

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**Estudo da Tenacificação de Materiais à Base de Polietileno Submetidos
a Temperaturas Extremas**

Autor: Giovanni Savini
Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Março/2016

Giovanni Savini

**Estudo da Tenacificação de Materiais à Base de Polietileno Submetidos a
Temperaturas Extremas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Rodrigo Lambert Oréfice

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

2016

FOLHA DE APROVAÇÃO (modelo PPGEM)

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos aqueles que direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

Ao Professor Dr. Rodrigo Lambert Oréfice, não apenas um orientador, um amigo e grande incentivador.

À toda a minha família, Gilsinéia, Bruno, Caroline e João Gabriel pelo apoio de todas as horas.

Ao Túlio Pacheco pelo suporte constante em treinamentos nos diversos equipamentos do LEPCom.

Aos professores, colegas e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG, que colaboram na elaboração deste trabalho e pela dedicação ao ensino público de alta qualidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo fornecimento da bolsa e o trabalho de fomento à pesquisa em toda Brasil.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE NOTAÇÕES.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
2.1. Objetivos Gerais.....	04
2.2. Objetivos Específicos.....	04
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1. Polímeros.....	05
3.2. Polietilenos e copolímero etileno-acetato de vinila.....	05
3.3. Blendas Poliméricas e Compósitos.....	08
3.4. Tenacidade sob Impacto.....	13
4. METODOLOGIA.....	17
4.1. Materiais.....	17
4.2. Equipamentos.....	18
4.3. Preparação das blendas.....	18
4.3.1. Processo de extrusão.....	19
4.3.2. Moldagem por injeção.....	20
4.4. Ensaio de tração.....	20
4.5. Ensaio de impacto.....	21
4.6. Caracterização microestrutural.....	21
4.7. Caracterizações térmicas.....	22
4.8. Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho	23
4.9. Caracterização reológica.....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1. Propriedades mecânicas.....	25

5.1.1. Resistência ao impacto Izod.....	25
5.1.2. Resistência à tração.....	31
5.2. Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	36
5.3. Análise termogravimétrica – TGA.....	39
5.4. Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	42
5.5. Análise dinâmico mecânica – DMA.....	46
5.6. Espectroscopia na região do infravermelho – FTIR.....	51
5.7. Comportamento reológico.....	52
6. CONCLUSÕES.....	55
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Configuração das cadeias mais comuns dos polietilenos.....	07
Figura 3.2: Cadeia do EVA.....	08
Figura 3.3: Influência da temperatura na resistência ao impacto de diversos plásticos.....	15
Figura 4.1: Fluxograma das etapas do trabalho.....	19
Figura 4.2: Ilustração do corpo de prova obtido da moldagem por injeção	20
Figura 4.3: Ilustração do corpo de prova dos ensaios de impacto.....	21
Figura 5.1: Resistência ao impacto das amostras em função da temperatura de ensaio.....	26
Figura 5.2: Resistência ao impacto das amostras na temperatura de ensaio de 66 °C.....	27
Figura 5.3: Resistência ao impacto das amostras na temperatura ambiente.....	28
Figura 5.4: Resistência ao impacto das amostras na temperatura de ensaio de -46 °C.....	29
Figura 5.5: Resistência ao impacto relativa das blendas com PEAD com relação a resistência ao impacto do PEAD puro em 3 níveis de temperatura ensaiados.....	30
Figura 5.6: Curvas de ensaios de tração das amostras 100PEAD/30PEBL/30PEBDL.....	32
Figura 5.7: Curvas de ensaios de tração das amostras 100PEAD e blendas com EVA.....	33
Figura 5.8: Resistência a tração em função da concentração de EVA.....	34
Figura 5.9: Módulo de elasticidade em função da concentração de EVA.....	34
Figura 5.10: Curvas de ensaios de tração das amostras 100PEAD e blendas com PEUAPM.....	35
Figura 5.11: Micrografias das amostras: (a) 100PEAD, (b) 10EVA, (c) 30EVA e (d) 40EVA.....	36
Figura 5.12: Micrografia da amostra 30EVA.....	37
Figura 5.13: micrografias das amostras: (a) 5UA, (b) 10UA e (c) 15UA.....	38

Figura 5.14: (a) detalhe da fratura de uma partícula de PEUAPM com aumento de 500 x e (b) mecanismo proposto por Boscolleto.....	39
Figura 5.15: Curvas de análise termogravimétrica para as blendas com EVA.....	40
Figura 5.16: Curvas termogravimétricas da derivada da massa das amostras 50EVA e 100PEAD.....	41
Figura 5.17: Curvas de análise termogravimétrica para as blendas com PEUAPM.....	42
Figura 5.18: Curvas do DSC do 1º aquecimento das blendas com EVA.....	43
Figura 5.19: Curvas do DSC do 2º aquecimento das blendas com EVA.....	43
Figura 5.20: Curvas do DSC do 2º aquecimento das blendas com PEUAPM.....	44
Figura 5.21: Curvas de DSC de resfriamento de amostras selecionadas.....	45
Figura 5.22: Curvas do log do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura.....	47
Figura 5.23: Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura.....	49
Figura 5.24: Influência da frequência no módulo de armazenamento em 3 níveis de temperatura.....	50
Figura 5.25: Grau de sensibilidade do módulo de armazenamento com frequência em 2 níveis de temperatura.....	51
Figura 5.26: Espectro FTIR da amostra 100PEAD.....	52
Figura 5.27: Espectro FTIR da amostra 30EVA.....	52
Figura 5.28: Curva de torque versus o tempo.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Propriedade típicas dos polietilenos	06
Tabela 4.1: Propriedades dos polímeros fornecidas pelos fabricantes.....	17
Tabela 4.2: Formulações (% massa) e códigos das amostras.....	18
Tabela 5.1: Resistência ao impacto das amostras em função da temperatura	25
Tabela 5.2: Propriedades mecânicas dos ensaios de resistência à tração das amostras.....	31
Tabela 5.3: Temperatura inicial e final de degradação das amostras e perda de massa.....	39
Tabela 5.4: Parâmetros obtidos da análise de DSC das principais amostras.....	46

LISTA DE NOTAÇÕES

ABITAM: Associação Brasileira da Indústria de Tubos e Acessórios de Metal
API: American Petroleum Institute
DCP: Peróxido de dicumila
DMA: Análise dinâmico mecânica
DSC: Calorimetria exploratória diferencial
EPDM: Terpolímero de etileno-propileno-dieno conjugado
EVA: Copolímero de etileno-acetato de vinila
FTIR: Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
Hap: Hidróxido de apatita
HDPE ou PEAD: Polietileno de alta densidade
LDPE ou PEBD: Polietileno de baixa densidade
LLDPE ou PEBDL: Polietileno de baixa densidade linear
MEV: Microscopia eletrônica de varredura
PE: Polietileno
PEMA: Polietileno enxertado com anidrido maleico
PP: Polipropileno
Tc: Temperatura de cristalização
Tg: Temperatura de transição vítrea
TGA: Análise termogravimétrica
VA: Acetato de vinila
UHMWPE ou PEUAPM: Polietileno de ultra alta massa molar
Xc: Grau de cristalinidade
XLPE: polietileno reticulado

RESUMO

O desenvolvimento de blendas poliméricas tem sido um meio de se obter novos produtos e de melhorar o desempenho dos materiais poliméricos para uso em engenharia. A família dos polietilenos fornece vantagens importantes para o desenvolvimento de novas aplicações, pois oferece alta flexibilidade de projeto e relativo baixo custo. Contudo, o uso de poliolefinas no setor industrial é limitado devido a sua baixa resistência ao impacto a baixas temperaturas. Blendas poliméricas podem ter propriedades termomecânicas aprimoradas com relação ao polietileno puro, podendo assim, atender a aplicações industriais mais específicas e rigorosas, como o de elementos de proteção de rosca de tubos para a indústria do petróleo, que demandam alta resistência em temperaturas ambientes extremas, sobre tudo a resistência ao impacto. Este trabalho estudou o comportamento termomecânico de diferentes blendas poliméricas com base na matriz de polietileno de alta densidade, visando propriedades de tenacidade sob impacto superiores em temperaturas extremas de serviço. Para isso, foram incorporados ao polietileno de alta densidade (PEAD), o copolímero etileno-acetado de vinila (EVA) e o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) em diferentes concentrações. As blendas foram produzidas via processos de extrusão e injeção e caracterizadas por técnicas como microscopia eletrônica, reometria rotacional, análise térmica e espectroscopia na região do infravermelho. As propriedades mecânicas dos materiais produzidos foram avaliadas por ensaios de tração, de resistência ao impacto em diferentes temperaturas, assim como por ensaios dinâmicos mecânicos. Os resultados obtidos mostraram que a incorporação de baixas concentrações de PEUAPM e de EVA (tais como 5 e 10% em massa, respectivamente) aumentou substancialmente a resistência ao impacto do PEAD à temperatura ambiente, bem como em temperaturas ambientes extremas (-46°C e 66°C). Este resultado indica que estas blendas podem ser consideradas boas candidatas para substituir o PEAD puro em aplicações em que valores elevados de tenacidade são necessários a temperaturas ambientais extremas.

ABSTRACT

The development of polymer blends can lead to the production of new materials with improved properties. The family of polyethylenes has a series of advantages, such as high design flexibility and relatively low cost, that can enable new applications. However, the use of polyolefins in industry is limited due to its low impact resistance at low temperatures. Polymer blends can improve thermo-mechanical properties of polyethylene to meet the most severe and specific industrial applications, such as protective elements for screw pipes for petroleum industry that require high values of toughness in extreme ambient temperatures. This project studied the thermo-mechanical behavior of different polymer blends based on high density polyethylene matrix, in order to develop materials with improved impact resistance at extreme temperatures. In this work, different polymer components, such as UHMWPE and EVA, were used to increase the toughness of high density polyethylene (HDPE). The polymer blends were processed by extrusion and injection molding and characterized by techniques such as infrared spectroscopy, electron microscopy, rotational rheometry and thermal analysis. The mechanical properties of the obtained materials were also evaluated through tensile and impact tests at different temperatures, as well as dynamic mechanical analysis. The obtained results showed that the incorporation of low concentrations of UHMWPE and EVA (such as 5 and 10 wt.%, respectively) in HDPE increased substantially the impact strength of HDPE at room temperature as well as in extreme ambient temperatures (-46°C and 66°C). This result indicates that these HDPE blends can be considered good candidates to replace pure HDPE in applications in which high values of toughness are required at extreme ambient temperatures.

1- INTRODUÇÃO

O polietileno é possivelmente o polímero mais utilizado no mundo e é amplamente encontrado na vida diária. Considerado um material muito versátil e com uma estrutura muito simples, é um produto comercialmente disponível em grandes escalas industriais e diferentes classes, tais como polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM). Nos dias atuais, existe um grande interesse comercial e científico no desenvolvimento e modificação de blendas de poliolefinas devido ao seu baixo custo, versatilidade e alta processabilidade [1].

Contudo, é reportado que o uso de poliolefinas no setor industrial é limitado devido a sua baixa resistência ao impacto a baixas temperaturas [2]. A mistura física de polímeros tem interesse acadêmico contínuo e tem sido documentado que propriedades físicas e de processabilidade das espécies individuais podem ser melhoradas por blendas ou formação de compósitos. Os materiais modificados podem ter as propriedades termomecânicas aprimoradas, habilitando-os a atender a aplicações industriais mais específicas e rigorosas, como o de elementos de proteção de rosca de tubos para linha de petróleo, que demandam produtos resistentes em temperaturas ambientais extremas.

O mercado brasileiro de tubos, segundo ABITAM [3], é de grande relevância econômica e conta com cerca de 60 empresas e uma capacidade instalada de 5,2 milhões de toneladas. Porém como reflexo da conjuntura econômica brasileira e mundial, o setor atualmente conta um alto nível de ociosidade. No entanto, um mercado de alto interesse, como o de petróleo e gás, tem recebido altos investimentos da Petrobrás na região do pré-sal e com forte expectativa para os próximos anos. No ano de 2015 a produção de petróleo aumentou em 8 % ante o ano anterior, diante do aumento da extração nos poços do pré-sal [3]. Interesse comercial em atender este segmento é um fator relevante no planejamento estratégico das indústrias brasileiras que desenvolvem produtos e soluções específicas com foco neste setor.

Os tubos rosqueados da linha de petróleo e gás utilizam um protetor plástico para as roscas, visando garantir a integridade dos filetes de rosca até que a união do tubo seja realizada pelo cliente final. Surge, portanto, uma demanda interna por protetores de roscas de alta qualidade para atender este segmento de tubos de alto desempenho e criticidade [4].

Os protetores fabricados para este segmento, com qualificação API, devem obrigatoriamente atender as exigências da norma internacional específica para protetores de rosca, a API 5CT/ISO 11.960 Anexo I [5]. Esta norma determina os ensaios que os protetores devem ser submetidos tais como: resistência ao impacto, resistência a raios ultravioleta, resistência a solventes químicos, estabilidade dimensional, teste de torque, testes de vibração, teste de corrosão e outros. Onde aplicável, os testes são realizados com as peças nas temperaturas de -46, 21 e 66°C, simulando temperaturas ambientais extremas, relativa a condições de uso severa tipo “*outdoor*”.

Atualmente, os materiais utilizados para fabricação dos protetores de rosca são de base polimérica, seja através de blendas ou compósitos, ou até mesmo de sistemas mistos constituídos de polímero e estrutura metálica, e cuja formulação faz parte do desenvolvimento tecnológico das empresas fabricantes. Dentre os requisitos de qualidade do produto, a resistência mecânica, em especial a resistência ao impacto a temperaturas ambientes extremamente baixas, é a propriedade que apresenta o maior desafio tecnológico, pois nesta condição os polímeros puros normalmente apresentam comportamento frágil.

Diante deste contexto, se enquadra o desenvolvimento de novos materiais poliméricos para aplicações em engenharia de peças especiais. Devido à necessidade de atendimento a requisitos específicos e ao fato dos polímeros puros, em muitas situações, não apresentarem o comportamento ou as propriedades necessárias para determinadas funções, novos materiais são aprimorados e formulados. Alternativamente ao desenvolvimento de uma rota sintética para obtenção de um novo material polimérico, pesquisa e desenvolvimento são amplamente direcionados ao estudo de misturas físicas entre polímeros ou entre polímero e, por exemplo, um agente de reforço.

Tendo em vista que a família dos polietilenos apresenta propriedades mecânicas reduzidas em baixas temperaturas e que este aspecto restringe o uso do polietileno em várias aplicações, este trabalho visou estudar o comportamento de blendas de PEAD/ EVA e PEAD/PEUAPM, quando aplicadas em diferentes temperaturas. Foram realizados ensaios mecânicos e térmicos para avaliação das propriedades mais relevantes dos sistemas desenvolvidos, com ênfase na resistência ao impacto, as quais foram correlacionadas com a estrutura das blendas.

2. OBJETIVOS

2.1 – Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo estudar a tenacificação de materiais à base de polietileno, submetidos a temperaturas ambientes extremas, para potencial aplicação como elementos de proteção de tubos para linha petrolífera, entre outras aplicações.

2.2 – Objetivos específicos

- Preparar blendas de polietileno de alta densidade com EVA e PEUAPM através de extrusão e injeção;
- Avaliar as propriedades mecânicas das blendas obtidas em temperaturas diversas;
- Caracterizar a estrutura dos materiais obtidos e correlacioná-la com as propriedades avaliadas;
- Caracterizar o comportamento termomecânico em baixas temperaturas das blendas de polietileno.

