e estabelecido na norma NM-IEC60811-1-1:2001

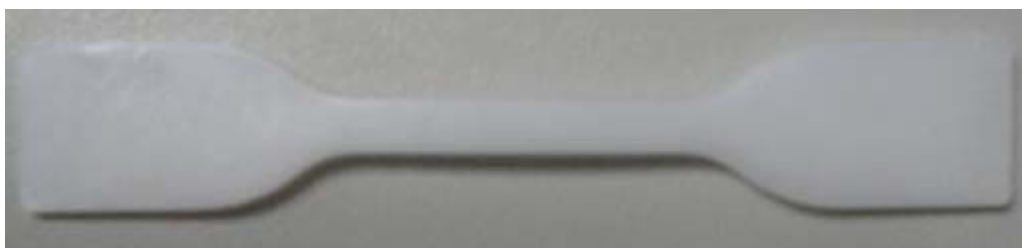


Figura 3.1. Corpo de prova tipo gravata (NM-IEC60811-1-1:2001).

### 3.2.1. Processo de Reticulação

O processo de reticulação foi realizado a partir da imersão do material processado como descrito no item 3.2, em água aquecida a diferentes temperaturas e tempos de exposição. Para esta finalidade, foi utilizado um banho termostatizado da Tecnal, modelo TCM 58, conforme é apresentado na Figura 3.2

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram obtidos 8 diferentes conjuntos de amostras, com 8 corpos de prova em cada conjunto, totalizando 64 gravatas reticuladas, utilizando-se como variáveis durante o processo de reticulação: temperaturas de 60 e 90°C, ambas por 1, 3, 6 e 9 horas.



Figura 3.2. Banho termostatizado Tecnal, modelo TCM 58.

### 3.3. Caracterização do Material

#### 3.3.1. Análise do Teor de Gel

O grau de reticulação do XLPE foi determinado a partir do ensaio do teor de gel. A determinação do teor de gel foi realizada a partir da extração do componente solúvel com o xileno, conforme descrito na norma ASTM D2765-01 Método A (SIRISINHA, 2006).

Com esta finalidade, um recipiente para o corpo de prova foi preparado utilizando-se de uma malha de aço inox de 120 mesh, com dimensões de aproximadamente 80mm x 40mm, ilustrado na Figura 3.3. A malha foi dobrada de forma a se obter um quadrado de aproximadamente 40 mm, sendo os dois lados desse quadrado dobrados com aproximadamente 6cm e grampeados, formando uma cesta aberta no topo, conforme é apresentado na Figura 3.4. A cesta foi pesada e definido P1.

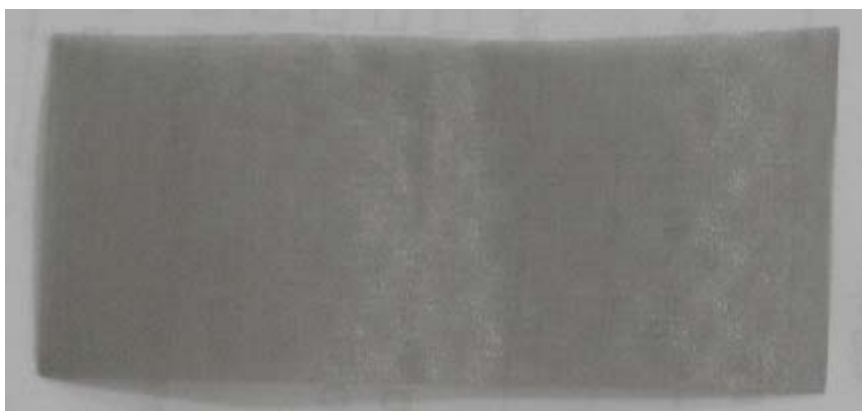


Figura 3.3. Malha de aço-inox, com dimensões de 80mm x 40mm.

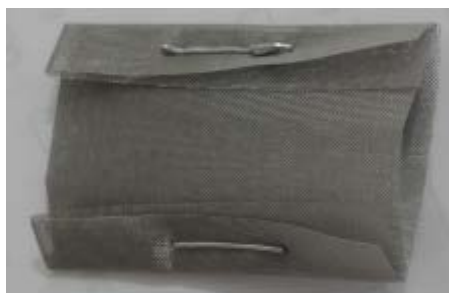


Figura 3.4. Cesta aberta no topo – P1.

Primeiramente, o corpo de prova a ser avaliado foi reduzido em pequenas partículas utilizando uma lâmina de aço e o material foi pesado em uma balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo AB 204-S, ilustrado na Figura 3.5. A massa pesada de amostra foi de  $(0,300 \pm 0,015\text{g})$ , e então foi colocada na cesta metálica.

O conjunto amostra e cesta foi pesado e definido como P2.



Figura 3.5. Balança analítica da marca Mettler Toledo, modelo AB 204-S.

O lado aberto da cesta foi dobrado e sua borda grampeada formando uma cesta fechada. A cesta foi pesada e definido P3, conforme é apresentado na Figura 3.6.



Figura 3.6. Cesta totalmente fechada – P3.

Em um balão volumétrico de 500mL, foi colocado 300mL do xileno Xilol P.A. – ACS, marca Synth suficiente para imergir completamente a cesta fechada. Ao xileno foi adicionado 1% do antioxidante Irganox 1010, fornecido pela Ciba Specialty Chemicals, para inibir a reticulação da amostra.

A solução de xileno foi colocada em ebulição na temperatura de aproximadamente 140°C e a cesta metálica, contendo a amostra a ser analisada, foi suspensa na solução contendo xileno e antioxidante, em um sistema de condensador de fluxo, ilustrado na Figura 3.7. Durante este processo, a amostra foi mantida submersa na solução de xileno por 12h, sendo este tempo suficiente para a extração.



Figura 3.7. Sistema de extração de gel.

Após a realização do processo de extração, a cesta foi colocada em uma estufa à vácuo da marca VacuCell, modelo VUK/VU 55, aquecida a 150°C até atingir massa constante, conforme é apresentado na Figura 3.8. O corpo de prova foi resfriado e pesado, desta forma, foi definido P4.



Figura 3.8. Estufa a vácuo da marca VacuCell, modelo VUK/VU 55.

A extração por solvente em porcentagem foi calculada a partir da equação (11):

$$PS = \frac{P3 - P4}{(1 - F)(P2 - P1)} \times 100 \quad (11)$$

sendo: PS = porcentagem de extração por solvente (%);

P1 = massa da cesta fechada nos três lados (g);

P2 = massa do corpo de prova com a cesta fechada nos três lados e um lado aberto (g);

P3 = massa da cesta fechada nos quatro lados (g);

P4 = massa da cesta fechada após extração e secagem (g);

F = fração da carga mineral existente no composto sendo no presente trabalho igual a 0.

### 3.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que quantifica a energia absorvida ou liberada de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo de análise. Quando ocorre uma transição térmica na amostra (primeira ou segunda ordem), o equipamento de DSC quantifica a energia de transição e a temperatura em que ocorre o aquecimento-resfriamento em ambiente controlado. Os pontos de fusão  $T_{m1}$  (referente à primeira corrida de fusão) e  $T_{m2}$  (referente à segunda corrida de fusão) assim como as temperaturas de cristalização  $T_{c1}$  (referente à temperatura obtida durante o resfriamento após a primeira corrida de fusão) e  $T_{c2}$  (referente à temperatura obtida durante o resfriamento após a segunda corrida de fusão), todos associados as suas respectivas entalpias, são as principais variáveis de interesse para se avaliar o sucesso durante o processo de reticulação de termoplásticos.

Especificamente para este trabalho, as análises de calorimetria exploratória diferencial foram realizadas com o objetivo de avaliar a reticulação do XLPE curado em diferentes temperaturas e tempos, utilizando-se, para esta finalidade, um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo DSC Pyris 1, ilustrado na Figura 3.9, com sistema de resfriamento tipo Intracooler 2P, disponível na Divisão de Materiais do DCTA.



Figura 3.9. DSC marca Perkin Elmer, modelo Pyris 1.

Para todas as análises utilizou-se uma massa de aproximadamente 10mg, encapsulada em panela hermética de alumínio. A taxa de aquecimento foi de 20°C/min, em atmosfera constante de 20 mL/min, em uma faixa de temperaturas compreendida entre -10°C e 200°C. O ciclo térmico realizado foi de: aquecer de -10°C a 200°C a 20°C/min; manter um minuto a 200°C; resfriar de 200°C a -10°C também a 20°C/min; e finalmente; aquecer de -10°C a 200°C a 20°C/min.

### 3.3.3. Análise Termogravimétrica

Análises Termogravimétricas (TGA) foram realizadas com o intuito de se avaliar a estabilidade térmica da amostra no que se refere a sua temperatura de decomposição. Para este ensaio foi utilizado um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo TGA 7HT, disponível na Divisão de Materiais do DCTA, ilustrado na Figura 3.10. Para todas as análises foi utilizada uma massa de aproximadamente 10mg; taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo constante de nitrogênio (20mL/min). Trabalhou-se em uma faixa de temperaturas compreendida entre 30 e 500°C. Durante a utilização desta técnica, curvas de TGA e suas derivadas foram obtidas.



Figura 3.10. TGA marca Perkin Elmer, modelo TGA 7HT.

### 3.3.4. Ensaio de resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados com o intuito de se verificar a relação da reticulação com as propriedades mecânicas do material, conforme a norma NBR NM-IEC60811-1-1. Durante este ensaio, foram obtidos os resultados quanto ao módulo elástico, tensão à ruptura e deformação, para todas as amostras reticuladas.

Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu, modelo AG-X , ilustrada na Figura 3.11, com velocidade de carregamento de 25mm/min e célula de carga de 10N. Os resultados foram obtidos a partir de 8 diferentes conjuntos de amostras, com 10 corpos de prova em cada conjunto, totalizando 80 gravatas, reticulados a 60 e 90°C, por 1 , 3, 6 e 9 horas para ambos os casos.



Figura 3.11. Máquina universal de ensaios mecânicos Shimadzu, modelo AG-X.

### 3.3.5. Ensaios de medida de massa específica

Medidas da massa específica de amostras não-reticuladas e reticuladas de PE foram realizadas utilizando-se do método de Arquimedes. Com esta finalidade, primeiramente três amostras com 1,5 mm de espessura foram pesadas em balança analítica. Em seguida, estas amostras foram imersas em água com a ajuda de um suporte metálico com o propósito de se evitar que estas amostras flutuassem. Este sistema foi novamente pesado e a massa específica foi calculada utilizando a equação 12.

$$d = \frac{P_{\text{sec}} \times \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{sec}} - P_{\text{úmido}}} \quad (12)$$

Sendo:

$d$  = massa específica do polímero reticulado;

$P_{\text{sec}}$  = peso do material seco;

$P_{\text{úmido}}$  = peso do material úmido;

$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  = massa específica da água

### 3.3.6. Análises por FT-IR

Objetivando avaliar eventuais mudanças estruturais durante o processo de reticulação das amostras de polietileno, foram realizadas análises de FT-IR. As análises por FT-IR (Espectrofotometria no Infravermelho com transformada de Fourier) das amostras foram realizadas no Laboratório Instrumental da Divisão de Química (AQI/IAE), utilizando um espectrômetro FTIR 1750 da Perkin Elmer (região de 4000 - 500  $\text{cm}^{-1}$ , ganho 1, resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ , 40 varreduras), usando pastilhas de KBr, devido a faixa que esta pastilha cobre (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ).