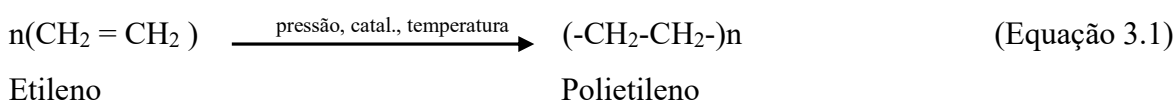
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1- Polímeros

Polímero é uma macromolécula composta por dezenas ou centenas de milhares de unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligações covalentes. Os polímeros são obtidos por meio de polimerização dos monômeros em diferentes processos industriais. Os mais comuns são o polietileno, polipropileno e seus copolímeros que são chamados de poliolefinas. Dentre as poliolefinas, o polietileno tem um papel de destaque. Ele é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Este polímero é um dos mais utilizados na indústria, daí sua grande importância comercial [6,7].

3.2- Polietilenos e copolímero etileno-acetato de vinila

Segundo Coutinho [1], os polietilenos são produzidos através da polimerização por adição do etileno. Atualmente, a maior parte do etileno é proveniente do petróleo, obtido por meio do craqueamento da nafta que é oriunda do refino do petróleo, porém também pode ser obtido do gás natural ou gás de petróleo, ou de fontes renováveis como o etanol. A expressão 3.1 representa a reação simplificada de polimerização do etileno.



Ainda conforme Coutinho [1], o polietileno possui característica flexível, inerte a maioria dos produtos químicos, normalmente não tóxico, apresenta boa tenacidade e fácil processabilidade. O que diferencia os tipos de polietileno é a presença de ramificações na cadeia polimérica. Estas ramificações podem ser geradas por diferentes mecanismos e um fator importante é a escolha do catalisador que controla o teor de comonômeros, o tipo e distribuição de ramificações, características que influenciam diretamente a densidade, a

crystalinidade, as propriedades desses polímeros. Na tabela 3.1 são mostradas as propriedades típicas dos 4 principais polietilenos comercializados.

Tabela 3.1: Propriedades típicas dos polietilenos [1]

	PEBDL	PEBD	PEAD	PEUAPM
Densidade (g/cm³)	0,91 - 0,94	0,91 - 0,94	0,94 - 0,97	0,93 - 94
Temperatura de fusão (°C)	110 -125	106 – 112	130 - 133	132 - 135
Temperatura de transição vítrea (°C)	-120	-100	-70 a -95	-100 a -125
Cristalinidade (%)	50 – 70	40 – 60	60 - 90	40 - 50
Massa molar numérica média (g/mol)	20.000 a 50.000	30.000 a 50.000	50.000 a 250.000	2.000.000 a 6.000.000
Resistência a tração (MPa)	14 – 21	7 -17	18 - 30	20 - 41
Alongamento até ruptura (%)	200 - 1200	100 – 700	100 - 1000	300-500
Resistência ao Impacto Izod (J/m)		0,67 – 21	27 - 160	Não quebra
Resistência química	Boa	Boa	Boa	Excepcional
Dureza (shore D)	41 – 53	45 – 60	60 - 70	64

O polietileno de alta densidade (PEAD) é predominantemente linear e altamente cristalino, pois apresenta um baixo teor de ramificações, sua temperatura de fusão é aproximadamente 132 °C e sua densidade está entre 0,94 e 0,97g/cm³. A massa molar numérica média do PEAD situa-se na faixa de 50.000 a 250.000 g/mol [1,8]. Segundo Guimarães et al. [9], o polietileno de alta densidade apresenta boas propriedades de resistência à tração e ductilidade a temperatura ambiente, entretanto sob condições severas de alta pressão, baixa temperatura e altas velocidades de deformação, torna-se quebradiço.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) tem estrutura ramificada, cristalinidade parcial, densidade na faixa de 0,91-0,94 g/cm³ e temperatura de fusão entre 106 a 112°C. Apresenta, como características principais, a alta tenacidade, alta flexibilidade, alta resistência ao impacto, boa processabilidade, estabilidade térmica e boas propriedades elétricas [1].

O polietileno linear de baixa densidade (PEBDL) apresenta uma arquitetura molecular intermediária, entre a do polietileno de alta densidade (PEAD) e a do polietileno de baixa densidade (PEBD). O PEBDL é um polímero linear com teores variados de ramificações de comprimento constante [10].

Uma representação simplificada da configuração das cadeias dos três principais polietilenos é mostrada na figura 3.1.

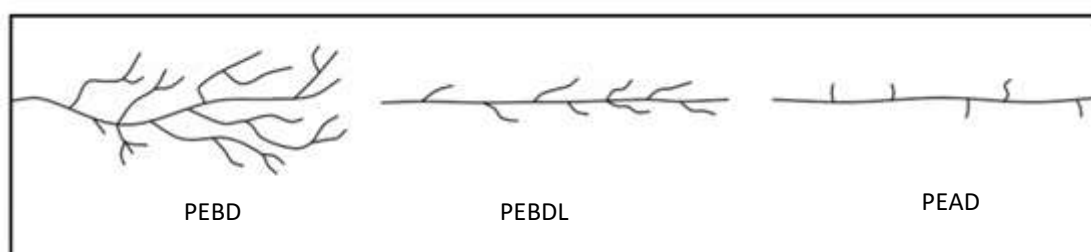


Figura 3.1: Configuração das cadeias mais comuns dos polietilenos, adaptado de [1]

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM) é um polietileno com densidade entre $0,93-0,94 \text{ g/cm}^3$. É obtido na forma de um pó fino, que pode ser extrudado ou moldado por compressão e sua massa molar pode alcançar $6 \times 10^6 \text{ g/mol}$. A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao PEUAPM propriedades únicas, que o diferencia dos demais polietilenos, tais como: boa resistência a corrosão, alta resistência a abrasão e ao impacto, alta resistência a fadiga, alta resistência química e baixo coeficiente de atrito. Estas propriedades o qualificam como um plástico de engenharia de alto desempenho [11].

O copolímero etileno-acetato de vinila (EVA) é membro da família de poliolefinas, derivado da copolimerização do acetato de vinila (VA) e o etileno. Conforme Allothman [12], as propriedades do EVA variam substancialmente em função da concentração de VA que tem dois grandes efeitos no PE. Primeiro, o aumento do %VA reduz a cristalinidade do PE. O segundo efeito relaciona-se ao aumento da polaridade do EVA com o incremento da concentração de VA, como resultado da natureza polar das cadeias laterais de acetoxi, o que melhora a compatibilidade com polímeros polares. Isto permite a manipulação de

importantes propriedades para atender a aplicações diversas, ainda conforme relatado pelo autor. Em geral, o EVA é utilizado com o objetivo de melhorar a resistência mecânica, a processabilidade, a resistência ao impacto e as propriedades de isolamento e transparência. Além disso, os grupos ésteres presentes na estrutura do EVA, proporcionam uma melhor miscibilidade com cargas inorgânicas. A figura 3.2 ilustra a cadeia do EVA.

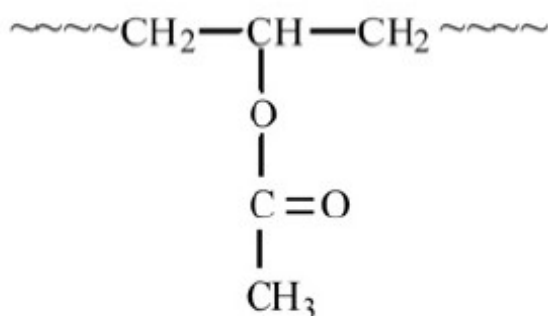


Figura 3.2: Cadeia do EVA [13]

3.3 - Blendas Poliméricas e Compósitos

As blendas poliméricas são misturas mecânicas de dois ou mais polímeros, majoritariamente sem que haja reação química entre eles. Já os compósitos são formados de dois ou mais constituintes com distintas composições, estruturas e propriedades, separados por uma interface, que são preservados durante o processamento. O objetivo comum é combinar os materiais para produzir um único material com propriedades superiores aos dos componentes unitários. A flexibilidade de projeto é a principal vantagem destes sistemas de misturas em matriz polimérica, motivada por diversas razões como alterações nas propriedades mecânicas, tenacidade, permeabilidade, propriedades elétricas, propriedades óticas, além da possibilidade de reduzir custos [11].

John et al. [14] relatam que embora seja possível combinar as propriedades de dois ou mais polímeros através de blendas, muitas dessas blendas são imiscíveis e incompatíveis. As blendas imiscíveis normalmente exibem pobres propriedades mecânicas devido à falta de interação física e química nas regiões de contorno e baixa adesão interfacial.

Liu et al. [15] estudaram a compatibilização da blenda PEBDL/PEAD e PEBDL/PEBD, mantendo o PEBDL como matriz. Normalmente o PEAD é usado para aplicações que requer materiais mais rígidos, enquanto o PEBDL é usado para melhorar a flexibilidade e aumentar a produção. Os ensaios das propriedades reológicas e térmica indicaram que o sistema é miscível para adição de PEAD à matriz de PEBDL, face as variações lineares encontradas nas curvas reológicas e térmicas. No entanto para a blenda PEBDL/PEBD, os autores encontraram desvios acentuados nas curvas de viscosidade, com pequena adição de PEBD, indicando que o sistema é imiscível. Os autores concluíram que a adição de PEAD, tendo uma quantidade de PEBD, na matriz PEBDL pode melhorar o desempenho em moldagem por sopro, e mesmo produção de filmes.

Um estudo do efeito de ligações cruzadas nas propriedades mecânicas e reológicas da blenda reativa PEAD/PEBDL foi conduzido por Kurian et al. [16]. Neste trabalho foi usado como agente de ligações cruzadas, o peróxido de dicumila (DCP), nas proporções de 0,5 e 1% em massa. O estudo mostrou que um baixo grau de ligações cruzadas não afeta a processabilidade, especialmente com altas taxas de cisalhamento, e que as propriedades mecânicas podem ser significativamente melhoradas. Os autores concluíram que estabilidade térmica e dimensional dos polímeros com ligações cruzadas são superiores a mesmas blendas sem esta configuração.

Sarkhel e Choudhury [2] relataram em seu estudo que o uso de poliolefinas no setor industrial é limitado devido a sua pobre resistência ao impacto em baixas temperaturas. Dentre as diferentes blendas poliméricas, o uso de elastômeros termoplásticos em blendas termoplástico/borracha tem encontrado grande crescimento e importância para várias aplicações, pois produzem boas propriedades mecânicas. A presença de pequena quantidade de fase borracha na matriz de poliolefinas pode melhorar a resistência mecânica e o alongamento. Os autores reportaram neste trabalho que o uso de um teor ótimo de agente de cura pode conduzir a ligações cruzadas controladas da fase borracha e melhorar a resistência das blendas dos termoplásticos. O estudo contemplou blendas PEBD/EPDM e PEAD/EPDM com adição de 15% de EPDM e um teor variável de enxofre de 0 a 3 %. Foi destacado pelos autores o resultado expressivo alcançado de aumento da resistência ao impacto das blendas PE/EPDM curada com 3 % de enxofre.

A blenda PP/PE também tem sido bastante estudada, como no trabalho de Tai et al. [17]. Neste estudo, foram investigadas as blendas PP/PEAD e PP/PEBD, sendo o percentual do PE mantido em 20%. Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados nas temperaturas de 0°C e 20°C e mostraram um melhor resultado para o PEAD puro, se comparado com as demais blendas testadas. O efeito da temperatura, no comportamento da fratura ao impacto para as blendas PP/PE foi conduzido por meio do teste Charpy e do teste de queda livre de peso. Em todos os testes, a resistência ao impacto diminuiu com o decréscimo da temperatura. Na totalidade dos testes realizados, a resistência ao impacto do homopolímero PP foi maior que as blendas PP/PE em ambas as temperaturas (0 °C e 20 °C), porém expressivamente inferior ao do PEAD virgem.

As propriedades mecânicas e reológicas das blendas de PE também foram estudadas por Kyucheol et al. [18] referentes aos sistemas PEBDL/PEBD, PEBDL/PEAD e PEAD/PEBD. Para as três blendas produzidas, o logaritmo da viscosidade seguiu a regra simples de mistura e o gráfico de correlação das viscosidades (real x imaginária) mostrou um semicírculo, indicando, segundo os autores, que as três blendas são miscíveis no estado fundido. Por outro lado, as blendas PEBDL/PEBD e PEAD/PEBD exibiram duas temperaturas de fusão e cristalização, indicando separação de fases. As propriedades mecânicas da blenda PEBDL/PEBD mostraram um efeito de sinergia para resistência ao escoamento e alongamento à ruptura, enquanto a resistência à ruptura correlacionou-se linearmente com seus constituintes. Para a blenda PEBDL/PEBD, todas as propriedades mecânicas seguiram a regra da mistura. Na blenda PEAD/PEBD, para resistência e alongamento à ruptura, foram obtidos pontos abaixo da curva de mistura.

Thongruang et al. [19] investigaram o efeito de blendas de PEAD/PEUAPM carregadas com 3 diferentes cargas: negro fumo, grafite e fibra de carbono. Os resultados mostraram que a incorporação de grafite e fibras de carbono promoveu incrementos acentuados no módulo de armazenamento dos compósitos. Os compósitos contendo fibra de carbono foram os mais resistentes para a deformação aplicada, resultado que ficou mais expressivo com o aumento da temperatura até a temperatura de fusão do PEUAPM.

O comportamento da adição de nanopartículas de argila em blenda compatibilizada de EVA/PEAD foi reportado por Rajam et al. [20]. Foi investigada a blenda 70/30 EVA/PEAD com adição de até 5 % de nanopartículas de argila compatibilizada com polietileno enxertado com anidrido maleico (PEMA) na proporção máxima de 4%. Os autores concluíram que o efeito da adição de nanopartículas nas propriedades mecânicas investigadas alcançou os melhores resultados para blenda 70EVA/30PEAD/2PEMA/4NC.

Araújo et al. [21] reportaram o uso de biofibras vegetais de curauá (CF) para formação de compósitos com o PEAD, sendo os polímeros EVA e PEMA, usados como agente de ligação. O uso de fibras vegetais de curauá mostrou-se eficiente na promoção do reforço mecânico da matriz de PEAD, porém foi verificado queda da resistência ao impacto dos compósitos produzidos.

Allothman [12] estudou a blenda PEAD/EVA em diferentes concentrações de EVA, preparadas via processo de extrusão. A análise microestrutural confirmou uma superfície de fratura dúctil das blendas com EVA. As análises térmicas indicaram que o EVA reduziu a cristalinidade das blendas, mas não afetou a temperatura de fusão. Os ensaios de DMA indicaram queda do módulo de armazenamento em função da adição de EVA. Os ensaios de tração também indicaram queda do módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão à fratura com adição de EVA.

Os efeitos das propriedades mecânicas da blenda PEAD/EVA, com relação a compatibilização reativa e vulcanização dinâmica foram investigados por John et al. [14]. O módulo de armazenamento caiu com o aumento da concentração de EVA. A curva do módulo de perda mostrou 2 picos, correspondendo as transições do PEAD e EVA, indicando segundo os autores, incompatibilidade do sistema. A adição de PEMA, como agente compatibilizador, aumentou o módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ do sistema, devido a mais fina dispersão alcançada do EVA no domínio da matriz PEAD. A vulcanização dinâmica da fase EVA com DCP resultou em aumento do módulo de armazenamento e do módulo de perda.

Diop et al. [22], estudaram o aumento da resistência ao impacto alcançado em blendas PEAD/PEUAPM preparadas via processo de pulverização em estado sólido. Uma blenda com até 50% de PEUAPM foi preparada sem apresentar partículas aglomeradas, enquanto blendas preparadas via fusão apresentaram aglomerados e má dispersão com apenas 5% de PEUAPM adicionado. Foi observado um acentuado aumento da resistência ao impacto IZOD com entalhe, para as blendas com 30 a 50% de PEUAPM que resultou em resistência de 660 a 770 J/m, contra 170 J/m do PEAD puro.

Chen et al. [23] investigaram a blenda PEAD/PEUAPM preparada em moinho de panela em estado sólido, em temperatura ambiente. Os resultados foram comparados com as blendas preparadas via processo de fusão. As análises reológicas e mecânica-dinâmica demonstraram que o tratamento de moagem melhorou a compatibilização das blendas e gerou melhorias nas propriedades à tração.