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A caracterização de todas as amostras reticuladas do polietileno foi realizada utilizando-se do método de extração por solvente, ensaios de resistência à tração, densidade, DSC, FT-IR e TGA. A seguir são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

### **4.1. Avaliação da Massa Específica**

A Tabela 4.1 apresenta valores obtidos da massa específica da amostra de PEBD não reticulada e das amostras reticuladas a 60 e 90°C, em ambos os casos durante 1, 3, 6 e 9 horas.

Como pode ser observado a partir dos resultados encontrados, a massa específica do material apresentou uma mudança sutil com o aumento da densidade de ligações cruzadas. Esta variação, foi mais significativa com o aumento do tempo e da temperatura de reticulação, devido a este processo resultar no afastamento das cadeias poliméricas, inibindo, provavelmente a formação de estruturas cristalinas, responsáveis pela densidade do material. Resultados similares foram encontrados e publicados por (OLIVEIRA, 2008).

Desta forma, a densidade pode ser determinada por dois fatores sendo estes: densidades das fases cristalina e amorfa. O grau de cristalinidade tende a diminuir com o aumento do grau de reticulação, podendo este comportamento ser explicado pelos efeitos resultantes do aumento da densidade das ligações cruzadas, afetando o volume livre presente na região amorfa do polímero. Portanto, a densidade pode ser utilizada como um parâmetro para explicar o grau de uniformidade de um determinado produto polimérico. Trabalhos disponíveis em literatura (OLIVEIRA, 2008), relatam que a densidade não é afetada para teores de gel de até 30%, entretanto, após este valor apresentam uma diminuição, sendo este comportamento atribuído à redução de cristalinidade, restringindo o empacotamento das mesmas.

Tabela 4.1. Variação da massa específica do composto XLPE obtido a partir de diferentes condições de reticulação.

Material	Temperatura (°C)	Tempo de cura (h)	Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio Padrão (%)
XLPE	60	1	0,945	0,001
		3	0,943	0,001
		6	0,942	0,001
		9	0,942	0,001
	90	1	0,943	0,001
		3	0,942	0,001
		6	0,941	0,001
		9	0,941	0,001
	não curado	-	0,950	0,001
	PEBD	-	-	0,954

## 4.2. Teor de gel

A Tabela 4.2 e a Figura 4.1 apresentam os resultados obtidos quanto ao teor de gel e, conseqüentemente, o grau de reticulação, das amostras de polietileno reticulado. Como pode ser observado a partir deste estudo, todos os resultados apresentaram uma apropriada repetitividade, como pode ser constatado pelos baixos valores de desvio padrão observado em todas as amostras analisadas (sempre abaixo de 2%). Os valores da fração insolúvel (fração do material retido na malha de aço) são resultados da média de oito testes realizados em cada condição, com valores de desvio padrão entre 0,01 e 1,89, como apresentado na Tabela 4.2.

Durante este estudo, primeiramente foi observado que o processo de reticulação em banho termostático promoveu, com sucesso, a densificação das ligações cruzadas do polietileno, como pode ser evidenciado a partir do aumento de 49,6% para

aproximadamente 53,0%, quando se compara o XLPE não curado com o XLPE reticulado a 60°C por 3, 6 e 9 horas.

Tabela 4.2. Variação do teor de gel para diferentes parâmetros de reticulação.

Material	Temperatura (°C)	Tempo de cura (h)	Teor de Gel (%)	Desvio Padrão (%)
XLPE	60	1	47,78	0,34
		3	53,93	0,14
		6	53,96	0,10
		9	53,96	0,12
	90	1	55,31	0,19
		3	57,61	0,52
		6	57,45	0,04
	não curado	9	57,36	0,01
		-	-	49,60
	PEBD	-	-	6,28

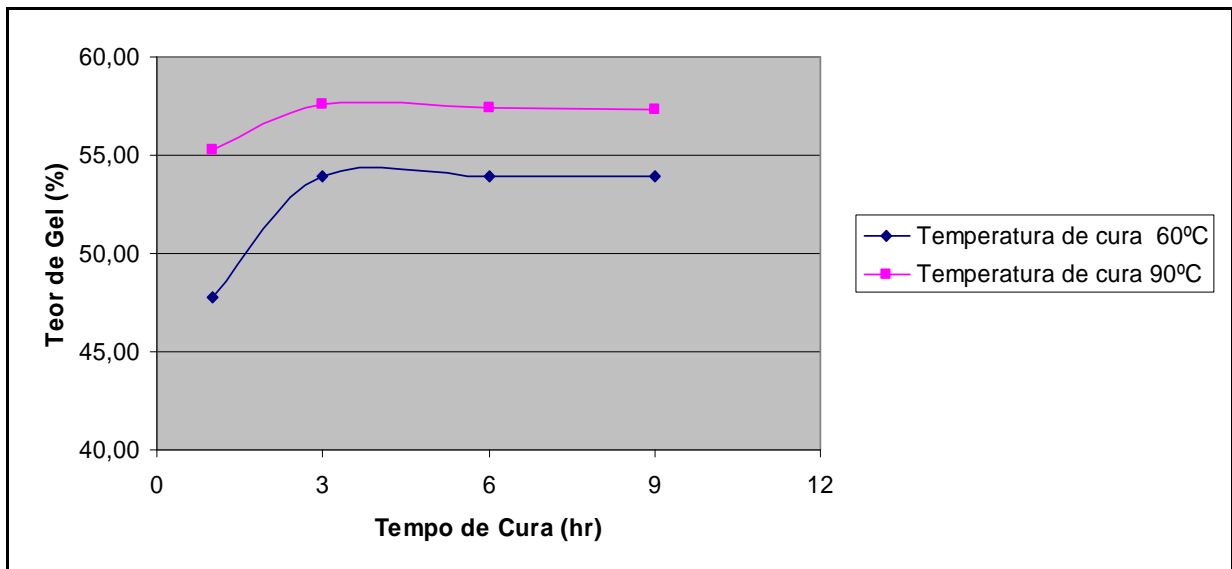


Figura 4.1. Variação do teor de gel em função da variação do tempo de cura para as amostras imersas em água a 60°C e 90°C.

O XLPE curado a 60°C por 1 hora e o XLPE não curado, não apresentaram mudanças significativas do teor de gel, sendo evidenciado que o processo de cura nessa condição não é suficiente para promover o processo de reticulação.

Como pode ser observado a partir dos resultados encontrados na Tabela 4.2 e Figura 4.1, o material reticulado a 60°C durante o período de 1 hora apresentou o teor de gel de aproximadamente 48%, entretanto, após 3 horas, houve um aumento de fração insolúvel de 6,15%. Para os materiais reticulados a 60°C durante 3, 6 e 9 horas, não foram evidenciadas mudanças significativas do teor gel, uma vez que este valor se manteve em, aproximadamente, 54%. Desta forma, é evidenciado que para o sistema em estudo, quando utilizado banhos de reticulação a 60°C, 3 horas de imersão resulta na reticulação máxima do polietileno, dentre os tempos estudados.

O mesmo comportamento foi evidenciado para o material reticulado a 90°C. Neste caso, o material reticulado por 1 hora, apresentou teor de gel de aproximadamente 55%, entretanto, após 3 horas, houve um aumento de aproximadamente 2,3% de sua fração insolúvel. Para os materiais reticulados a 90°C durante 3, 6 e 9 horas, não foram evidenciadas mudanças significativas do teor gel, esta se mantendo em aproximadamente 57%.

A partir dos resultados encontrados, tanto para a reticulação promovida a 60 quanto a 90°C, conclui-se que ambos os materiais não apresentam variações significativas de reticulação a partir da terceira hora de cura.

Quando comparado com outras técnicas de reticulação apresentadas pela literatura o valor encontrado para a fração insolúvel foi baixo. A literatura define como o grau ideal de reticulação entre 65% e 80% (CHONG, 2005; OLIVEIRA 2008).

A Figura 4.2 apresenta os resultados obtidos a partir da avaliação do fator de *uptake* em função do tempo de cura, para todas as amostras analisadas. A partir dos resultados encontrados, foi observado que este fator apresenta uma diminuição de valores com o aumento do tempo de reticulação, tanto quando as amostras são reticuladas a 60 quanto a 90°C. Este comportamento provavelmente ocorre devido ao aumento do tempo de reticulação resultar no aumento do número de ligações cruzadas, ocasionando um impedimento ou na dificuldade da penetração do solvente na estrutura do polímero. Resultados análogos foram observados por (OLIVEIRA, 2008). A Figura

4.1 apresenta claramente que o XLPE curado a 90°C apresenta valores mais elevados de teor de gel e na Figura 4.2 apresenta um fator de *uptake* inferior, ao encontrado em amostras reticuladas a 60°C. Este fato pode estar associado aos diferentes mecanismos de cinética de reticulação, promovidos por diferentes quantidades de energia envolvidas neste processo, resultando, conseqüentemente, na promoção de diferentes níveis de formação de ligações cruzadas C-C, sendo estas mais volumosas quando da utilização de 90°C, por períodos superiores à 3 horas. Sendo assim, a reticulação a 90°C se constitui em uma rede mais frágil quando comparada à rede proporcionada a 60°C. Um trabalho análogo foi realizado por (OLIVEIRA, 2008), considerando a formação desta rede tridimensional quando utilizado grupos silanos e peróxidos.

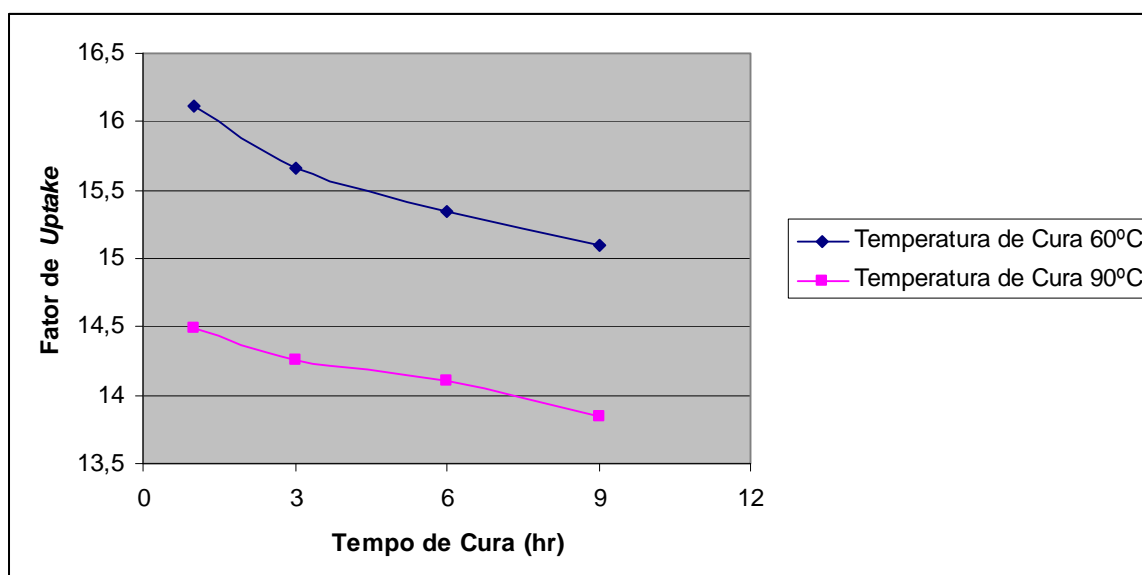


Figura 4.2. Variação do fator de *uptake* em função da variação do tempo de cura para as amostras imersas em água a 60°C e 90°C.