O compósito PEAD/PEUAPM carregado do hidróxido de apatita (Hap) foi estudado por Jaggi et al. [24]. Os corpos de prova foram preparados por extrusão, seguido de injeção, nas concentrações de 5 a 25% de Hap e de 10 a 30% de PEUAPM. As análises de DSC revelaram mudanças desprezíveis nas transições térmicas, sendo relatado que o grau de cristalinidade não mostrou uma tendência específica. As análises termogravimétricas mostraram que a temperatura de degradação foi pouco afetada com a incorporação de Hap. A análise mecânica-dinâmica demonstrou aumento do módulo de armazenamento devido à restrição mecânica causada pelas partículas de Hap, contudo este efeito diminuiu com o incremento da temperatura devido ao maior movimento térmico das cadeias poliméricas. As imagens do MEV revelaram 2 morfologias, sendo a fase PEUAPM dispersa na matriz PEAD, com uma distribuição uniforme com até 15% de PEUAPM e com Hap carregada. Incorporando até 20% de Hap, o autor observou melhoria nas propriedades à tração, com aumento de 25,3% na tensão de escoamento. Por outro lado, a incorporação de Hap em sua carga máxima, reduziu a resistência ao impacto IZOD em 38,6%.

As blendas PEAD/EVA com ligações cruzadas seletivas na fase EVA, com adição de 0,2 e 0,4% de DCP foram estudadas por Zhang et al. [25]. As propriedades mecânicas dominadas pela estrutura dos cristais, como a resistência a tração e o módulo de elasticidade,

apresentaram queda com a redução da cristalinidade do sistema. O incremento de EVA gerou queda linear da cristalinidade e as ligações cruzadas pouco influenciaram esta propriedade. As ligações cruzadas aumentaram significativamente a resistência ao impacto e a tensão à ruptura, segundo os autores, favorecidos pela restrição de movimentos moleculares.

O uso de nanopartículas de microssílica, com o objetivo de reforçar a matriz PEBDL, foi investigado por Dorigato e Pegoretti [26] e os resultados relacionados com o tempo de processamento. As propriedades à tração foram melhoradas com adição de nanopartículas e o alongamento à ruptura foi progressivamente reduzido com o aumento do tempo de processamento.

3.4 - Tenacidade sob impacto

Os materiais poliméricos são extremamente sensíveis à taxa de deformação devido ao seu caráter viscoelástico. Solicitações mecânicas onde ocorrem elevadas taxas de deformação são observadas sob impacto. Nesta situação, o material é submetido a condições extremas de tensões num tempo muito curto. A resposta do material a este tipo de situação mostra o seu comportamento mecânico sob impacto [27].

A resistência ao impacto é uma das propriedades mais requisitadas para a especificação do comportamento mecânico de polímeros. A habilidade de um material em suportar choques acidentais pode decidir sobre o sucesso ou fracasso de sua aplicação.

A tenacidade é a propriedade que representa a capacidade de um material se deformar durante a solicitação mecânica. Esta propriedade é quantificada através da energia necessária para deformar um determinado material. A tenacidade pode ser medida sob diversas taxas de solicitação mecânica, ou seja, solicitações realizadas em baixas taxas de deformações, tais como tração e flexão convencionais, ou através de ensaios em velocidades elevadas taxas, como sob impacto padronizado. Muitas vezes a tenacidade de um material solicitado sob impacto é conhecido como resistência ao impacto [27].

Conforme Canevarolo [27], os fatores que afetam as propriedades sob impacto são: taxa ou velocidade de sollicitação sob impacto, sensibilidade ao entalhe, temperatura, orientação molecular, condições e tipos de processamento, grau de cristalinidade, massa molar, método de sollicitação por impacto, espessura do corpo de prova e condicionamento do corpo de prova.

A velocidade com que um corpo de prova ou peça é ensaiado, ou atingido por um objeto, tem um efeito significativo sobre o comportamento do material polimérico sollicitado sob impacto. Sob baixas taxas ou velocidades de impacto, os plásticos mais rígidos podem apresentar boa resistência ao impacto. Entretanto, sollicitações sob impacto em velocidades elevadas podem proporcionar comportamento de fratura completamente frágil, mesmo para plásticos mais flexíveis. Todos os materiais poliméricos apresentam uma velocidade crítica acima da qual eles se comportam como material vítreo [27].

Um entalhe inserido de forma padronizada num corpo de prova ou o uso de um canto vivo numa peça de plástico fabricada pode reduzir drasticamente a resistência ao impacto do material ensaiado ou da peça fabricada, conforme relatado por Canevarolo [27]. O entalhe cria uma concentração de tensão localizada em sua extremidade e aumenta muito o valor da tensão em relação à tensão suportada pelo material antes de se romper. Tanto a profundidade como raio da extremidade do entalhe têm um efeito significativo sobre a resistência ao impacto e transforma o estado de tensões uniaxial ou biaxial em triaxial.

O comportamento de plásticos é fortemente dependente da temperatura de uso ou de ensaio. Em temperaturas extremamente baixas, a resistência ao impacto é reduzida drasticamente. Esta redução torna-se mais evidente em temperaturas inferiores a temperatura de transição vítrea (T_g). Por outro lado, em temperaturas acima de T_g a resistência ao impacto dos plásticos apresenta um aumento significativo, devido ao efeito dissipativo provocado pela mobilidade molecular dos polímeros. Na maioria dos casos, os componentes plásticos são projetados para serem utilizados na temperatura ambiente. Entretanto, muitas vezes, mesmo em condições consideradas ambientes, a temperatura pode variar amplamente. Em condições de aplicação “*outdoor*”, ou seja, sob ações de intempéries, a temperatura pode sofrer grandes variações. Estas condições afetam o comportamento dos materiais poliméricos, pois alguns

destes polímeros tem seu comportamento sob impacto bastante dependente da temperatura como pode ser observado na figura 3.3. Nota-se que alguns plásticos apresentam mudanças de comportamento de fratura dúctil para frágil numa faixa estreita de temperatura. Portanto, existe uma temperatura média nesta faixa que representa a transição de comportamento frágil para dúctil. Para outros plásticos esta transição é mais gradual não sendo possível atribuir a estes plásticos uma única temperatura de transição [27].

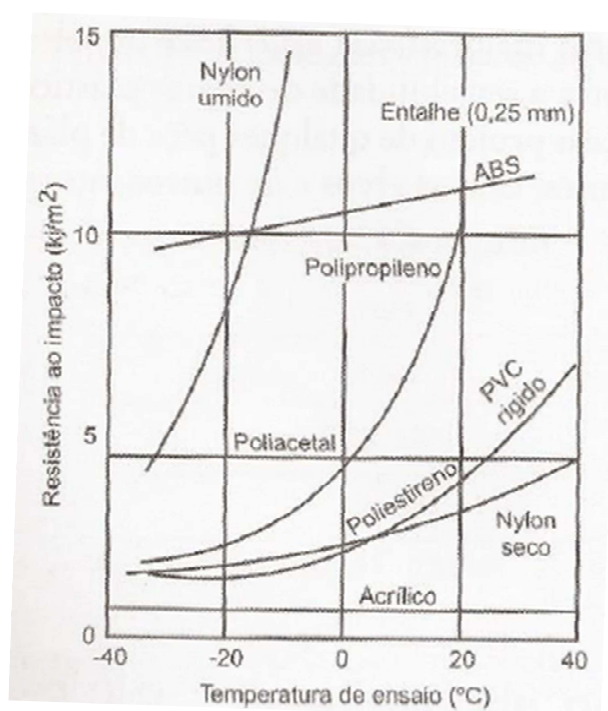


Figura 3.3: Influência da temperatura na resistência ao impacto de diversos plásticos [27]

Canevarolo [27] também relata que a maneira como as moléculas se orientam numa peça de plástico durante sua fabricação influencia de maneira direta o comportamento mecânico do material polimérico. Assim, a orientação molecular introduzida durante o processo de estiramento de um filme ou de uma fibra polimérica proporciona um aumento da tenacidade na direção da orientação molecular, se comparada com sistema mais isotrópicos. Entretanto, a anisotropia gerada pela orientação preferencial de moléculas pode prejudicar a resistência ao impacto de peças moldadas, pois as tensões aplicadas na peça durante a sollicitação sob impacto são geralmente multiaxiais. A resistência ao impacto seria maior na direção da orientação, proporcionando comportamento desigual em diferentes direções. Este

desequilíbrio de resistência numa peça proporciona resistência global inferior a peças moldadas de maneira isotrópica.

As condições de processamento do plástico a ser transformado em uma peça ou corpo de prova afetam o comportamento do material sob impacto. Condições inadequadas de processamento podem proporcionar uma perda de tenacidade sob impacto. Temperaturas elevadas de processamento podem causar degradação térmica, que por sua vez, diminui a resistência ao impacto do plástico moldado. Além disso, condições inadequadas de processamento podem provocar a formação de linhas de solda que geram concentração localizada de tensões, reduzindo a resistência ao impacto. Corpos de prova moldados por compressão apresentam resistência ao impacto inferior aos corpos de prova moldados por injeção [27].

Canevarolo [27] indica que aumentando-se a cristalinidade dos polímeros, diminui-se a resistência ao impacto e aumenta-se a possibilidade de ocorrência de fratura frágil. Uma redução na massa molar média do plástico também proporciona redução na resistência ao impacto.

O objetivo dos ensaios de impacto *Izod ou Charpy* é de medir a susceptibilidade relativa de um corpo de prova padrão à solicitação ao impacto através de uma máquina de ensaio pendular usando um martelo. Os resultados são expressos em termos de energia consumida pelo pêndulo durante a ruptura do corpo de prova. A energia requerida para quebrar um corpo de prova é, na realidade, a soma de energias necessárias para deformá-lo, iniciar seu processo de fratura e propagá-lo ao longo de sua seção transversal do corpo de prova. Os resultados obtidos através dos ensaios são expressos em energia de ruptura por impacto dividida pela espessura do corpo de prova ou, preferencialmente, pela área de seção do corpo de prova na região do entalhe [27].

4 – METODOLOGIA

4.1 – Materiais

Os materiais utilizados nesta dissertação foram os polímeros: polietileno de alta densidade (PEAD), fabricado pela Sabia, referência M80064, o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM), fornecido pela Polialden Petroquímica (Braskem), referência UTEC3440, o copolímero de etileno-acetato de vinila, fabricado pela Quattor, referência VE1220, polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), fabricado pela Sabia, referência M500026 e o polietileno de baixa densidade (PEBD), fabricado pela Marpol, referência LDM726. As propriedades físicas, mecânicas e térmicas informadas nas fichas técnicas dos fabricantes são apresentadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Propriedades dos polímeros fornecidas pelos fabricantes

PROPRIEDADES	PEAD	EVA	PEUAPM	PEBD	PEBDL	Unidade
Físicas						
Massa Molar			3.5000.000			g/mol
Índice de fluidez (190 C/2,16 kg)	8,0	2,0		26	50	g/10 min
Densidade a 23 °C	964	932		919	926	kg/m ³
Teor de acetato de vinila		12				%
Mecânicas						
Módulo elástico	950			234	240	MPa
Tensão de escoamento	26	4		14	10	MPa
Tensão de ruptura	18	13		7	8	MPa
Alongamento na ruptura	> 800	858		120	>350	%
Dureza D	62	44		42	50	
Resistência ao impacto Izod	75				500	j/m
Térmicas						
Temperatura de fusão		95				°C
Temperatura de amolecimento Vicat	125	70		86	88	°C
Temperatura de transição vítrea	< -75				< -75	°C

4.2 – Equipamentos

Todos os equipamentos citados nesta dissertação estão localizados nos Laboratórios de Engenharia de Polímeros e Compósitos (LEPCom) e no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG.

4.3- Preparação das blendas

As blendas foram preparadas seguindo dois processos de fusão: primeiro foi utilizado o processo de extrusão para a homogeneização dos materiais, seguido pelo processo de moldagem por injeção para obtenção dos corpos de prova no formato desejado. A tabela 4.2 apresenta as formulações e o código das blendas preparadas.

Tabela 4.2: Formulações (% massa) e códigos das amostras

Código	%PEAD	%PEBD	%PEBLD	%EVA	%PEUAPM
100PEAD	100	0	0	0	0
30PEBD	70	30	0	0	0
30PEBDL	70	0	30	0	0
10EVA	90	0	0	10	0
20EVA	80	0	0	20	0
30EVA	70	0	0	30	0
40EVA	60	0	0	40	0
50EVA	50	0	0	50	0
5UA	95	0	0	0	5
10UA	90	0	0	0	10
15UA	85	0	0	0	15

As etapas gerais do trabalho desenvolvido são mostradas na figura 4.1.

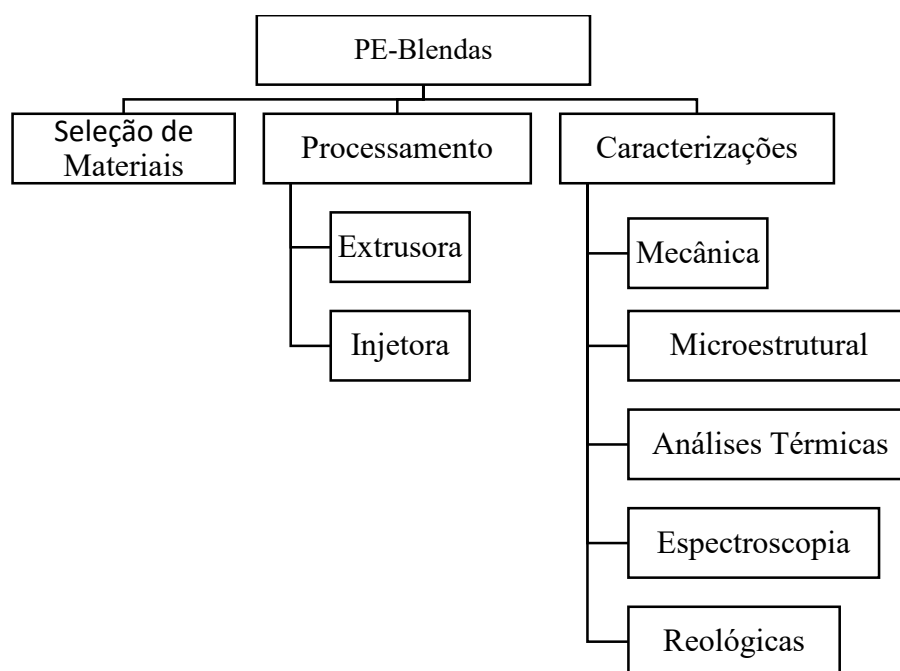


Figura 4.1: Fluxograma das etapas do trabalho

4.3.1- Processo de extrusão

Os materiais foram adquiridos na forma de grânulos para os polímeros PEAD, PEBD, PEBDL e EVA e na forma de pó para PEUAPM. Os componentes foram pesados e homogeneizados, de acordo com as formulações propostas, e carregados no funil de alimentação da extrusora para a preparação das misturas fundidas e homogeneizadas.

A extrusora utilizada foi do tipo monorosca, modelo LAB 25-30, da marca AX-PLÁSTICOS, com diâmetro de parafuso de 25mm e relação L/D de 30. A temperatura de processamento foi ajustada de forma a se obter amostras com uma viscosidade adequada para recolhimento e posterior peletização. Os parâmetros utilizados no processo de extrusão foram: temperaturas das zonas de alimentação, intermediária e saída na faixa de 180 a 210°C e rotação da rosca na faixa de 20 a 30RPM.