### 4.3. Avaliação por DSC

Como dito anteriormente, para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada visando avaliar o comportamento de fusão e de cristalização para as amostras de XLPE reticuladas a 60°C e 90°C, correlacionando as reações de reticulação com a morfologia das amostras

(Tabela 4.3, obtida a partir das Figuras 4.3 e 4.4). As temperaturas de fusão e de cristalização utilizadas neste trabalho foram obtidas no segundo aquecimento e no resfriamento, respectivamente, objetivando eliminar a história térmica das amostras.

A partir da utilização do DSC, para o XLPE reticulado a 60°C durante 1, 3 e 6 horas foi observado que a entalpia de fusão se manteve em aproximadamente 45 J/g, adotando os respectivos desvios padrão. Nestes três casos, foi observada uma diminuição de aproximadamente 32% quando comparado com a entalpia resultante da amostra não reticulada sendo, portanto, observado que o processo de reticulação resulta na redução da entalpia de fusão e, portanto, no grau de cristalização, como esperado. Entretanto, apesar de existir uma diferença significativa nos valores de teor de gel entre as amostras reticuladas a 60°C durante 1 e 3 horas (aproximadamente 6%), esta diferença não foi detectada na análise de DSC. Quando avaliada amostras submetidas ao processo de reticulação a 60°C durante 9 horas, foi observado uma diminuição de aproximadamente 36% no valor da entalpia de fusão, indicando uma redução na cristalinidade da amostra. Embora este resultado seja coerente, quando comparada à amostra reticulada durante 6 horas, não foi observada uma variação significativa nos valores de teor de gel. Entretanto, por se tratar de uma pequena diferença, esta pode estar associada a variações experimentais, como pode ser constatado pela variação da temperatura de fusão entre as amostras analisadas.

A Tabela 4.3 também apresenta os resultados obtidos quanto à entalpia de fusão para as amostras reticuladas a 90°C durante 1, 3, 6 e 9 horas. Da mesma forma como ocorreu para as amostras reticuladas a 60°C, a entalpia de fusão diminuiu com o aumento do grau de reticulação, exceto para a amostra reticulada durante 9 horas. Quando comparadas com as amostras reticuladas a 60°C, as amostras processadas a 90°C também apresentaram menores valores de entalpia, uma vez que estas também apresentam maiores graus de reticulação. Como dito anteriormente, esta variação, deve ser mais significativa com o aumento do tempo e da temperatura de reticulação, devido a este processo resultar no afastamento das cadeias poliméricas inibindo, provavelmente, a formação de estruturas cristalinas, responsáveis pela densidade do material.

Com base nos valores obtidos a partir dos ensaios de DSC, o grau de cristalinidade relativo foi calculado de acordo com a equação  $X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^*$ , onde  $X_c$  é o grau de cristalinidade, e  $\Delta H_m^*$  é a entalpia de fusão para o Polietileno considerado como 100% cristalino que, de acordo com a literatura, apresenta um valor de 288 J/g (LAGE, 2007). A Tabela 4.3 apresenta o valor de  $X_c$  para todas as condições em estudo.

Como pode ser observado, os valores de cristalinidade confirmam os resultados obtidos de entalpia de fusão, sendo observado, na maioria dos casos, que a cristalinidade diminui com o aumento do teor de gel das amostras.

Tabela 4.3. Valores obtidos por DSC das amostras de polietileno reticulado.

Material	Temperatura (°C)	Tempo de Cura (hr)	Entalpia de Fusão (J/g)	Temperatura de Fusão (°C)	Teor de Gel (%)	Grau de Cristalinidade (%)
XLPE	60	1	45,42	111,98	47,78	15,77
		3	45,05	116,10	53,93	15,64
		6	44,21	115,55	53,96	15,35
		9	41,74	111,29	53,96	14,50
	90	1	44,89	110,32	55,31	15,59
		3	31,41	111,51	57,61	10,91
		6	41,03	109,42	57,45	14,25
		9	52,60	110,25	57,36	18,26
	não curado	-	77,60	110,31	49,60	26,94
	PEBD	-	-	99,33	113,57	6,28

A Tabela 4.4 apresenta os resultados obtidos da entalpia de cristalização para todas as amostras reticuladas, baseando-se na Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. Estes resultados foram obtidos com o intuito de se confirmar os resultados obtidos a partir da avaliação da entalpia de fusão, onde é esperado que os valores das entalpias de cristalização apresentem uma diminuição com o aumento do grau de reticulação. Entretanto, quando analisados em conjunto, não foi possível evidenciar uma tendência tanto para os valores obtidos em amostras reticuladas a 60°C quanto a 90°C. Porém, a partir dos

resultados de cristalização encontrados, fica evidente que as amostras reticuladas apresentam valores de entalpia inferiores ao valor encontrado para a amostra não reticulada.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, também foi evidenciado a ocorrência de dois picos de fusão para as amostras curadas a 90°C por 3 horas, quando analisada após o segundo aquecimento (Figura 4.5). Este comportamento foi observado em 3 amostras analisadas nestas mesmas condições. Este fato sugere a ocorrência de um processo de cristalização heterogêneo onde, pelo menos, dois tipos de cristais são formados.

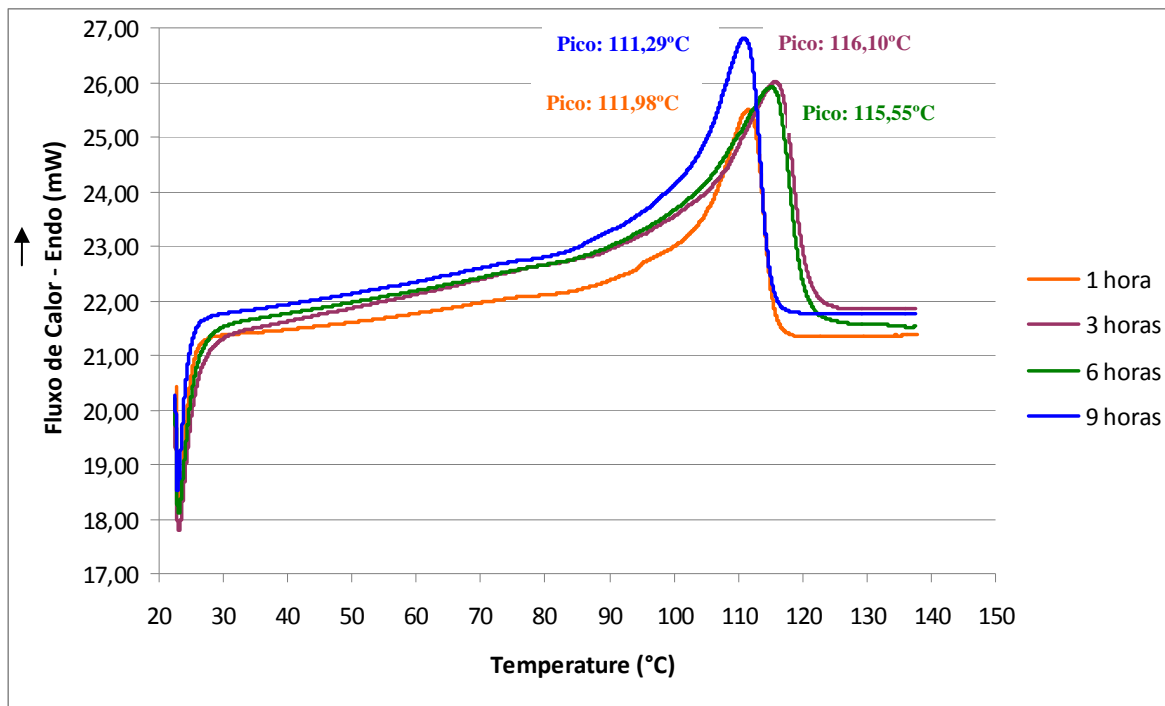


Figura 4.3. Curvas de DSC (fusão) para o XLPE reticulado a 60°C em: 1, 3, 6 e 9 horas.

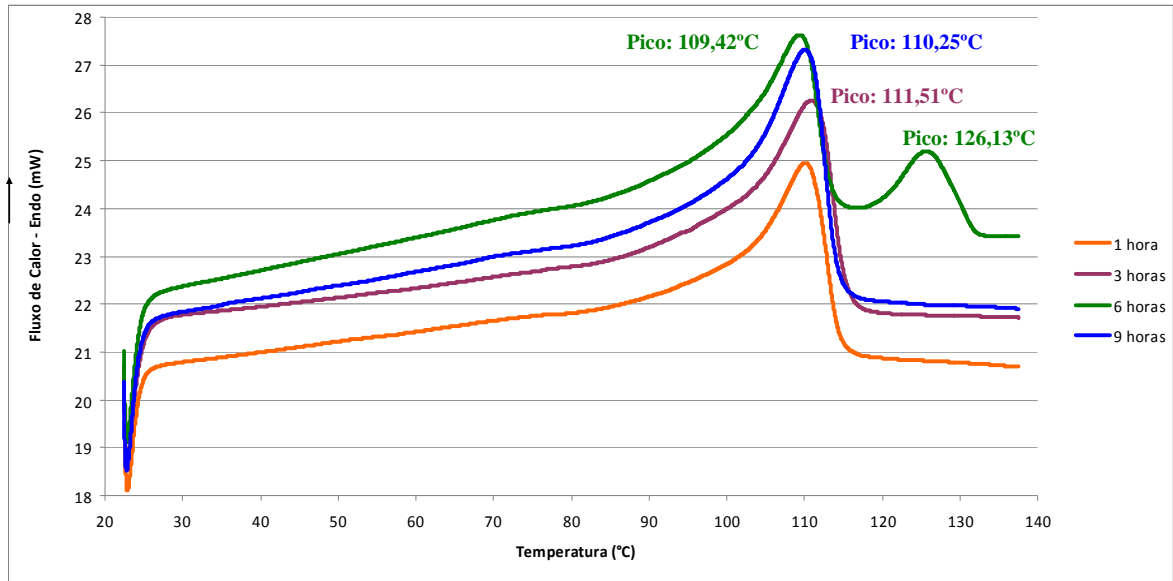


Figura 4.4. Curvas de DSC (fusão) para o XLPE reticulado a 90°C em: 1 , 3 , 6 e 9 horas.

Tabela 4.4. Valores obtidos por DSC para cristalização das amostras de polietileno reticulado.