4.3.2 - Moldagem por injeção

As amostras extrudadas e peletizadas foram submetidas a moldagem por injeção no equipamento JETMASTER, modelo JN35E (35t). As temperaturas das zonas de alimentação, transição e homogeneização foram ajustadas entre 160 a 190°C e a alimentação preenchida com 250 a 500g de amostra, sendo mantido um colchão (excesso) de 1,8mm e pressão de injeção de 140bar. Para produção dos corpos de prova, foi empregado molde metálico, cujas dimensões seguem a recomendação da norma ASTM D638 [28]. A figura 4.3 representa uma ilustração dos corpos de prova gerados com as dimensões aproximadas: 20 mm de largura “ L_0 ” e 12 mm de “ L_1 ”, 162 mm de comprimento e 2,7 mm de espessura. Os corpos de prova foram utilizados para a realização de ensaios mecânicos de tração e também gerou material para os ensaios de impacto, térmicos, microestruturais e reológicos.

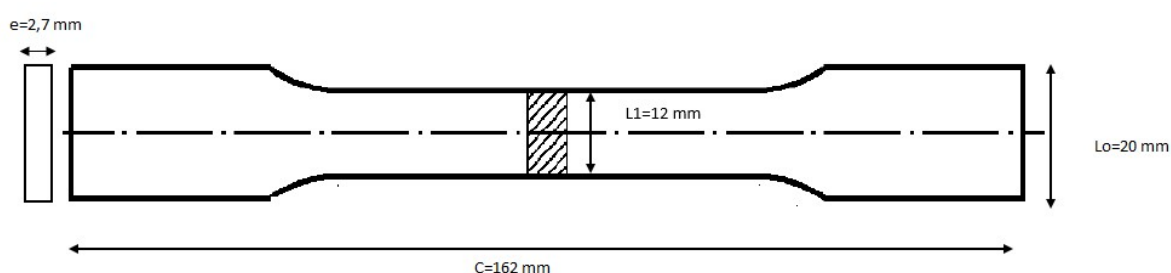


Figura 4.2: Ilustração do corpo de prova obtido da moldagem por injeção.

4.4 - Ensaios de Tração

O equipamento utilizado para os ensaios de tração foi a máquina universal de ensaios EMIC - modelo DL 3000, com capacidade nominal de 30 kN de força. Nos ensaios realizados foi selecionada uma célula de carga de capacidade 2 kN. Os ensaios de tração uniaxial foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D638 [28], a uma velocidade constante de 70mm/min, em temperatura ambiente. Os testes foram realizados com e sem extensômetro, que é um transdutor capaz de medir a deformação dos corpos de prova com maior sensibilidade.

4.5 – Ensaio de impacto

Os ensaios de resistência ao impacto Izod foram realizados no sistema de pêndulo de impacto, equipamento fabricado pela INSTRON - modelo CEAST 9050. Os corpos de prova foram obtidos a partir do corte dos corpos de prova dos ensaios tração, tendo como referência a norma ASTM D256 [29]. Foram realizados entalhes nos corpos de prova com profundidade de 2,5 mm, utilizando um entalhador manual. As dimensões aproximadas dos corpos de prova foram: 12 mm de largura “Lo”, 9,5 mm de largura útil “L1”, comprimento de 64 mm e espessura de 2,7 mm, conforme ilustrado na figura 4.6.

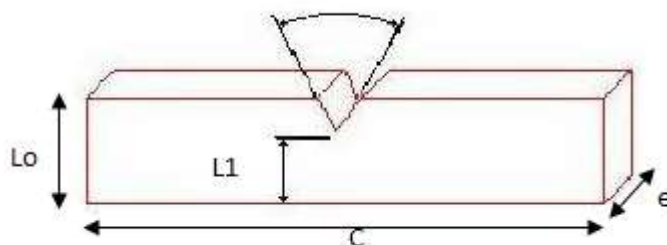


Figura 4.3: Ilustração do corpo de prova dos ensaios de impacto

Os ensaios foram realizados a -46°C , temperatura ambiente e 66°C . Para os ensaios realizados na temperatura de -46°C , as amostras foram imersas previamente em nitrogênio líquido, fixadas no suporte da máquina, e a evolução da temperatura foi monitorada através de um pirômetro óptico. Quando a temperatura do corpo de prova atingia o valor desejado, o pêndulo era imediatamente liberado. O mesmo procedimento foi adotado para os ensaios na temperatura de 66°C , porém, neste caso, os corpos de prova foram previamente aquecidos em estufa em torno de 75°C .

4.6- Caracterização microestrutural

As imagens microestruturais das amostras foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo JSM 6360LV, marca JEOL, imagem do tipo SEI (imagem de elétrons secundários), com ampliações de 500, 1000, 2000, 3000, 5000 e 10000 vezes. As amostras foram previamente fraturadas em nitrogênio líquido e receberam recobrimento

condutor de ouro. A análise microestrutural foi realizada nas amostras após os processos de extrusão e injeção.

4.7 - Caracterizações térmica

A caracterização térmica das amostras foi realizada através das técnicas de termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico mecânica (DMA).

A termogravimetria foi conduzida via analisador termogravimétrico da marca SEIKO, modelo EXSTAR 7200, a fim de verificar estabilidade térmica dos materiais. Os ensaios foram realizados em amostras com cerca de 7mg, em cadinho de platina com atmosfera inerte de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 20°C/min e vazão de 30ml/min. A temperatura inicial foi de 20°C e temperatura final de 700°C.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para a investigação da temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), variação de entalpia de fusão (ΔH_f), variação de entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade dos materiais (X_c). O equipamento utilizado foi da marca SEIKO, modelo EXSTAR 7020. O aquecimento foi conduzido em atmosfera inerte, com nitrogênio a uma vazão de 30ml/min. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min. Utilizou-se rampas de aquecimento e resfriamento, sendo o primeiro aquecimento de -45°C até 160°C, seguida de resfriamento de 160°C até -45°C e novamente aquecimento de -45°C até 160°C. Foram feitas duas corridas de aquecimento, sendo a primeira para apagar a história térmica das amostras. Utilizou-se cadinho de alumínio nos ensaios e a quantidade de amostra utilizada foi de cerca de 7mg.

Para o cálculo do percentual de cristalinidade, utilizou-se a equação 4.1. Onde o grau de cristalinidade (X_c) é dado pela razão da entalpia de fusão (ΔH_f) da amostra pela entalpia de fusão do polietileno hipoteticamente 100% cristalino (ΔH_f^0). A entalpia de fusão considerada para o PE 100% cristalino foi de 290 J/g [12,22].

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (\text{Equação 4.1})$$

A técnica de análise de DMA forneceu informações a respeito do módulo armazenamento elástico (E'), do módulo de perda (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan\delta = E''/E'$), em função da temperatura e frequência. Foi utilizado o equipamento da marca SEIKO, modelo EXSTAR DMS 6100, em modo de tração. Os parâmetros dos ensaios foram: amplitude da força dinâmica de tração de 10mN, variação de temperatura de -110°C a 70°C (com frequência constante de 1Hz), variação de frequência de 0,01Hz a 200Hz para 3 níveis fixos de temperatura (-50 , 36 e 66°C). As amostras foram provenientes dos materiais já extrudados e injetados e produzidos filmes de cerca de 0,6mm de espessura em prensa térmica a 180°C , 3MPa de pressão durante 1 minuto, seguido de mais 1 min com 5MPa de pressão. Os corpos de prova utilizados para carregamento de tração apresentaram as seguintes dimensões aproximadas: 20x10x0,6mm.

A análise de DMA possibilita o entendimento do comportamento viscoelástico dos materiais através da aplicação forças bem controladas estáticas ou dinâmicas. Aplicou-se, nos ensaios realizados, uma força dinâmica a fim de se conhecer as transições de relaxações dos materiais e poder estudar o comportamento viscoelástico em diferentes condições de temperatura e frequência.

4.8 - Caracterização por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier –FTIR

Para análise de espectroscopia utilizou-se o Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier da marca NICOLET, modelo 6700. As amostras foram obtidas após processamento de extrusão e injeção. Os espectros foram obtidos com 32 scans, resolução de 4 cm^{-1} , números de ondas de 4000 a 600 cm^{-1} . A análise foi conduzida com o objetivo de verificar os grupos funcionais das macromoléculas. Com a incidência de radiação eletromagnética na matéria, é possível a obtenção de espectros vibracionais característicos de cada grupo funcional. Neste ensaio, a ênfase foi na investigação quanto a oxidação das amostras após os processamentos de fusão e a presença efetiva de grupos funcionais de etileno e acetato de vinila.

4.9 - Caracterização reológica

Os materiais previamente extrudados/injetados foram processados em um reômetro rotacional, dotado de câmara de mistura e duplo parafuso, equipamento da marca HAAKE POLYDRIVE, modelo da série 600, nas seguintes condições: massa da amostra de 50g, temperatura de 150°C, velocidade dos rotores de 30rpm e tempo de processamento de 5 minutos. O equipamento fornece dados de torque *versus* tempo e é um indicativo da viscosidade da mistura fundida.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Propriedades Mecânicas

Os corpos de prova obtidos do processamento de moldagem por injeção foram submetidos aos ensaios de tração e impacto e os resultados são apresentados a seguir.

5.1.1 – Resistência ao impacto Izod

A tabela 5.1 mostra os resultados obtidos dos ensaios de impacto, em 3 níveis de temperatura, simulando temperaturas ambientais extremas de serviço (*condição outdoor*).

Tabela 5.1: Resistência ao impacto das amostras em função da temperatura

Resistência ao impacto Izod (kJ/m ²)											
Temp.	100PEAD	30PEBD	30PEBDL	10EVA	20EVA	30EVA	40EVA	50EVA	5UA	10UA	15UA
66 °C	13,3±1,4	12,4±0,9	8,2±3,1	NR	NR	NR	NR	NR	15,0±2,2	18,2±2,3	43,1±4,1
21 °C	7,2±0,4	5,8±0,4	5,9±0,2	48,5±1,8	NR	NR	NR	NR	9,6±0,4	11,0±0,7	26,1±3,1
-46 °C	5,6±0,9	4,9±0,4	4,8±0,5	7,6±0,6	7,3±0,8	8,8±0,7	12,0±2,5	NR	6,8±1,2	8,0±0,7	20,7±7,3

Obs: NR “não rompeu”

A Figura 5.1 apresenta os resultados de resistência ao impacto das blendas investigadas, sendo a matriz o PEAD, em diferentes temperaturas de ensaio. Observa-se uma queda significativa da resistência de todas as amostras com a redução da temperatura dos ensaios. Constatou-se que a redução da temperatura inibe os mecanismos de tenacificação dos materiais estudados, tornando-os mais frágeis. Em temperaturas mais elevadas, verifica-se o efeito dissipativo provocado pela mobilidade das moléculas. Por exemplo, observou-se uma queda acentuada da resistência ao impacto de 57,8% e de 54,6% quando se reduziu a temperatura de 66°C para -46°C nas amostras 100PEAD e 5UA, respectivamente. Para estas mesmas amostras, uma redução na resistência ao impacto de 22,2% e 29,1% foi verificada quando se reduz a temperatura de 21°C para -46°C e uma drástica queda de 84,3% foi constatada para a amostra 10EVA. Ressalta-se os resultados da amostra 15UA que gerou um forte aumento da resistência ao impacto, com relação a amostra 100PEAD, de 224,0%, 262,5% e 269,6%, nas temperaturas 66, 21 e -46°C, respectivamente.

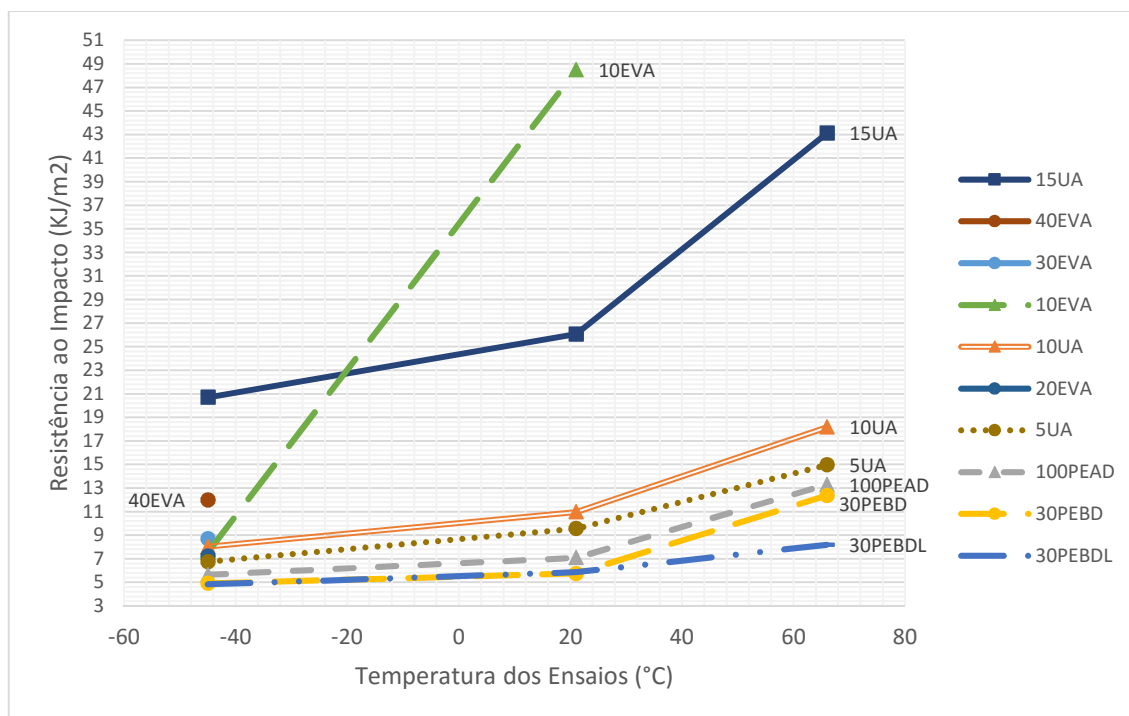


Figura 5.1: Resistência ao impacto das amostras em função da temperatura de ensaio

A figura 5.2 destaca os resultados da resistência ao impacto na temperatura de ensaio de 66°C. Observa-se que as blendas 30PEBD e 30PEBDL, apresentaram uma redução da tenacidade com relação ao PEAD puro. Ao contrário, a incorporação de PEUAPM ao PEAD resultou em incremento expressivo da resistência ao impacto, atingindo valores de 12,8%, 36,8% e 224,0% para as blendas 5UA, 10UA e 15UA, respectivamente. O aumento da resistência ao impacto das blendas com EVA foi extremamente alto, não sendo possível quantificá-lo, pois não houve rompimento dos corpos de prova.

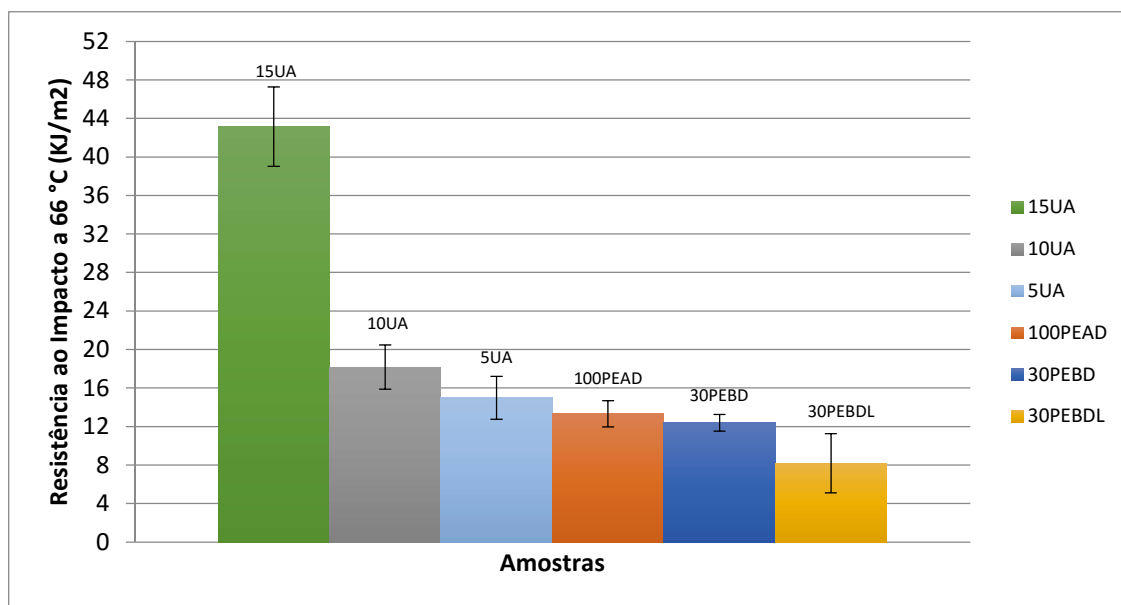


Figura 5.2: Resistência ao impacto das amostras na temperatura de ensaio de 66°C.

Os ensaios de resistência ao impacto à temperatura ambiente, que se situou na faixa de 21°C a 25°C, é apresentado na figura 5.3. Assim como ocorrido a 66 °C, as blendas 30PEBD e 30PEBDL também exibiram uma redução da tenacidade com relação ao PEAD puro, sendo a maior queda para a blenda 30PEBDL, com 18,0% de redução. Pode-se observar nesta temperatura o forte efeito do aumento da resistência ao impacto com a adição de EVA, que resultou em um incremento 573,6% em relação ao PEAD puro, para a blenda 10EVA, sendo que para as demais blendas deste sistema, este efeito não foi quantificado, pois não houve rompimento dos corpos de prova. A incorporação de PEUAPM ao PEAD também resultou em expressivos aumentos da resistência ao impacto, com resultados de 33,3%, 52,8% e 262,5% para as blendas 5UA, 10UA e 15UA, respectivamente.

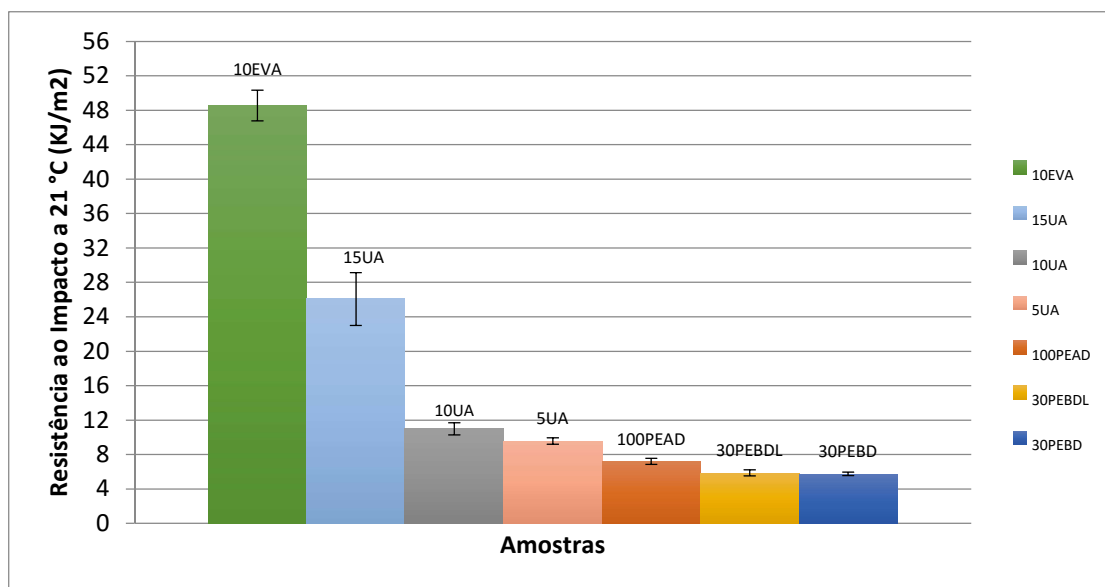


Figura 5.3: Resistência ao impacto das amostras na temperatura ambiente.

Os resultados da resistência ao impacto na temperatura de ensaio de $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$ são mostrados na figura 5.4. Nestes ensaios, os corpos de prova foram previamente imersos em nitrogênio líquido e o seu aquecimento foi monitorado por pirômetro óptico. Observa-se que todas as blendas com PEUAPM e EVA apresentaram resistência ao impacto superiores ao PEAD puro. Nota-se que o aumento das quantidades adicionadas desses polímeros nas blendas resultou em incrementos progressivos da tenacidade. Foi observada uma inversão somente na amostra referente a blenda 10EVA que apresentou resistência ao impacto 35,7% superior à da amostra 100PEAD, contra um aumento de 30,3% da amostra 20EVA. Os resultados de queda da tenacidade com adição de PEBD e PEBDL também foram observados nesta temperatura. Aumentos expressivos da resistência ao impacto, superiores a 50%, foram observados nas amostras 30EVA, 40EVA e 15UA, quando comparadas ao PEAD puro.

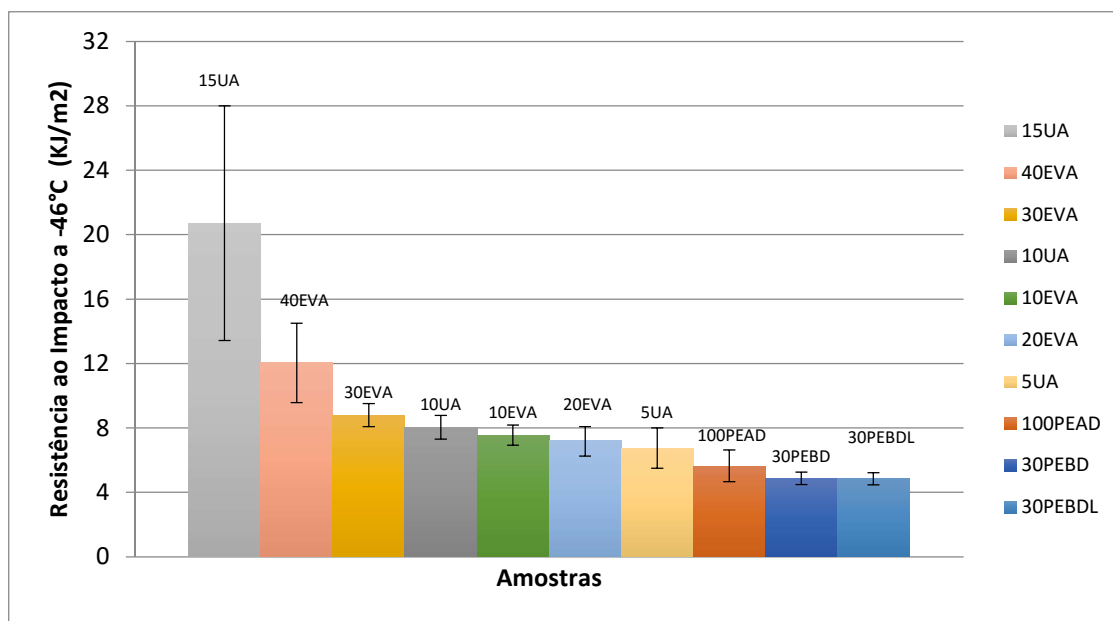


Figura 5.4: Resistência ao impacto das amostras na temperatura de ensaio de -46°C .

Os resultados apresentados indicam que o PEUAPM atuou como agente de tenacificação no domínio da matriz de PEAD, sem a necessidade de uso de um agente compatibilizante, indicando uma boa adesão interfacial entre os polímeros deste sistema. Este fato relaciona-se com o efeito positivo do incremento da massa molar, provocado pela incorporação do PEUAPM ao sistema, sob a resistência ao impacto. Presume-se que as cadeias moleculares extremamente longas do PEUAPM, decorrente de sua elevada massa molar, geram emaranhamentos que podem atuar restringindo a nucleação e propagação de trincas. Assim como a possibilidade de presença de nós nestas cadeias que potencializam a dificuldade de mobilidade molecular, resultados similares são reportados em estudos anteriores [22,23,24].

Nas blendas PEAD/EVA, observa-se que a medida que a concentração de EVA aumenta, ocorre um incremento na tenacidade das amostras, fato observado na temperatura de -46°C , evidenciando o efeito tenacificador do EVA. Tal efeito pode ser associado à estrutura química do EVA, com arranjo molecular característico, sendo o grande diferencial o grupo lateral de acetato de vinila. Particularidade que confere a este polímero um comportamento diferenciado, tipo elastomérico, resultado coerente com estudos precedentes [12,14,20,25]. Somado a este efeito, houve redução da cristalinidade das blendas (aumento da fase amorfa), fato confirmado nas análises de DSC, que gerou maior capacidade de absorção de energia, favorecendo o ganho de tenacidade.

A figura 5.5 apresenta uma comparação da resistência ao impacto das blendas com o PEAD puro. As curvas das blendas com PEUAPM evidenciam a capacidade deste polímero de atuar como agente de tenacificação, em virtude de suas propriedades intrínsecas e o alto grau de interação entre as fases. Da mesma maneira, todas as concentrações testadas de EVA foram efetivas no aumento da resistência ao impacto. O comportamento elastomérico do EVA, sua parcial miscibilidade com o PEAD e redução do grau de cristalinidade foram os principais fatores para produzir os resultados observados.

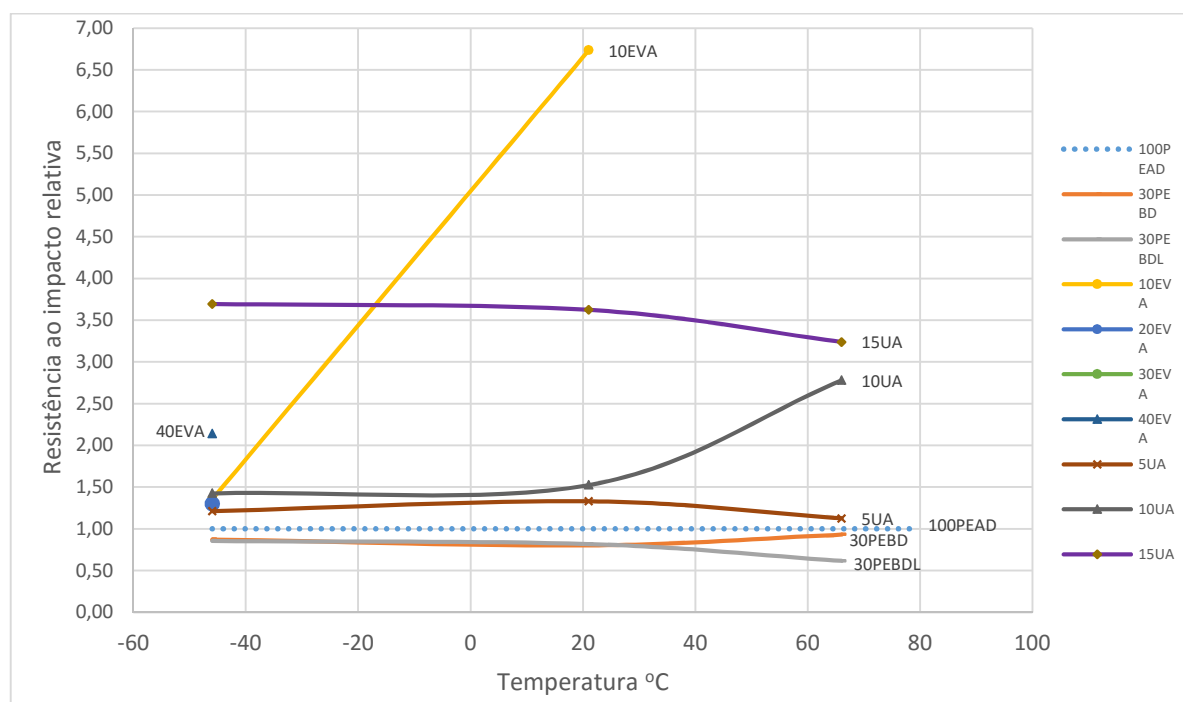


Figura 5.5: Resistência ao impacto relativa das blendas com PEAD com relação a resistência ao impacto do PEAD puro em 3 níveis de temperatura ensaiados.

As blendas do PEAD com polímeros de alta fluidez, como o PEBD com índice de fluidez de 26 g/10 min e o PEBDL com 50 g/10 mim (vide tabela 4.1), geraram materiais com resistência ao impacto inferiores ao polímero PEAD puro (8 g/10 min). A literatura apresenta resultados bastantes divergentes quanto a compatibilidade dessas blendas e sua influência nas mais diversas propriedades. Um grande número de variáveis tem notável impacto nos resultados, como massa molar média, distribuição da massa molar, ramificações das cadeias, cristalinidade, morfologia dos cristais, propriedades interfaciais, anisotropia, entre outras. Estes parâmetros podem gerar estruturas moleculares não homogêneas e consequente

deterioração de importantes propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e elétricas [15,16,17,18]. Face aos fracos desempenhos destas blendas nos ensaios de impacto, não foi dada ênfase a este sistema nos demais estudos na sequência, exceto resistência à tração.

5.1.2 - Resistência à tração

Na tabela 5.2 são apresentados os resultados obtidos dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente para as amostras produzidas.

Tabela 5.2: Propriedades mecânicas dos ensaios de resistência à tração das amostras

Amostras	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
100PEAD	23,5±1,58	191,6±36,4	1192± 266
30PEBD	18,0±1,23	178,3±26,4	910±326
30PEBDL	19,9±0,53	166,1±15,2	1015±317
10EVA	19,5±2,09	244,0±52,6	1009±176
20EVA	17,9±0,16	225,6±17,8	690±111
30EVA	17,3±1,61	232,1±37,9	816±415
40EVA	13,8±0,40	404,6±87,2	783±377
50EVA	12,5±0,97	850,3±76,9	314±69
5UA	22,1±1,98	188,5±17,2	1450±279
10UA	23,0±0,55	184,7±76,04	1100±331
15UA	24,6±0,84	144,5±56,5	1212±183

A figura 5.6, apresenta algumas curvas dos ensaios de tração das blendas do PEAD com a PEBD e PEBDL. Observa-se que as adições de PEBL e PEBDL provocaram uma redução da resistência a tração com relação a amostra referência com 100% PEAD. As blendas 30PEBD e 30PEBDL apresentaram queda nas propriedades estudadas, relativas a tensão máxima, módulo de elasticidade e deformação na ruptura.