Material	Temperatura (°C)	Tempo de Cura (hr)	Entalpia de Cristalização (J/g)	Temperatura de pico Cristalização (°C)	
XLPE	60	1	-43,33	97,35	
		3	-47,25	95,36	
		6	-52,94	95,07	
		9	-54,09	96,46	
	90	1	-54,11	97,22	
		3	-59,29	96,04	
		6	-27,07	96,61	
		9	-41,07	102,78	
	não curado	-	-62,68	96,26	
	PEBD	-	-	-60,90	98,23

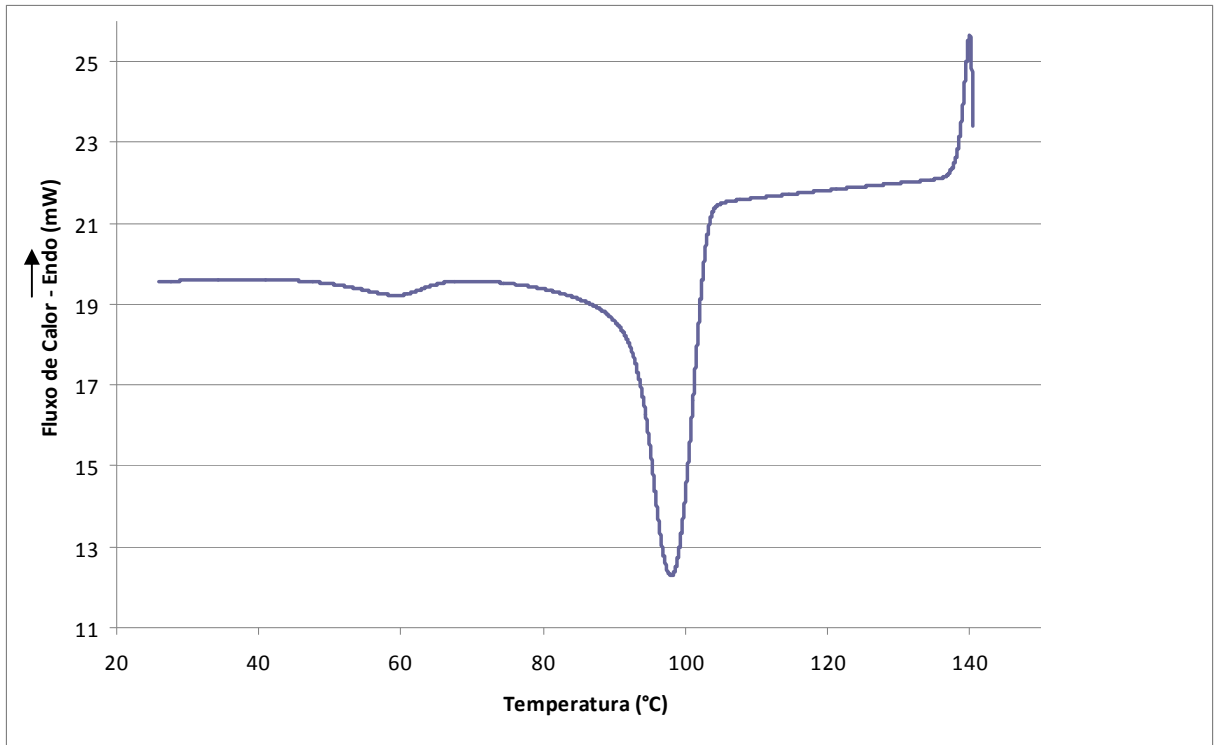


Figura 4.5. Curva de cristalização obtida por DSC para o PEBD.

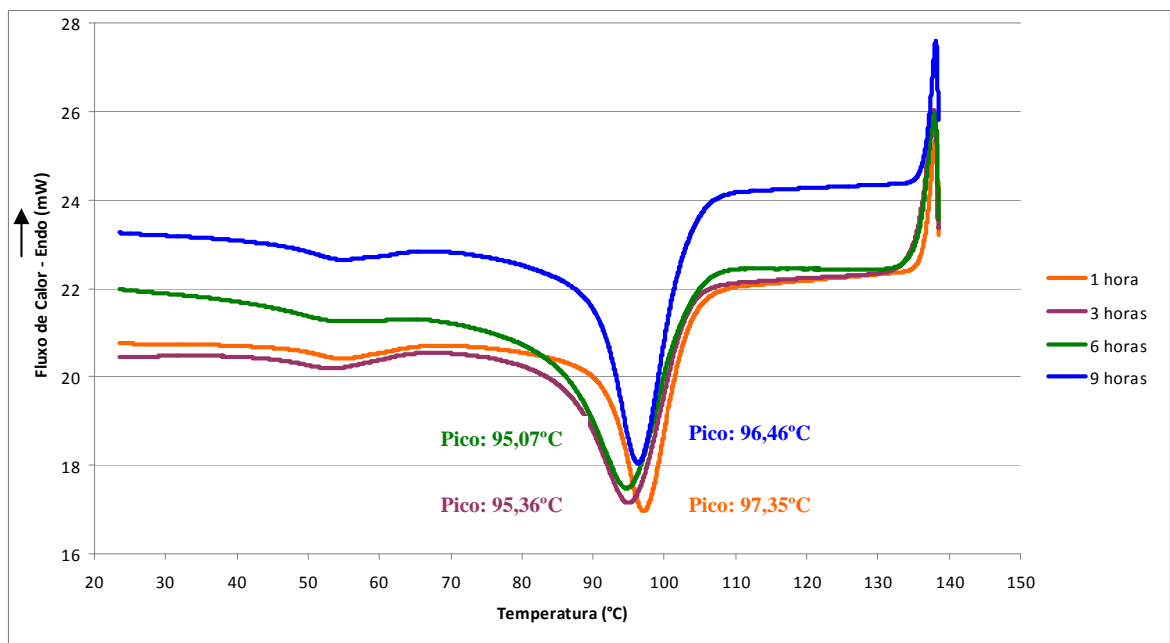


Figura 4.6. Curvas de DSC (cristalização) para o XLPE reticulado a 60°C em: 1 , 3 , 6 e 9 horas.

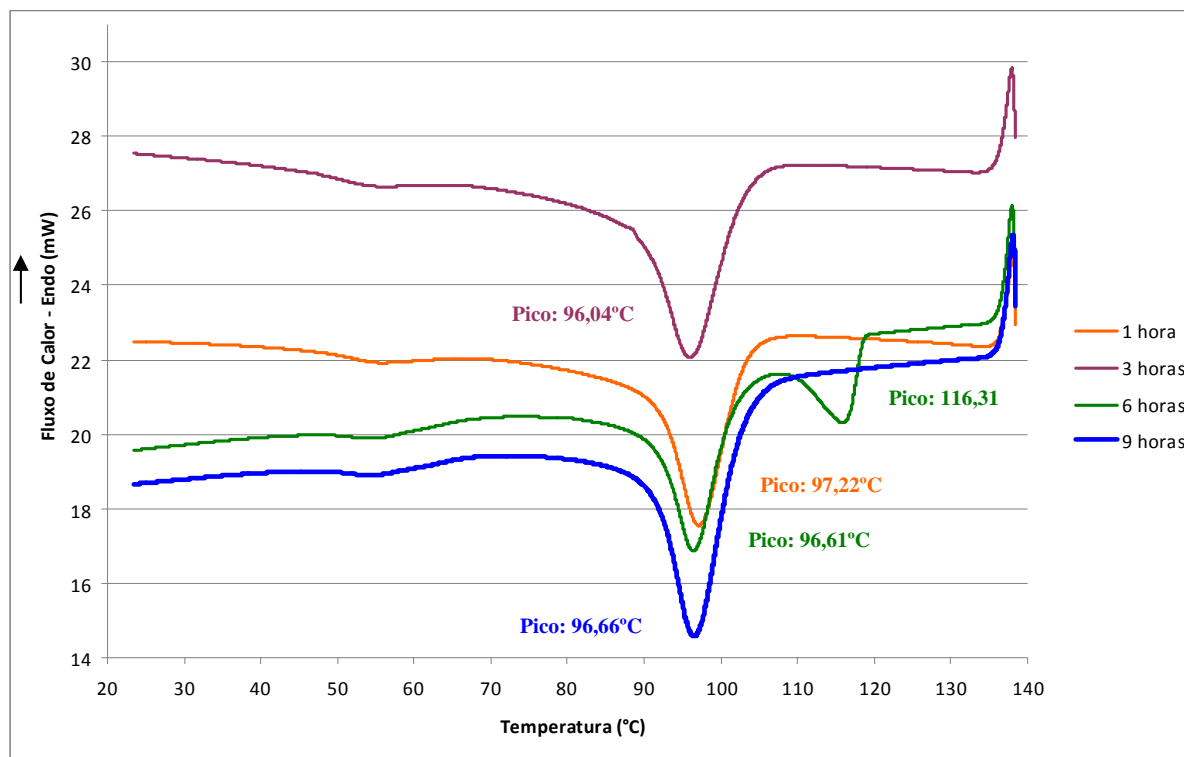


Figura 4.7. Curvas de DSC (cristalização) para o XLPE reticulado a 90°C em: 1 , 3 , 6 e 9 horas.

#### 4.4. Avaliação por TGA

Com o intuito de se avaliar eventuais mudanças na estabilidade térmica do polietileno reticulado, as amostras estudadas neste trabalho foram submetidas a ensaios de TGA, variando-se a temperatura de 30 a 800°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, como apresentado no item Materiais e Métodos desta dissertação.

A Figura 4.8 e a Tabela 4.5 apresentam os resultados de TGA obtidos para a amostra XLPE antes desta ser submetida aos processos de reticulação. A partir dos resultados obtidos para esta amostra, pode ser observado que a amostra XLPE não reticulada não apresenta nenhuma perda de massa até aproximadamente 325°C ( $T_1$ ), entretanto, após esta temperatura, a amostra apresenta uma pequena perda de massa quando analisada até 400°C ( $T_2$ ), provavelmente proveniente da liberação de frações de baixa massa molecular (umidade adsorvida, solventes, etc) e uma segunda perda de massa mais intensa, devido à degradação da amostra, que ocorre até 475°C ( $T_3$ ). De

acordo com sua derivada, pode ainda ser observado que a reação de degradação ocorre de forma mais intensa a 460°C.

A Figura 4.9 e a Tabela 4.5 apresentam os resultados obtidos para a amostra XLPE reticulada a 60°C em diferentes tempos de reticulação. A partir dos resultados encontrados pode ser observado que as amostras reticuladas a 60°C apresentaram a mesma estabilidade térmica encontrada para a amostra não reticulada, desta forma, pode ser concluído que o processo de reticulação utilizado não induziu nenhum problema estrutural na matriz polimérica.

Tabela 4.5. Valores obtidos por TGA para as amostras de polietileno reticulado e não reticulado.

Material	Temperatura (°C)	Tempo de Cura (hr)	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)
XLPE	60	1	305	398	478
		3	305	398	478
		6	305	398	478
		9	305	398	478
	90	1	325	400	480
		3	305	400	440
		6	325	400	480
		9	325	400	440
	não curado	-	325	400	484

A Figura 4.10 e a Tabela 4.5 apresentam os resultados obtidos para a amostra XLPE reticulada a 90°C em diferentes tempos de reticulação. A partir dos resultados encontrados pode ser observado que as amostras reticuladas utilizando-se como tempo de exposição 1, 6 e 9 horas, apresentaram o mesmo comportamento observado para a amostra XLPE não reticulada, ou seja, não apresentaram nenhuma perda de massa até aproximadamente 325°C (T<sub>1</sub>). Entretanto, após esta temperatura, as amostras apresentam uma pequena perda de massa quando analisadas até 400°C (T<sub>2</sub>), provavelmente, proveniente da liberação de frações de baixa massa molar (umidade

adsorvida, solventes, etc) e uma segunda perda de massa mais intensa, devido à degradação da amostra, que ocorre até 475°C ( $T_3$ ). Este comportamento indica que todas estas amostras apresentam a mesma resistência térmica da amostra não reticulada, mostrando que o processo de reticulação utilizado não degradou a estrutura do polietileno devido à possível migração de moléculas de água para o interior da estrutura polimérica. Entretanto, a amostra reticulada durante 3 horas mostrou uma menor estabilidade térmica, onde pode ser observada uma degradação prematura da matriz polimérica (final da degradação em 340°C). Uma vez que esta amostra foi a que apresentou o maior teor de gel dentre todas as amostras analisadas (Tabela 4.2), provavelmente, este maior grau de reticulação induziu a uma menor resistência térmica do material, entretanto, uma vez que o início da degradação térmica para todas as amostras analisadas foi o mesmo (aproximadamente 400°C), esta variação não resultará em diferenças significativas entre estas amostras para aplicações práticas. Resultados similares foram encontrados por (OLIVEIRA, 2008), onde amostras reticuladas com diferentes conteúdos de grupos silanos apresentaram temperaturas de degradação térmica em aproximadamente 425°C em atmosfera de  $N_2$ .