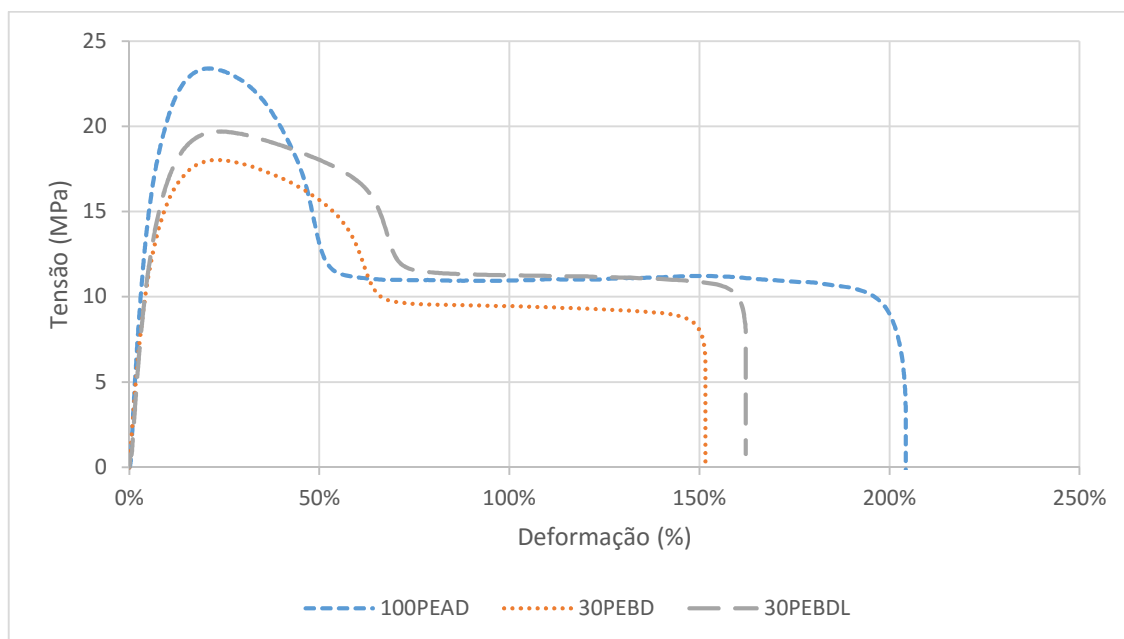


Figura 5.6: Curvas de ensaios de tração das amostras 100PEAD/30PEBL/30PEBDL

Algumas curvas selecionadas obtidas dos ensaios de tração das blendas do PEAD com EVA são mostradas na figura 5.7, em 5 diferentes concentrações de EVA. Observa-se que a adição de EVA provocou uma redução da resistência à tração das blendas. Verifica-se uma queda progressiva da tensão máxima com o aumento da concentração de EVA, atingindo uma queda acentuada de 46,8% para a amostra 50EVA e a menor queda na amostra de 10EVA com 17,0%. Em todas as amostras observou-se aumento da ductilidade com a incorporação de EVA à matriz de PEAD, com incremento da deformação à ruptura variando de 17,7% a 343,8%. Em contrapartida, ocorreu queda do módulo de elasticidade de 15,3%, 42,1%, 31,5%, 34,3% e 73,6% para as blendas 10EVA, 20EVA, 30EVA, 40EVA e 50EVA, respectivamente. Ressalta-se que as menores alterações foram observadas na amostra 10EVA, com relação a amostra 100PEAD, com aumento da deformação à ruptura de 27,3%, queda no módulo de elasticidade de 15,3% e queda na tensão máxima de 17,0%.

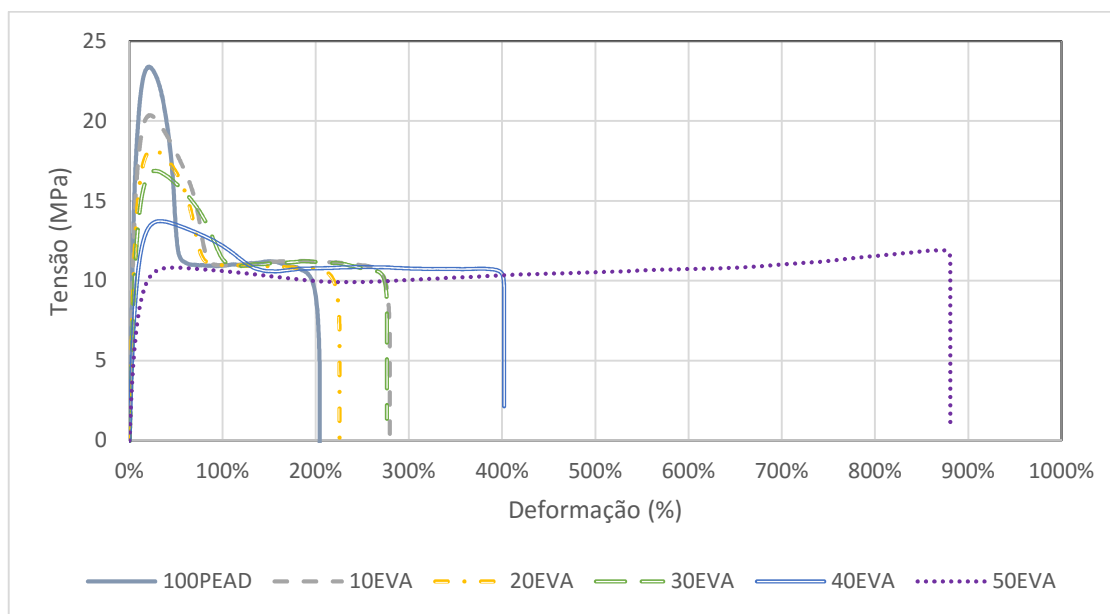


Figura 5.7: Curvas de ensaios de tração das amostras 100PEAD e blends com EVA

A natureza do PEAD, com arranjo estrutural altamente cristalino ($X_c = 76\%$, vide Tabela 5.4), parâmetro de alto impacto sobre as propriedades a tração, que correlacionou-se diretamente com a tensão máxima e com o módulo de elasticidade, fato também reportado por Diop et al. [22]. As blends com EVA, de menor grau de cristalização e comportamento elastomérico apresentaram reflexos diretos sobre estas 2 propriedades. A figura 5.8 exibe a curva de resistência a tração em função da concentração de EVA, com queda progressiva da tensão máxima em função do % EVA. Observa-se uma forte correlação linear entre estas variáveis, o que favorece a previsibilidade do comportamento desta propriedade na faixa de concentrações estudada. A figura 5.9 indica este mesmo comportamento de queda do módulo de elasticidade em função da concentração de EVA, porém estes resultados foram relativamente prejudicados em função dos elevados erros experimentais para medição desta grandeza. Fica evidente que as mudanças nas propriedades mecânicas mencionadas são claramente dependentes da concentração de EVA. Constatou-se que a adição de EVA permite o controle de propriedades mecânicas de material rígido para material elastomérico. Os resultados comentados acima podem significar que a incorporação de EVA ao PEAD, embora capaz de melhorar a resistência ao impacto em temperaturas ambientes extremas, podem mudar significativamente as propriedades à tração, e assim restringir a alteração do PEAD para blenda PEAD/EVA em diversas aplicações.

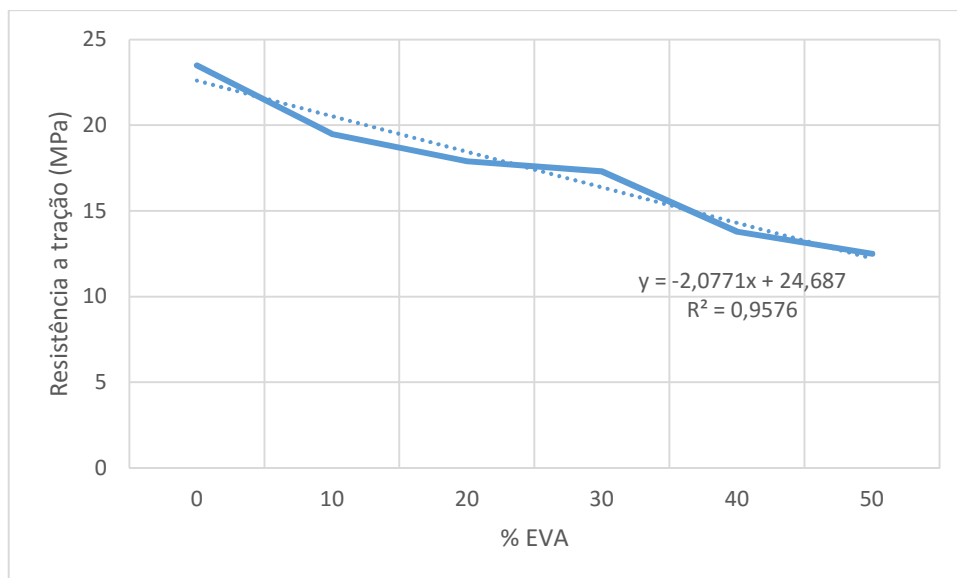


Figura 5.8: Resistência a tração em função da concentração de EVA

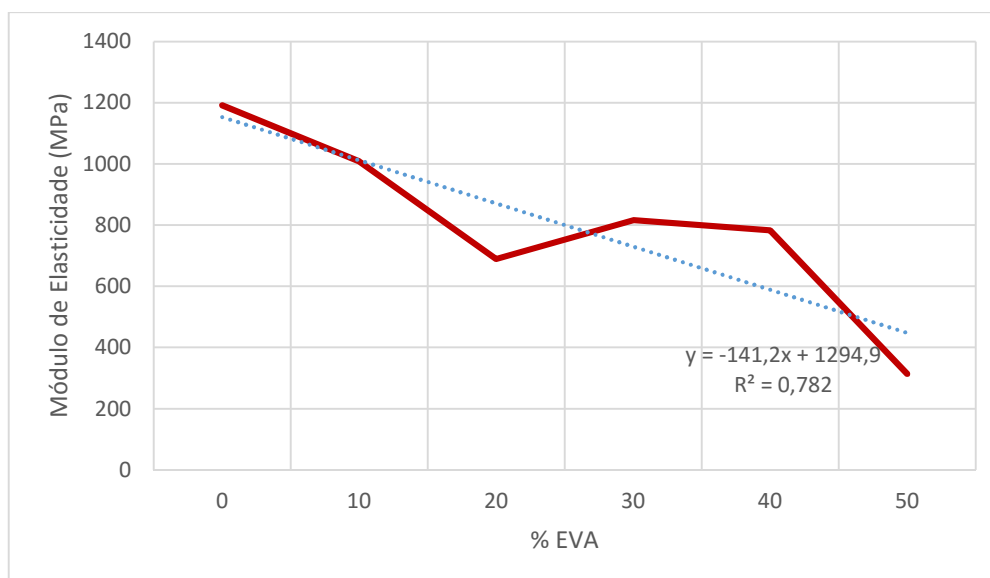


Figura 5.9: Módulo de elasticidade em função da concentração de EVA

A figura 5.10 mostra as curvas dos ensaios de tração das blendas do PEAD com a PEUAPM em 3 concentrações diferentes. A amostra 15UA apresentou tensão máxima superior em 4,6% se comparado a amostra 100PEAD, sendo que nas amostras 5UA e 10UA houve redução de 6,0% e 2,1% respectivamente. Em todas as amostras observou-se queda da ductilidade com a incorporação de PEUAPM à matriz de PEAD, com redução mais

expressiva de 24,5% da deformação à ruptura da amostra 15UA. As medições do módulo de elasticidade apresentaram elevados erros experimentais e quando se aplica análise de variância (anova) para comparação das médias, ao nível de significância de 95%, conclui-se que as médias dos módulos referentes às amostras 100PEAD, 5UA, 10UA e 15UA, não diferem estatisticamente. Aplicando esta mesma análise para a tensão máxima, também se concluiu que as médias não diferem estatisticamente.

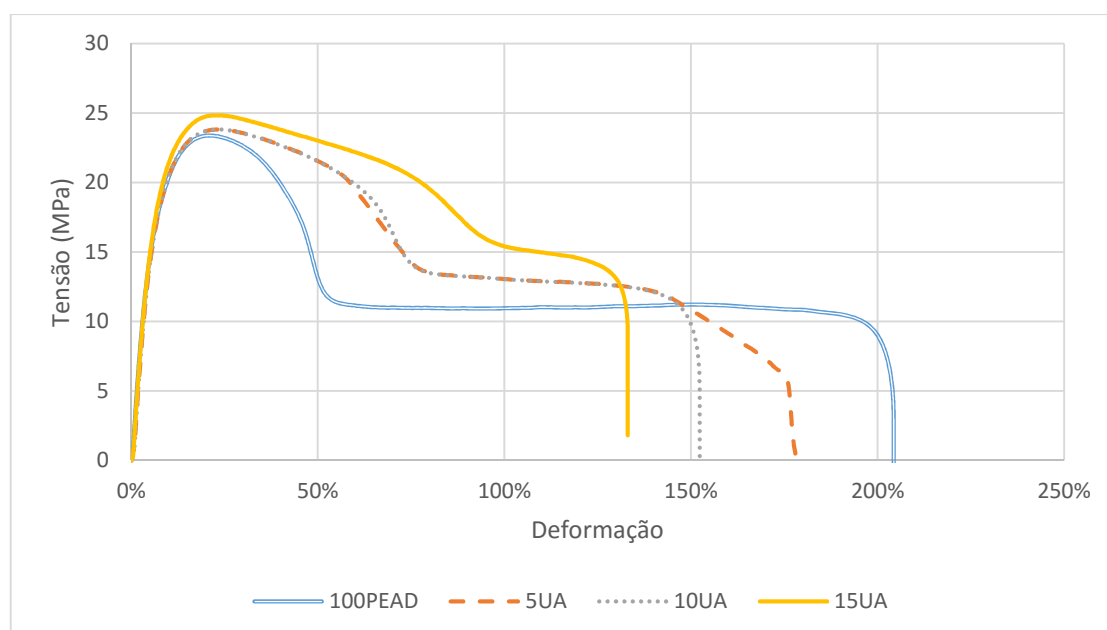


Figura 5.10: Curvas de ensaios de tração das amostras 100PEAD e blendas com PEUAPM

As blendas com PEUAPM, no geral, apresentaram módulo de elasticidade e resistência à tração similares ao PEAD puro. Pode-se inferir que a queda pouco expressiva da cristalinidade deste sistema (Tabela 5.4) e a efetividade da dispersão das partículas de PEUAPM na matriz de PEAD não comprometeram o desempenho do sistema. Verifica-se que estas propriedades apresentaram baixa sensibilidade ao aumento da massa molar, decorrente da incorporação de PEUAPM, conforme também reportado por Diop [22] em seu trabalho. Portanto, os resultados indicam que a troca do PEAD por blendas PEAD/PEUAPM (nas composições estudadas) não provocaram mudanças significativas nas propriedades à tração na temperatura ambiente, ao passo que favorecem a resistência ao impacto em temperaturas ambientais extremas.

5.2 - Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Na figura 5.11 são apresentadas as micrografias das superfícies de fratura das amostras em estudo, referentes à amostra 100% PEAD e as blendas com EVA.

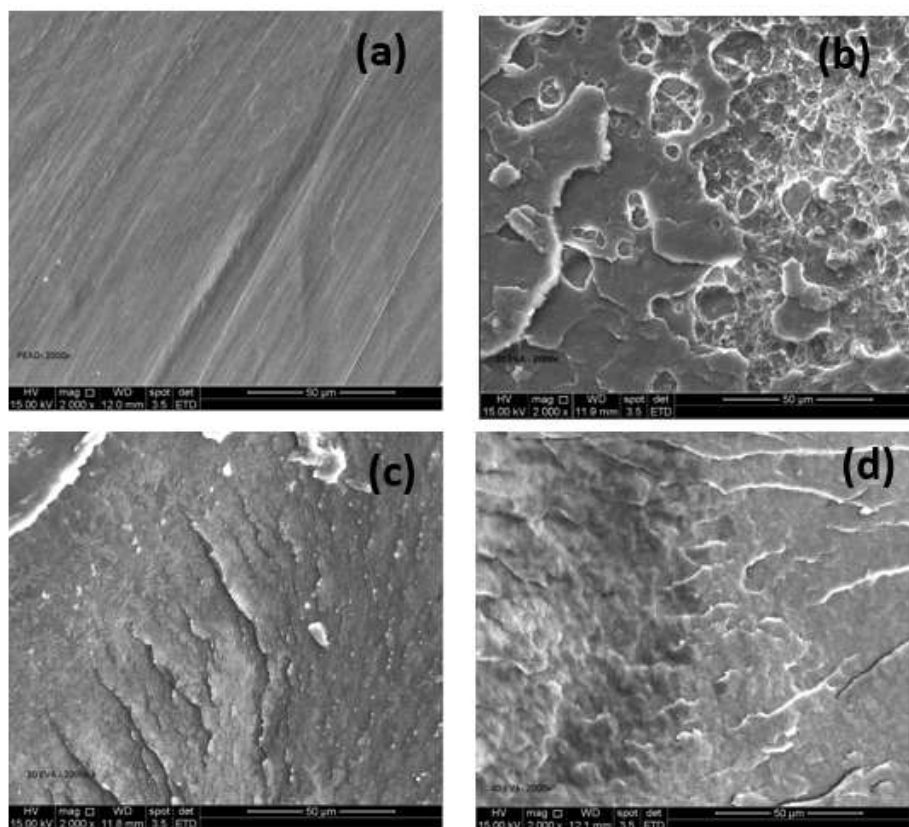


Figura 5.11: Micrografias das amostras: (a) 100PEAD, (b) 10EVA, (c) 30EVA e (d) 40EVA.