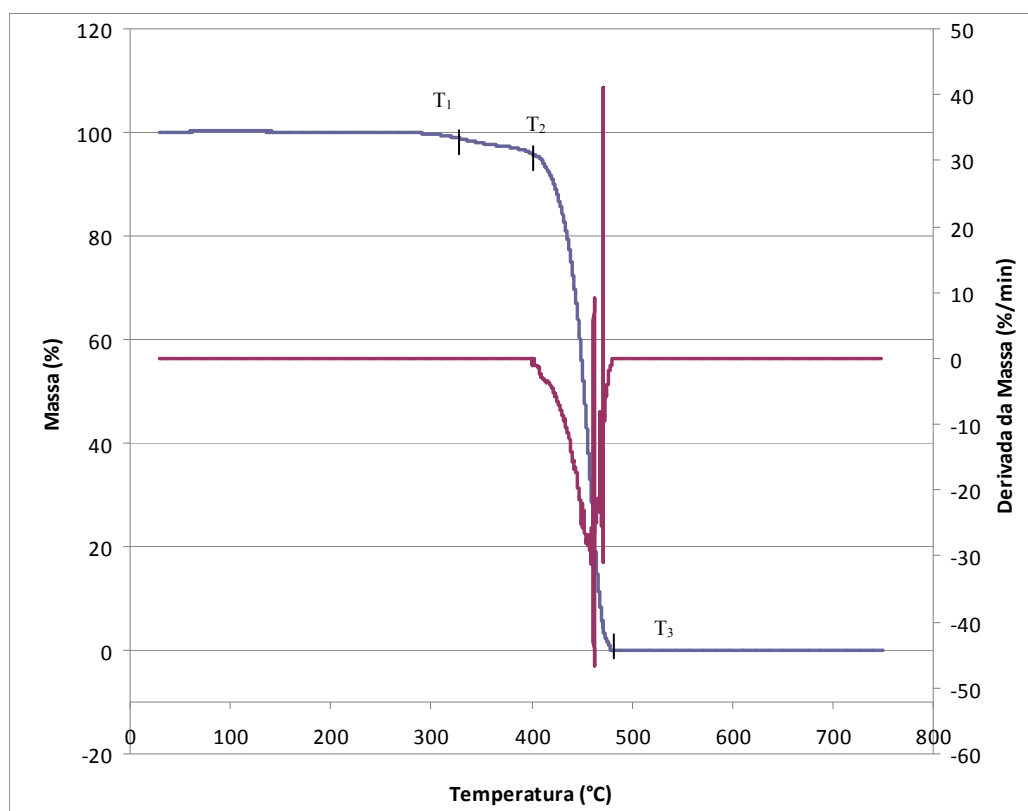


Figura 4.8. Curvas de TGA e DTG para a amostra de XLPE não reticulada.

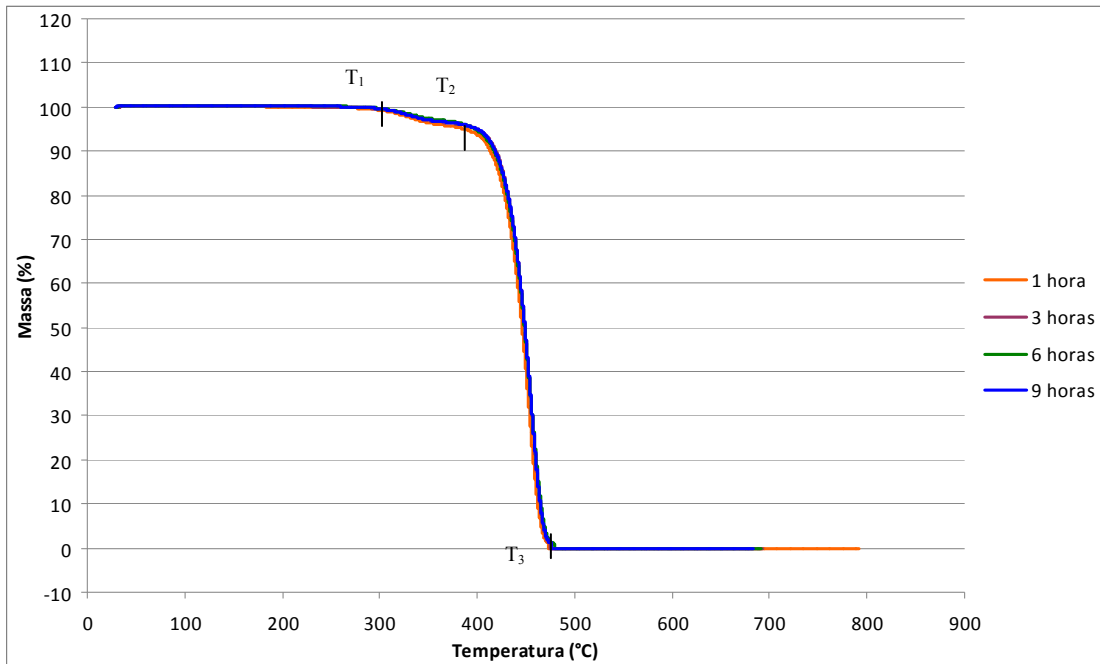


Figura 4.9. Análise termogravimétrica do XLPE curado a 60°C por 1 , 3 , 6 e 9 horas.

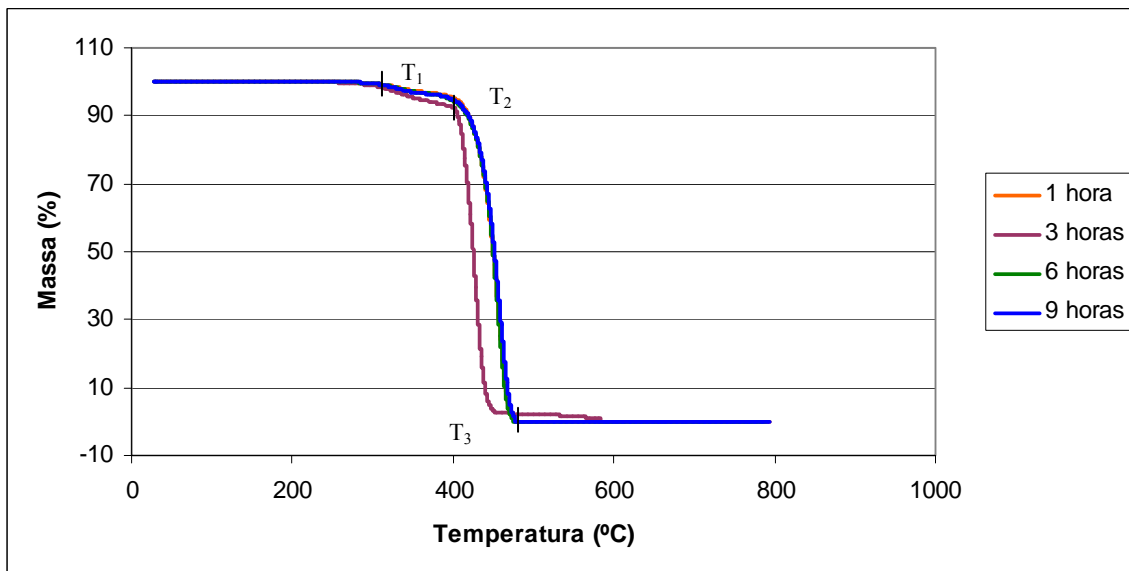


Figura 4.10. Análise termogravimétrica do XLPE curado a 90°C por 1 , 3 , 6 e 9 horas.

#### 4.5. Ensaio de tração

A análise dos valores médios de resistência à tração, deformação e módulo elástico das amostras em estudo permitiu avaliar a influência dos parâmetros de reticulação sobre o desempenho mecânico do polietileno reticulado. Como apresentado no item Materiais e Métodos, para este propósito, 10 corpos de prova representativos de cada conjunto foram utilizados com o intuito de se obter as curvas apresentadas na Figura 4.11.

Como pode ser observado na Figura 4.11 e na Tabela 4.6, os valores de resistência à tração não apresentaram variações significativas quando considerados os respectivos desvios-padrão tanto a 60°C quanto a 90°C, entretanto quando comparada as amostras reticuladas com a não-reticulada, esta melhora no desempenho mecânico foi observada.

A Figura 4.11 e a Tabela 4.6 também apresentam os resultados de resistência à tração para as amostras reticuladas a 60 e 90°C em diferentes tempos de reticulação. Em ambos os casos foi observado que o aumento do tempo de reticulação no qual as amostras de XLPE são expostas a 60 e 90°C não promove uma melhora no desempenho mecânico para este material. Desta forma, também pode ser concluído que, embora o aumento do grau de cristalinidade deva promover um aumento nos valores de resistência à tração, este efeito não foi pronunciado pelo aumento do grau de reticulação.

Em um polímero semicristalino os cristalitos reduzem a mobilidade dos segmentos das regiões amorfas (OLIVEIRA, 2008). Desta forma, a introdução de ligações cruzadas geralmente garante maior resistência à deformação com o tempo, quando comparado a do PEAD e de seus compósitos não reticulados. Apesar dos polímeros semicristalinos terem regiões amorfas com menos mobilidade, por estarem mais próximas dos cristalitos, as regiões amorfas mais afastadas dos mesmos, por apresentarem maior mobilidade, facilitam a deformação destes materiais. No presente trabalho, este comportamento ocorreu apenas para as amostras reticuladas a 90°C, onde foi observado um aumento até 5% nos valores de resistência à tração. Entretanto,

amostras reticuladas a 60°C por 3 horas foram as que apresentaram os valores mais elevados do módulo de elasticidade.

Porém, a existência de ligações cruzadas nas regiões amorfas mais afastadas, tende a restringir a mobilidade das cadeias poliméricas e a dificultar o escoamento, reduzindo a deformação do polietileno reticulado (OLIVEIRA, 2008). Novamente, as amostras reticuladas a 60°C durante 3 horas foram as que apresentaram menores valores de deformação, dentre as amostras avaliadas.