As imagens apresentadas na figura 5.11 foram ampliadas em 2 kx. Na figura 5.11(a), referente à amostra com 100% PEAD, observa-se uma morfologia contínua e homogênea, superfície lisa, típica de fratura frágil. Na figura 5.11(b), percebe-se que a adição de 10% EVA produziu um sistema aparentemente bifásico e imiscível, constituído de uma granulação grosseira e heterogênea. No entanto, com o aumento da concentração de EVA para 30 % referente a figura 5.11(c) e 40% de EVA mostrada figura 5.11(d), percebe-se uma morfologia mais fibrosa e contínua, não sendo possível distinguir e identificar as fases presentes, demonstrando neste caso interconectividade e compatibilidade.

A figura 5.12, com uma imagem ampliada em 10 kx, revela a presença de cristais na amostra com 30% de EVA, característica típica dos polímeros semicristalinos estudados.

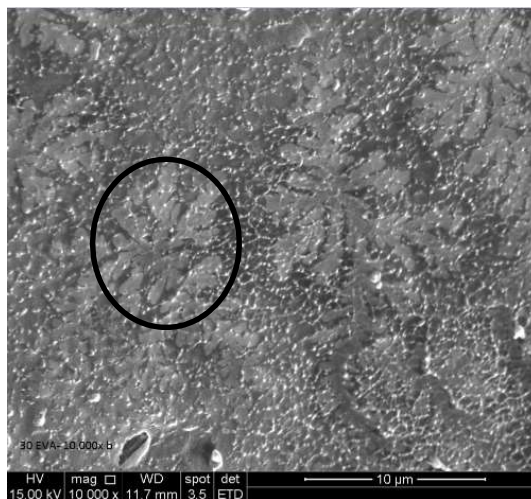


Figura 5.12: Micrografia da amostra 30EVA

As imagens selecionadas com aumento de 500 x das blendas com PEUAPM são reveladas na figura 5.13. A figura 5.13(a) é referente a amostra 5UA, observa-se uma superfície relativamente homogênea, que indica boa miscibilidade e efetiva dissolução das partículas de PEUPM no domínio da matriz de PEAD. Com o aumento da adição de PEUAPM (figura 5.13(b) relativa à amostra 10UA e figura 5.13(c) da amostra 15UA), verifica-se a presença de uma segunda fase dispersa na matriz de PEAD. A presença de aglomerados visíveis de PEUAPM é perceptível, e indica que o PEUAPM utilizado na forma de pó de baixa fluidez, não ficou totalmente disperso na matriz, possivelmente indicando uma fusão incompleta deste polímero.

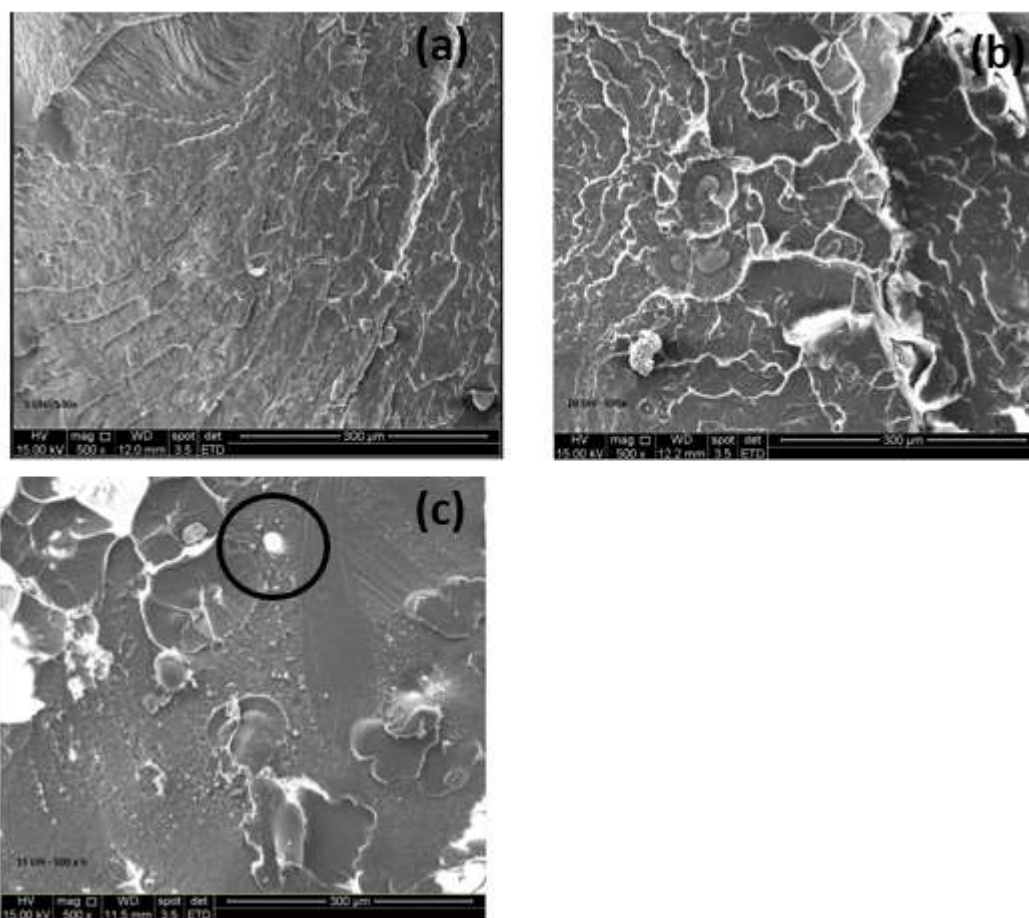


Figura 5.13: Micrografias das amostras: (a) 5UA, (b) 10UA e (c) 15UA

As micrografias da figura 5.13 também relevam superfície de fratura fibrosa e dúctil, aparentemente de menor intensidade que as amostras com EVA, porém bem divergente da figura 5.11(a) da amostra 100PEAD, de superfície lisa e frágil.

Segundo o mecanismo proposto por Boscolleto [30] (figura 5.14), as partículas de PEUAPM em forma de anéis são quebradas ao meio e não ao redor da interface. O autor reporta que as partículas resistem a propagação de trincas e são plasticamente deformadas e rasgam, gerando um eficiente mecanismo de absorção de energia de impacto.

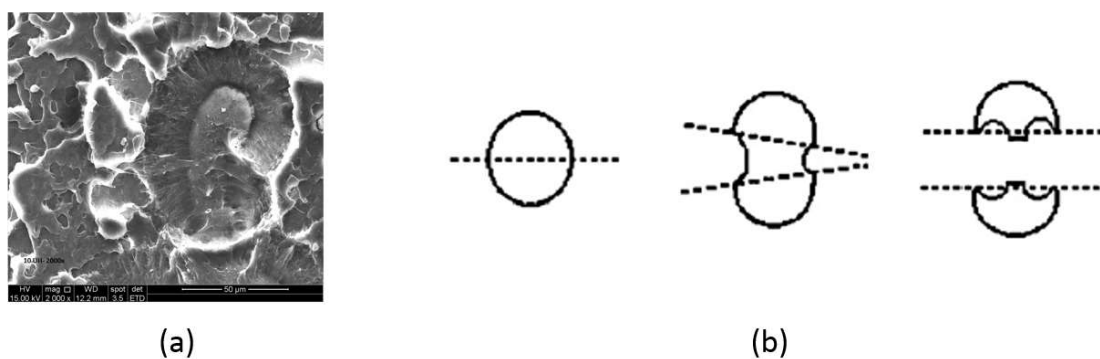


Figura 5.14: (a) detalhe da fratura de uma partícula de PEUAPM com aumento de 500 x e (b) mecanismo proposto por Boscolleto [30].

De forma geral, as imagens do MEV confirmam uma mudança do tipo de fratura com a incorporação de PEUAPM e EVA à matriz de PEAD, fato coerente com os resultados obtidos nos ensaios de impacto, que apresentaram aumento na resistência ao impacto das amostras destes sistemas, quando comparadas ao PEAD puro.

5.3 - Análise termogravimétrica - TGA

A tabela 5.3 apresenta os resultados das temperaturas iniciais e finais de degradação térmica e a massa residual das amostras estudadas. Verificou-se que a estabilidade térmica foi reduzida com a adição de um segundo polímero à matriz de PEAD.

Tabela 5.3: Temperatura inicial e final de degradação das amostras e perda de massa

Amostras	Temperatura inicial de degradação (°C)	Temperatura final de degradação (°C)	Massa Residual após 600 °C (%)
100PEAD	407	520	0,5
10EVA	374	517	1,9
20EVA	323	518	0,9
30EVA	326	517	0,5
40EVA	326	521	0,3
50EVA	326	518	0
5UA	372	520	0
10UA	344	513	0
15UA	385	516	0

A degradação do PEAD inicia-se na temperatura de 407 °C e é completada em 520 °C. Esse resultado está relacionado à estrutura química das olefinas e é característico do PEAD [15]. A figura 5.15 apresenta as curvas termogravimétricas para as blendas com EVA. Observa-se nessas blendas que a temperatura inicial de degradação térmica foi reduzida e houve um aumento no intervalo de decomposição. Este fato está relacionado a eliminação de ácido acético do EVA [13,31], e pode ser melhor evidenciado na amostra 50EVA (figura 5.16). A curva da derivada da massa apresentou 2 estágios claros de perda de massa, o primeiro na faixa de temperatura de 326 °C a 405 °C, processo também denominado desacetilação autocatalítica do acetato de vinila e um segundo na faixa de 405 °C a 518 °C, relacionado a cisão da cadeia principal residual de C-H.

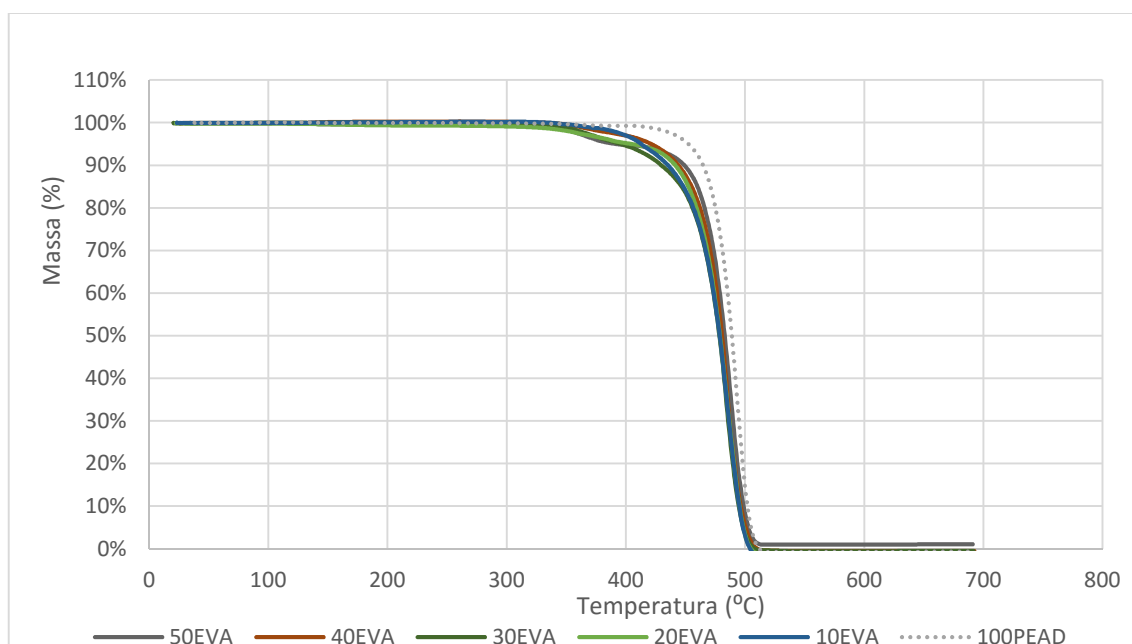


Figura 5.15: Curvas de análise termogravimétrica para as blendas com EVA.

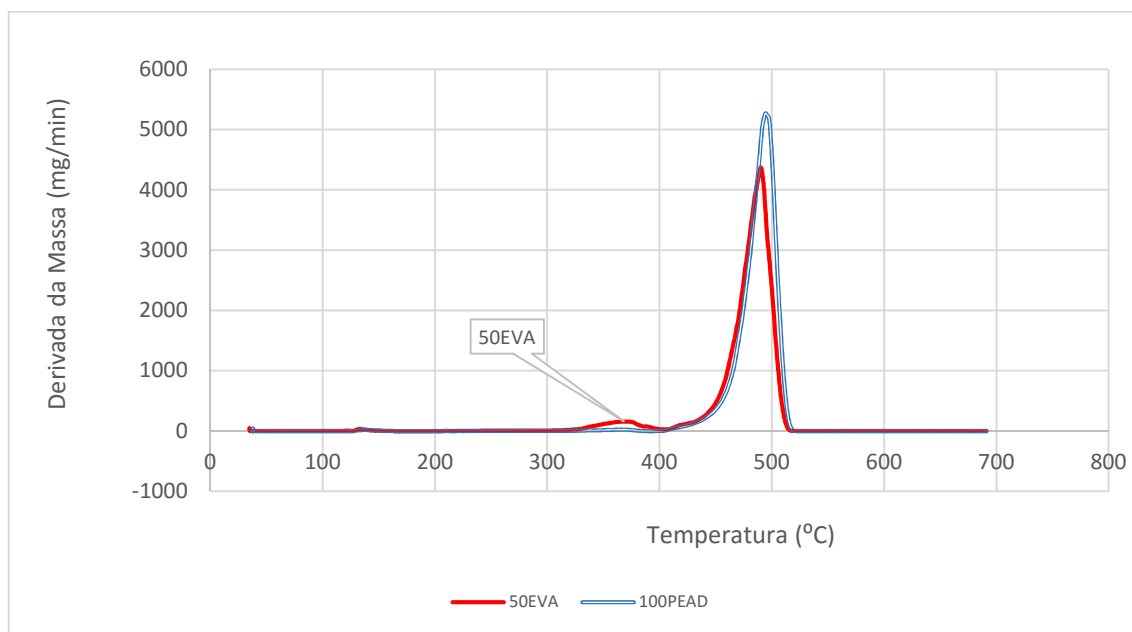


Figura 5.16: Curvas termogravimétricas da derivada da massa das amostras 50EVA e 100PEAD

As curvas termogravimétricas para as blendas com PEUAPM são mostradas na figura 5.17. Verifica-se que a adição de PEUAPM reduziu a temperatura de início de degradação térmica em 35, 63 e 22°C para as amostras 5UA, 10UA e 15UA, respectivamente. As curvas indicam que o processo de decomposição ocorre em um único evento, decorrente das características químicas idênticas dos 2 polímeros envolvidos, fato também reportado por Lucas et al. [32]. Pandey et al. [31] atribuíram a queda da estabilidade térmica com adição de PEUAPM na matriz de PEAD, ao fato do incremento da viscosidade do sistema. Durante os processos de extrusão e injeção, temperaturas mais altas de processamentos foram usadas para compensar o aumento da viscosidade e assim provocou uma degradação do PEAD. Shen et al. [33] relataram o uso de 0,5% de antioxidante na preparação de blendas com 7% de PEUAPM para eliminar este efeito deletério.

As alterações na estabilidade térmica das amostras 10EVA, 5UA e 15UA, com relação ao PEAD puro, podem ser consideradas pouco significativas, um fator de menor relevância na aplicação final objetivada, enquanto melhoraram de forma expressiva a resistência ao impacto em temperatura ambientais extremas.