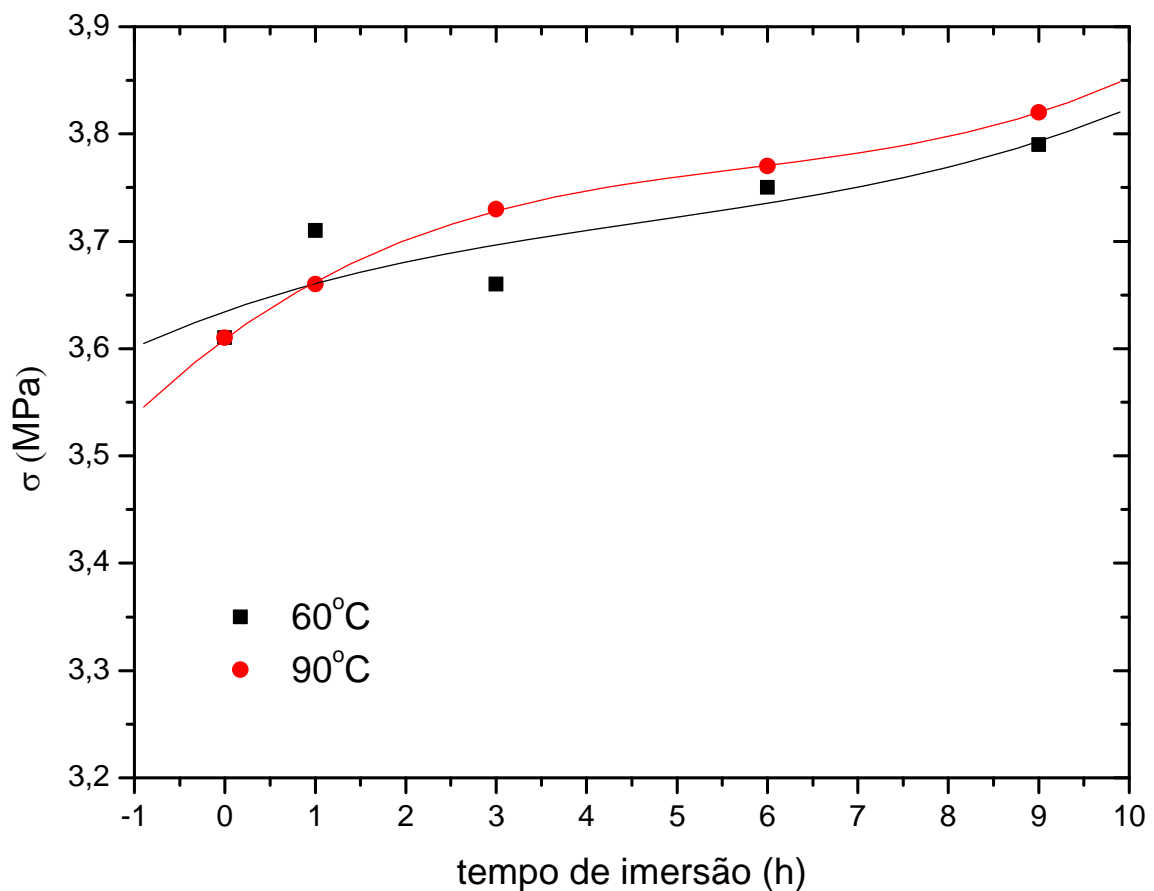


Figura 4.11. Resultado médio da resistência à tração para as amostras de XLPE reticuladas a 60 e 90°C.

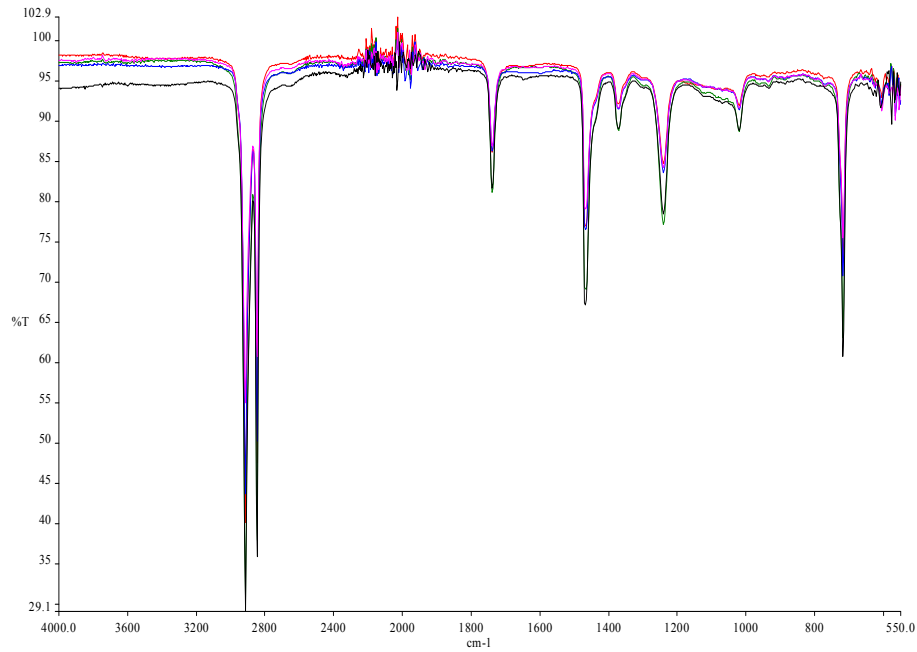
Tabela 4.6. Principais resultados obtidos a partir do ensaio de tração para as amostras de XLPE reticuladas a 60°C e 90°C.

Material	Temp. de Cura	Tempo de Cura	Tensão (MPa)	Desvio Padrão %	Deformação (%)	Desvio Padrão %	Módulo de Elasticidade (MPa)	Desvio Padrão %
XLPE	60°C	1hr	3,24	0,12	36,67	1,90	8,84	0,13
		3hr	3,24	0,06	38,44	4,16	8,42	1,07
		6hr	3,20	0,19	34,52	4,78	9,27	0,07
		9hr	3,16	0,11	36,72	5,65	8,62	1,65
	90°C	1hr	3,20	0,11	38,50	5,58	8,31	1,22
		3hr	3,19	0,11	54,06	16,63	5,91	2,12
		6hr	3,19	0,12	39,36	0,43	8,11	0,21
		9hr	3,43	0,12	42,38	14,04	8,09	3,08
	não curado	-	2,32	0,13	41,48	3,42	5,59	1,12

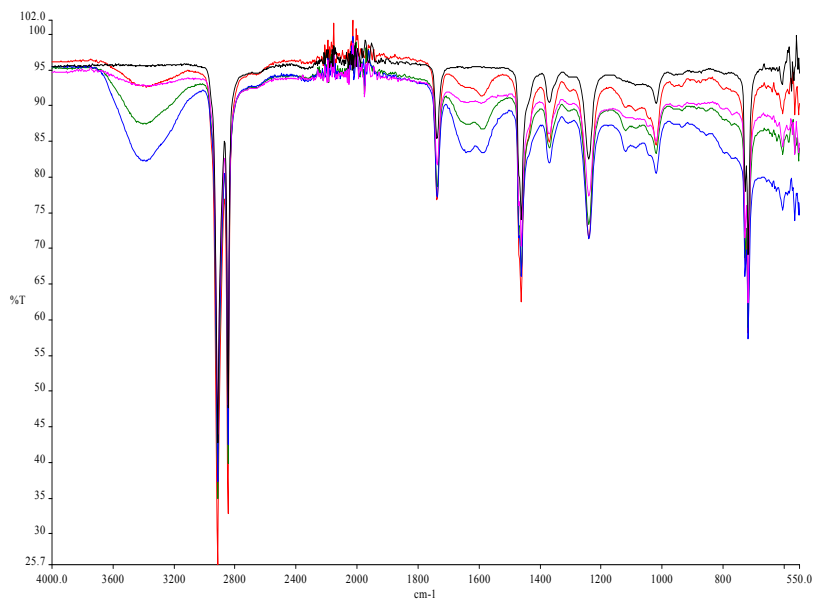
#### 4.6. Análise de FT-IR

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada na tentativa de confirmar a reticulação do polietileno após este ser submetido aos diversos processos utilizados neste trabalho. O resultado desta análise permitiu identificar os picos correspondentes a cada grupamento, conforme apresentado na Figura 4.12.

Nos espectros relativos aos materiais reticulados, a presença da ligação siloxano foi observada em torno de  $1030\text{ cm}^{-1}$  (deformação axial da ligação (-Si-O-Si-)) e a banda de deformação angular simétrica fora do plano, em torno de  $1230\text{ cm}^{-1}$  (grupamento -Si-CH<sub>2</sub>-). Uma vez que materiais mais reticulados apresentam uma maior quantidade de ligações siloxano, maiores intensidades desta banda pode significar maior grau de reticulação.



a)



b)

Figura 4.12. Resultados de FT-IR para as amostras de referência e reticuladas a 60 e 90°C: a) superfície das amostras; b) regiões internas (vermelho: PE a 60°C por 1 hora; verde: PE a 60°C por 9 horas; azul: PE a 90°C por 1 hora; lilás: PE a 90°C por 9 horas; preto: PE não reticulado).

Tabela 4.7. Principais atribuições em FT-IR para as amostras de XLPE reticuladas a 60°C e 90°C.

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Vibrações
719	Deformação angular assimétrica- plano de CH <sub>2</sub>
1110-1000	Deformação axial de Si-O-Si
1250-1200	Deformação angular simétrica fora do plano de Si-CH <sub>2</sub>
1459	Deformação angular simétrica fora do plano de CH <sub>2</sub>
1596	Deformação angular simétrica no plano de HOH
2863-2843	Deformação axial simétrica de CH <sub>2</sub>
2936-2916	Deformação axial assimétrica CH <sub>2</sub>

Para fins comparativos, a análise do polietileno não reticulado também foi realizada, como pode ser observado no gráfico da Figura 4.12 e na Tabela 4.7. A partir dos resultados encontrados, pode ser confirmado a ocorrência do processo de reticulação quando as amostras são submetidas a banhos termostatizados a 60 e 90°C, entretanto, a partir dos resultados encontrados de FT-IR, foram evidenciadas modificações mais significativas em amostras reticuladas a 90°C por uma hora.

## CAPÍTULO 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1. Conclusões

Diante dos resultados apresentados, podem-se destacar as seguintes conclusões:

- O presente trabalho mostrou que é possível preparar compósitos de polietileno reticulado com a utilização de banho termostatizado em diferentes temperaturas e tempos de imersão;
- O teor de gel do polietileno aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de exposição desta matriz polimérica em água, entretanto, este aumento ocorreu de forma significativa até 3 horas de exposição, não sendo observados ganhos expressivos na formação de ligações cruzadas após este tempo;
- A cristalinidade, assim como a entalpia de fusão das amostras reticuladas apresentaram uma tendência de redução com o aumento do teor de gel, como era esperado;
- As ligações cruzadas promovidas durante o processo de reticulação não promoveram a melhora de estabilidade térmica dos materiais reticulados, sendo esta independente do processo de reticulação para os materiais estudados;
- As amostras de polietileno reticulado tenderam a um aumento de resistência à tração quando comparado ao polietileno não modificado. Este comportamento é atribuído à presença de ligações cruzadas no material reticulado que tende a dificultar o escoamento das cadeias poliméricas, promovendo uma maior resistência ao material quando solicitado em tração. Entretanto, esta melhora no desempenho mecânico não ocorreu com o aumento da temperatura e do tempo de exposição em banho termostatizado.

- As análises de FT-IR mostraram que o processo de reticulação induziu diferenças estruturais nas amostras, principalmente, nas amostras processadas a 90°C por 1 hora.

## **5.2. Sugestões para trabalhos futuros**

Com o intuito de contribuir com futuros trabalhos, no que se refere ao processamento e reticulação do polietileno, algumas sugestões são apresentadas a seguir:

- avaliação da influência da reticulação na temperatura de transição vítrea;
- estudo reológico do polietileno reticulado;
- avaliação da resistência ao impacto de amostras de polietileno reticulado;
- estudo da cinética de reticulação e de degradação do polietileno reticulado;
- utilização de outras temperaturas e outros tempos para promover o processo de reticulação do polietileno;

## CAPITULO 6. REFERÊNCIAS DA LITERATURA

ADACHI, K.; HIRANO, T. Controllable silane water-crosslinking kinetics and curability of ethylene-propylene copolymer by amine compounds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Hyogo, v.47, p.1812-1819, 2008.

AKUTSU, S.; ISAKA, T.; ISHIOKA, M. **Process for producing electric conductors coated with crosslinked polyethylene resin**. US 04297310, 27 oct. 1981.

ATTALA, G.; BERTINOTTI, F. Comparison between a linear and low density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, Quebec, v.28, p.3503, 1983.

AZIZI, H.; MORSHEDIAN, J.; KHONNAKDAR, H. A. **Continuous preparation of XLPE compounds used for low to medium voltage cable insulation**. Iranian Patent 31722, 2005.

ANIL K. B.; HOWARD L. S. Crosslinked Polyethylene In: Bharat Dave. **Handbook of elastomers**. Nova York: Marcel Dekker, p.735-750, 2001.

BILLMEYER, F.W. J. **Textbook of polymer science**. USA: Wiley Interscience, 1984.

BLITZ, J.P.; MCFADDIN, D.C. J. The characterization of short chain branching in polyethylene using fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, Ohio, v.51, p.13, 1994.

BOUDREAUX, E.; KRISHNASWAMY, R. K.; RATZLAFF, J. D. Measurement of peroxide content of crosslinkable polyethylene by differential scanning calorimetry. Phillips Research Center, Bartlesville, p.13, 2002.

BRYDSON, J. **Plastic material**. 7th.ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999.

CARTASEGNA, S. Silane-grafted/moisture-curable ethylene-propylene elastomers for the cable industry. **Rubber Chemistry Technology**, Sydney, v.59, p.722-739, 1986.

CELINA, M.; GEORGE, G. A. Characterization and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene. **Polymer degradation and stability**, Austrália, v.48, p.297-313, 1995.

CHONG, T. S. **Design and process for producing silane crosslinked polyolefin compound**. 2005.170f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Polímeros) – University Teknologi Malaysia, Malásia, 2005.

COSTA, T. H. S. Estudo do comportamento mecânico de alguns termoplásticos. In: Congresso em ciências de materiais da região sul, 2000, Joinville. Sulmat 2000, Centro de Ciências Tecnológicas, Joinville, p. 766-775, 2000.

COUGHLAN, J.J.; HUG, D.P. Ultra high molecular weight polyethylene. In: Kroschwitz JI. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. Nova York: 1986. v.6, p.490-494.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L.C.S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v.13, p.1-13, 2003.

COUTO, P.A. Estudo de sistemas catalíticos metallocênicos imobilizados. In: SEMINÁRIO DE MESTRADO, 41 , 1996, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro:IMA/UFRJ, p.74-79, 1996.

DADBIN, S.; FROUNCHI, M.; SABEL, M. Studies on the properties and structure of electron-beam crosslinked low density polyethylene/ polyethyl-ene-co (vinyl acetate) blends. **Polymer International**, Tehran, v.54, p.686-691, 2005.

FORTE, M.C.; MIRANDA, M.S.L.; DUPPONT, J. Novas resinas produzidas com catalisadores metallocênicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Porto Alegre, v.2, p. 49, jul. 1996.

GALÉ, G. M. Silane compounds in hot water pipe and cable technology. **Applied Organometallic Chemistry**. UK, v.2, p.17-31, 1988.

GIACOBBI, E.; MIGLIOLI C. **Improved process for producing silane crosslinked polyethylene**.WIPO, WO/2005/056620, jun. 2005.

GUITIÁN, R. Evolução dos conceitos de polímero e de polimerização. **Plástico Moderno**, São Paulo, v.1. p.45, ago.1995.

GUSTAFSSON, B.; BOSTRÖM, J-O, DAMMERT, R.C. Stabilization of peroxide crosslinked polyethylene. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, Poland, v.71, p.93-99, 1998.

HARPER, C. A.; PETRIE; E.M. **Plastics materials and processes**: a concise encyclopedia. Nova York: Wiley Interscience, 2003.

HASHIM, S.; RAHMAN, W. A. W. A.; CHONG, T.S. **Design and process for producing silane crosslinked polyolefin compound**. Malásia, jan. 2005. Disponível em: < <http://eprints.utm.my/2701/1/71815.pdf>>. Acesso em : 23.set.2010.

HENGLEIN, F. A. **Tecnologia química**. Espanha: Segunda parte. Urmo, Espanha: S.A Ediciones, 1977.

HU, M. Vapours phase grafting of vinyltrimethoxysilane and water crosslinking of polypropylene. **Reactive Functional Polymers**, China ,v.66, p.287-296, 2006.

INOUE, I. Influências da incorporação de PEBDL em PEBD industrial. **Boletim Técnico OPP**, Shirayama, n.1, ago. 2009.

ISAC, S.; GEORGE, E. Optimisation of silane grafting in single grafting in single screw extruder. **Plastics Rubber and Composites**, Kerala, v.30, p.34-38, 2001.

JIAO, C. et al. Silane grafting and crosslinking of ethylene-octene copolymer. **European Polymer Journal**, China, v.41, p.1204-1211, 2005.

YUSSUF, A.; KOSIOR, E.; ALBAN, L. Silane grafting and crosslinking of metallocene-catalysed LLDPE and LDPE. **Malaysian Polymer Journal**, Melbourne, v.2, p.58-71, 2007.

KUAN, H.C. et al. Thermal and mechanical properties of silane-grafted water crosslinked polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, Hsin-Chu, v.96, p.2383-2391, 2005.

KHONAKDAR, H.A. et al. An investigations of chemical effect on properties of high-density polyethylene. **Polymer**, Tehran, v.44, p.4301-4309, 2003.

LAGE, R. O. **Processamento e caracterização do polietileno reticulado por silano**. 2007. 59f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalurgia e Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

RODRIGUEZ-FERNANDEZ, O.S.; GILBERT, M. Amino-silane grafting of plasticized poly (vinyl chloride): extent and rate of crosslinking. **Journal of Applied Polymer Science**, México, v.66, p.2111-2119, 1997.

MEHRABZADE, M.; MORSHEDIAN, J.; BARZIN, J. Preparation o silane grafting and crosslinking of polyethylene: studies of the factors affecting the grafting and

crosslinking. **Iranian Journal of Polymer Science Technology**., Persia, v.2,p.3-10, 1998.

MILES, D. C.; BRISTON, J.H. **Polymer technology**. New York : Chemical Publishing ,1965.

MORI, T. **Process for producing silane crosslinked polyolefin**. US 5756582, 26 may 1998.

MORSHEDIAN, J.; HOSEINPOUR, P. M. Polyethylene cross-linking by two-step silane method: a review. **Iranian Polymer Journal**, Tehran, v.18, 2009.

NARKIS, M.; TZUR, A.; VAXMAN, A. Some properties of silane-grafted moisture-crosslinked polyethylene. **Polymer Engineering Science**, Haifa, v.25, p.857-862, 1985.

OLIVEIRA, G. L. **Otimização de processamento e propriedades mecânicas de polietileno reticulado por silano**. 2008. 84f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PANZER, L.M.; BISANG, W. Silane crosslinking of polyethylene for improving product quality and simplifying the production process. **International Polymer Science and Technology**., Vandoeuvre-lès-Nancy, v.25, p.51-56, 1998.

POLIALDEN PETROQUÍMICA S.A. **Resistência química.** abr. 1998. Boletim técnico 4.04.

POLYONE. **Silane-grafted moisture-crosslinkable polyethylene.** 2002 .Technical Service Report n.66 revised .Disponível em : < <http://www.polyone.com/en-us/docs/Documents/TSR66Revised-SyncureTM%20Silane-Grafted%20Moisture-Crosslinkable%20Polyethylene.pdf>> . Acesso em: 30 jun. 2010.

RAFIZADEH, M.; MOHSENI, S. Effect of DCP crosslinking on the mechanical and electrical properties of LDPE. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE-ANTEC, 2002, San Francisco. **Proceedings ...** San Francisco: Society of Plastics Engineers, 2002, v.1 p.1585

ROBERTS, B; VERNE, S. Industrial applications of different methods of crosslinking. **Plastics and Rubber Processing Applications**, Londres ,v.4, p.135-139, 1984.

ROSALES, C.; PERERA, R.; ROJAS, H. Grafting of polyethylenes by reactive extrusion, influence of the molecular structure. **Journal of Applied Polymer Science**, Venezuela, v.70, p.161-176, 1998.

SCOTT, H.G. **Crosslinking of a polyolefin with a silane.** US 3646155, fev. 1972.

SHIEH, I. T.; HSIAO, K.I. Thermal properties of silane-grafted water-crosslinked polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, Taiwan, v.70, n.6, p.1075-1082, 1988.

SHIEH, Y.T.; LIU, C. M. Silane Grafting Reactions of LDPE, HDPE and LLDPE. **Journal of Applied Polymer Science**, Taiwan, v.74, p.3404-3411, 1999.

SHIEH, Y. T.; CHUANG, H.C.; LIU, C. M. Water crosslinking reactions of silane-grafted polyolefin blends. **Journal of Applied Polymer Science**, Taiwan v.81, p. 1799-1807, 2001.

SILON Interneconal GmbH. **Silane crosslinkable polyethylene compounds for pipe manufacture**. Disponível em:< [http://www.silon.eu/download/br\\_TA11XXHD.pdf](http://www.silon.eu/download/br_TA11XXHD.pdf)> .  
Acesso em: 08.mar.2010

SILVA, A. L. N. **Preparação e avaliação de propriedades térmicas morfológicas mecânicas e reológicas de misturas à base de polipropileno e poli (etileno-co-1-octeno)**. 1999.86f. Tese (Doutorado Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

SILVA, D.C.C. Mecanismos de polimerização via catalisadores Ziegler-Natta. In: SEMINARIO DE MESTRADO, 48, 1998, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: IMA, p.204-218, 1998.

SIRISINHA, K.; CHIMDIST, S. Comparasion of techniques for determining crosslinking in silane-water crosslinked materials. **Polymer Testing**, Tailândia, v. 25, n.4, p. 518-526, 2006.

SMEDBERG, A.; HJERTBERG, T.; GUSTAFSSON, B. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene. **Polymer**, *Stenungsund*, v.38, p.4127- 4138, 1997.

SOLVAY BP Polyethylene North America. **Overview of crosslinked** polyethylene (PEX) Technologies. Texas. Technical Publication, 2001.

SWARBRICK, P.; GREEN, W.; MAILLEFER, C. **Manufacture of extruded products**. US 4 117 195. 1978.

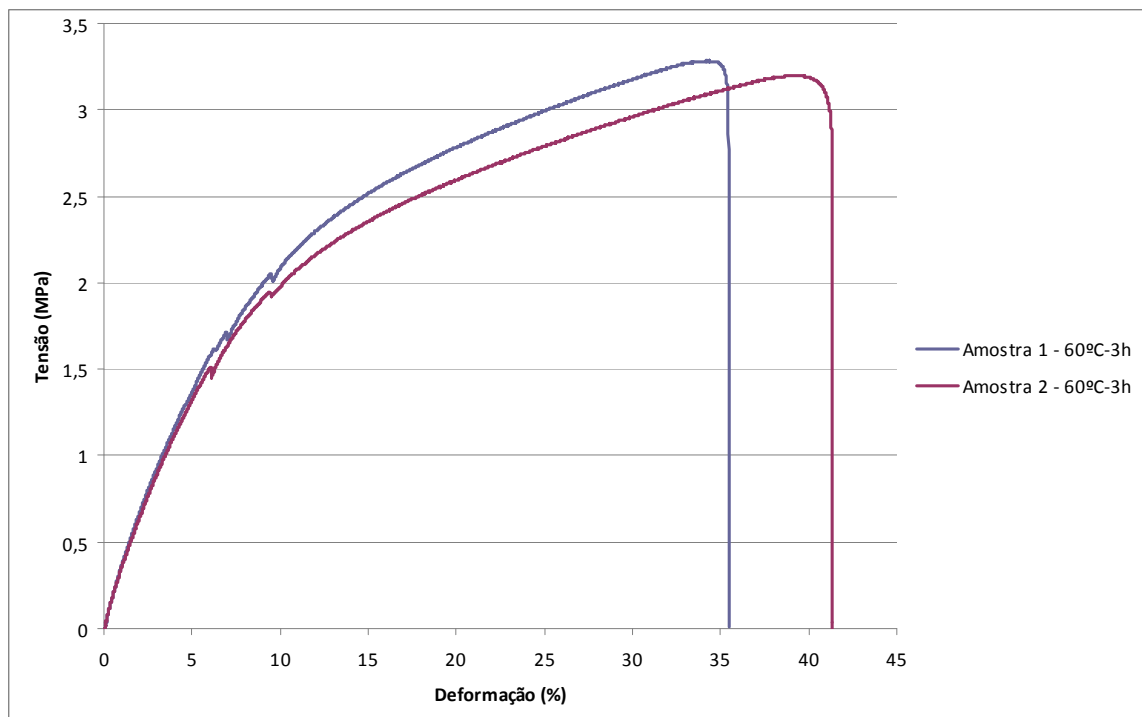
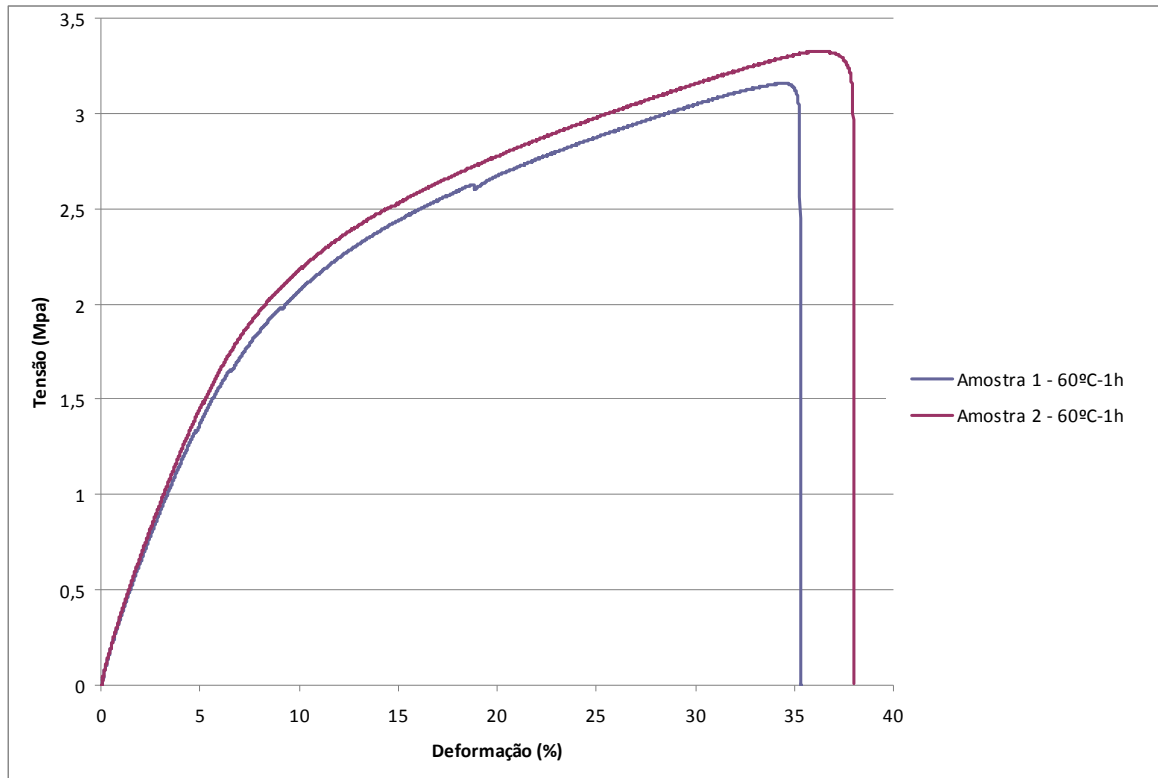
ULTSCH, S.; FRITZ, H.G. Crosslinking of LLDPE and VLDPE via graft-polymerized vinyltrimethoxysilane. **Plastics and Rubber Processing Applications**, Tabriz, v.13, p.81-91, 1990.

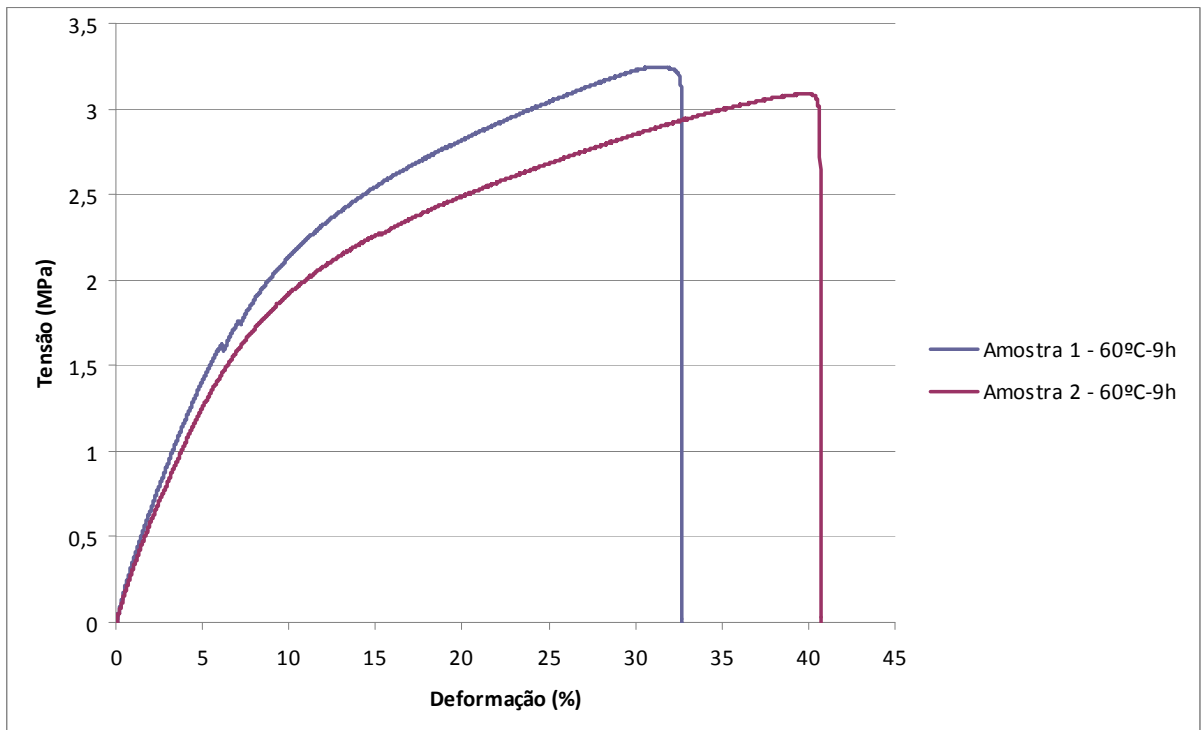
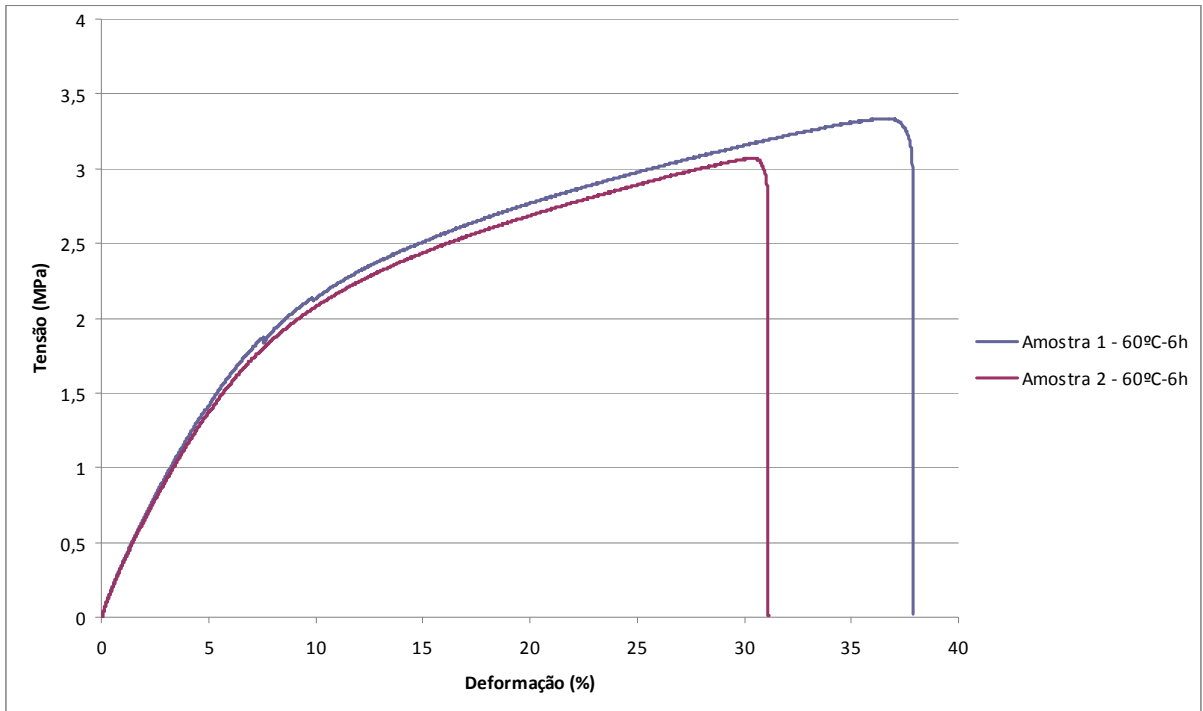
VALSANI, F. **Polietileno 30 anos de Brasil**. Union Carbide do Brasil, São Paulo, p.15, 1988.

WASILKOSKI, C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análises dinâmico mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. 2002. 92f. Dissertação (Mestrado Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia. Setor de Tecnologia)- Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

## APÊNDICE A

Gráficos representativos dos resultados de ensaios de tração do XLPE curado a 60°C.





## APÊNDICE B

Gráficos representativos dos resultados de ensaios de tração do XLPE curado a 90°C.