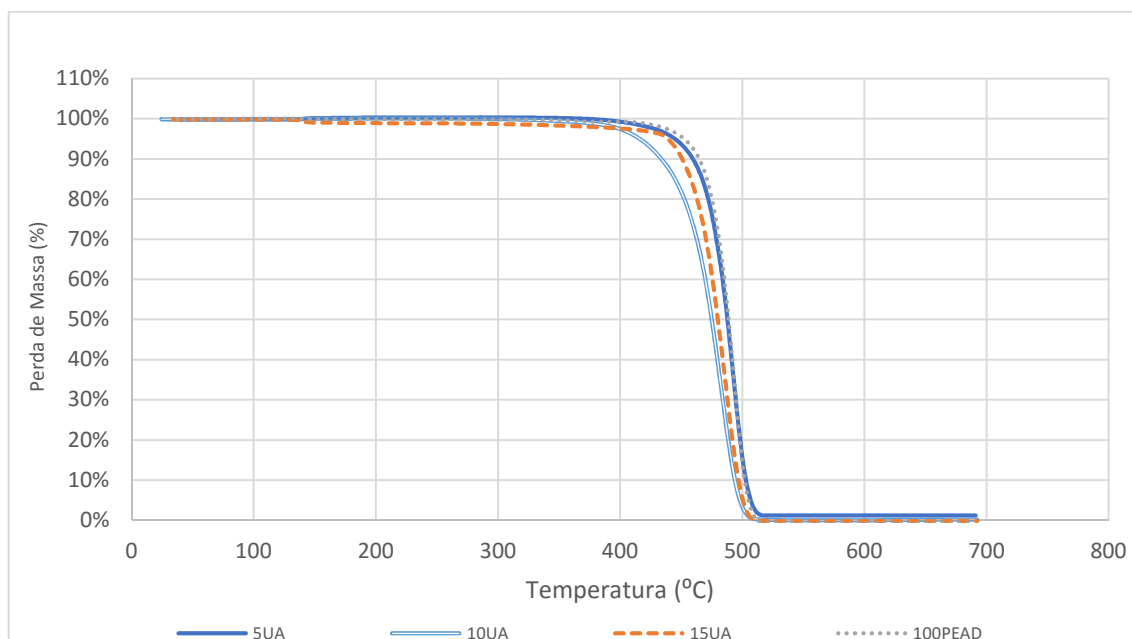


Figura 5.17: Curvas de análise termogravimétrica para as blendas com PEUAPM.

5.4 - Calorimetria exploratória diferencial – DSC

A figura 5.18 mostra as curvas do primeiro aquecimento das blendas com EVA. Nesse gráfico, curvas com maiores disformidades são reveladas, provavelmente decorrente do histórico térmico das amostras. A figura 5.19 mostra as curvas de DSC geradas do segundo aquecimento para as amostras das blendas com EVA. Pode-se observar que as amostras com concentrações acima de 20% de EVA exibem uma primeira T_m entre 81°C e 83°C, característica típica do EVA, e uma segunda na faixa de 131°C a 133°C, peculiar ao PEAD [8], sugerindo que os polímeros apresentam miscibilidade parcial, ou seja, a presença de duas fases na blenda.

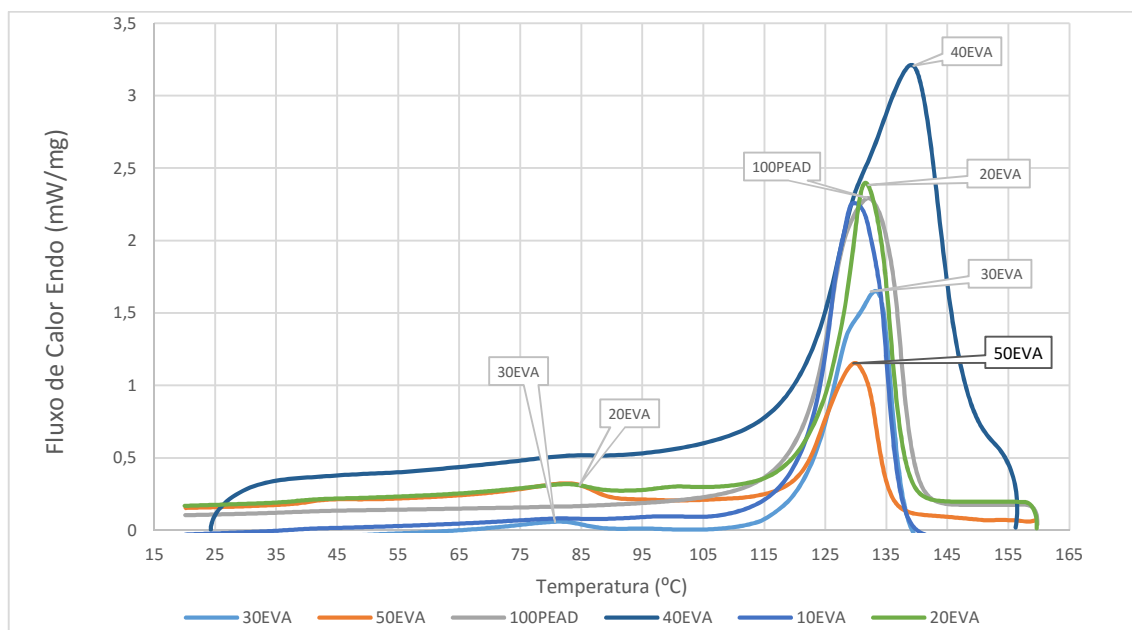


Figura 5.18: Curvas do DSC do 1º aquecimento das blendas com EVA

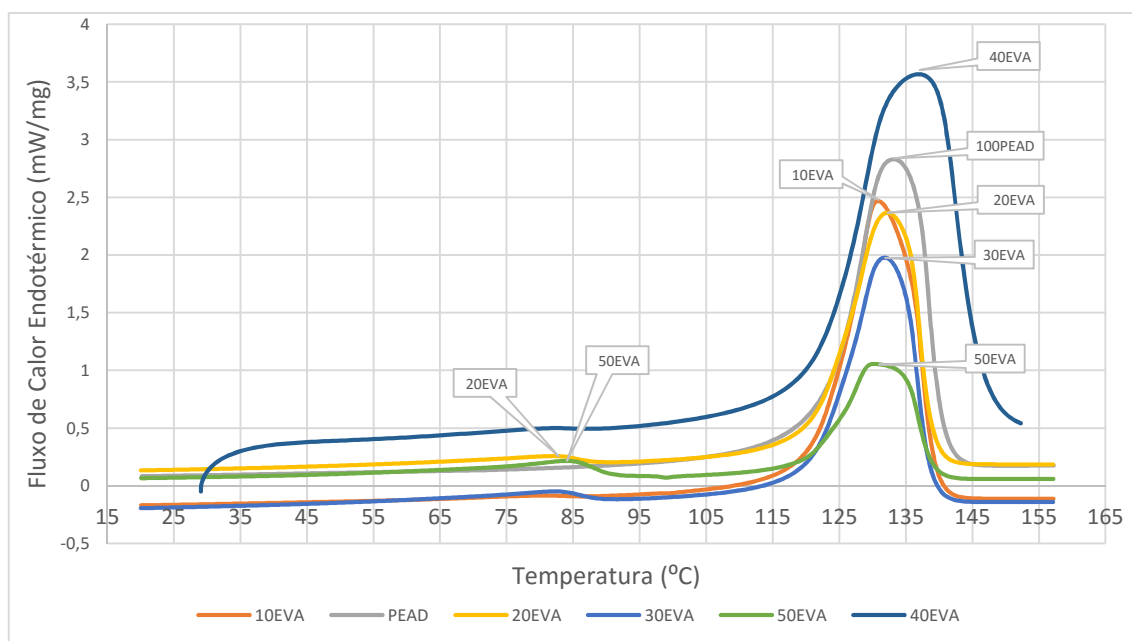


Figura 5.19: Curvas do DSC do 2º aquecimento das blendas com EVA

A Figura 5.20 mostra as curvas de DSC geradas do segundo aquecimento das amostras referente às blendas com PEUAPM. Observa-se que as amostras exibem somente uma T_m na faixa de temperatura de 131 a 134°C. A adição de PEUAPM reduziu levemente a temperatura de fusão do PEAD em 1,5 , 2 e 2,7°C para as amostras 5UA, 15UA e 10UA, respectivamente, fato que pode ser relacionado a formação de uma nova configuração,

inicialmente estendido para cadeias emaranhados, assim como a influência da redução da cristalinidade Boscolleto [30]. O autor também reportou a formação de cocrystalização (cristais imperfeitos e de menor dimensão) entre as duas fases do PE e mais rápida taxa de cristalização induzida pela presença de partículas de PEUAPM.

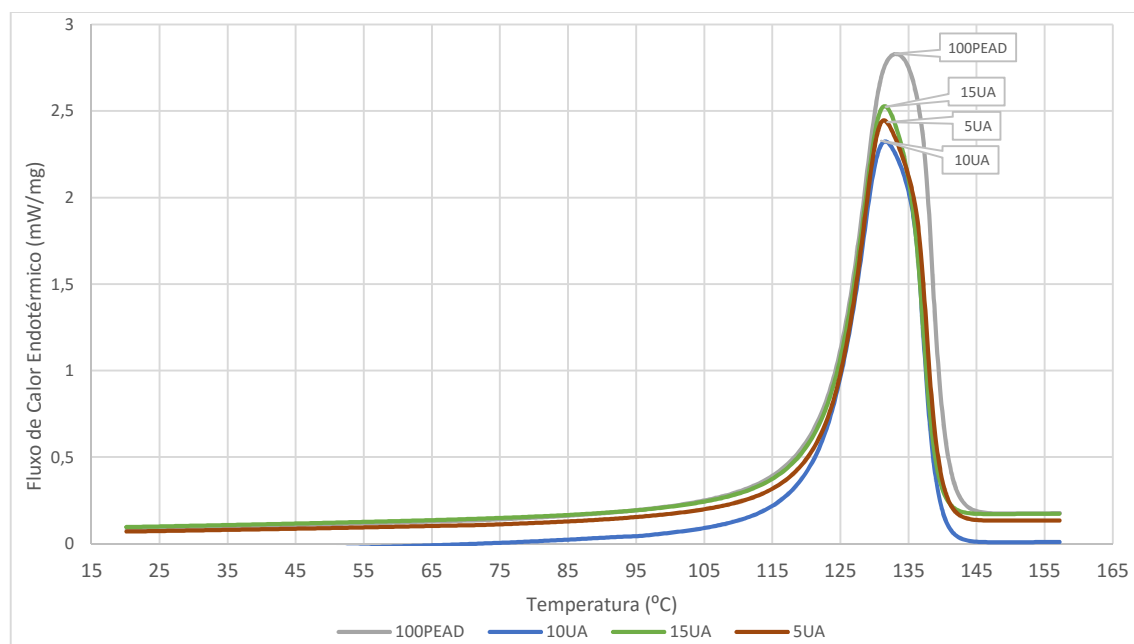


Figura 5.20: Curvas do DSC do 2º aquecimento das blendas com PEUAPM

A Figura 5.21 apresenta as curvas de resfriamento de algumas blendas selecionadas. As blendas com EVA apresentam duas temperaturas de cristalização, a primeira em torno de 66°C, característica do EVA, e outra próxima a 112°C, relacionada ao PEAD [8].

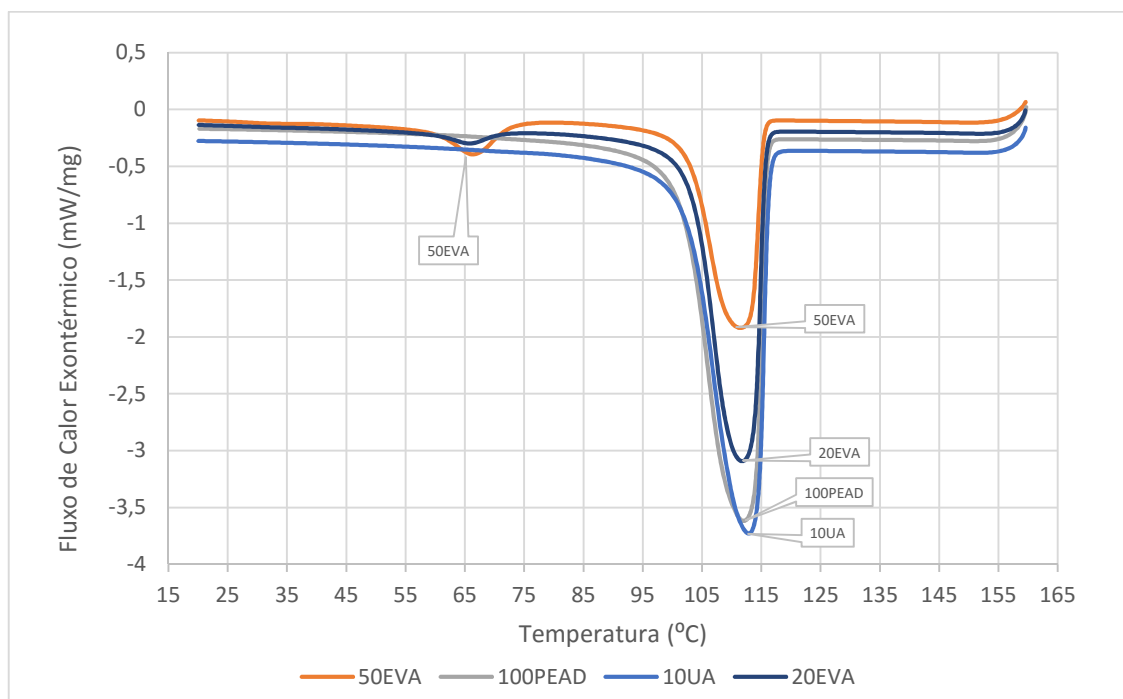


Figura 5.21: Curvas de DSC de resfriamento de amostras selecionadas

Na Tabela 5.4 é apresentado um resumo das transições térmicas das amostras, referentes a temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c), o grau de cristalinidade (X_c), bem como as entalpias (ΔH) envolvidas nessas transições. No geral as temperaturas de fusão e cristalização não foram significativamente afetadas com a presença de EVA e PEUAPM no domínio da matriz de PEAD, não sendo, portanto, fatores restritivos para substituição do PEAD puro pelas blendas de maior tenacidade dos sistemas PEAD/EVA e PEAD/PEUAPM.

Tabela 5.4: Parâmetros obtidos da análise de DSC das principais amostras

Amostras	1° Aquecimento		2° Aquecimento			Resfriamento			
	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)	X _c	T _{c1} (°C)	ΔH _{c1} (J/g)	T _{c2} (°C)	ΔH _{c2} (J/g)
100PEAD	131,9	176,6	133,4	220,6	76%	111,8	-227,0		
10EVA	129,6	166,8	130,9	207,0	71%	113,1	-219,0		
20EVA	131,6	182,2	132,9	173,2	60%	111,8	-179,0	65,7	
30EVA	132,9	178,0	131,8	185,2	64%	113,1	-173,4	66,1	
40EVA	139,4	193,7	136,6	158,3	55%	106,7	-193,7		
50EVA	129,9	130,4	131,3	147,9	51%	111,3	-108,0	66,4	-20,6
5UA	133,6	218,8	131,5	218,3	75%	112,6	-220,0		
10UA	132,8	220,7	131,2	180,0	62%	113,1	-217,9		
15UA	135,2	225,5	131,5	211,5	73%	112,5	-219,0		

Como o EVA é um polímero mais amorfo que o PEAD, as blendas resultantes deste sistema apresentaram um grau de cristalinidade inferior ao PEAD puro, sendo encontrado uma correlação proporcional com a concentração de EVA. Uma inversão de valores ocorreu entre as blendas 20EVA e 30EVA, possivelmente relacionada a representatividade das amostras ou alguma deficiência na preparação dessas blendas. As blendas com PEAUPM apresentaram cristalinidade ligeiramente inferior ao PEAD puro, exceto a amostra 10UA, cujo resultado foi mais discrepante. Este fato pode estar relacionado a heterogeneidade das amostras do sistema PEAD/PEAUPM, conforme observado nas micrografias da figura 5.13, de inferior processabilidade ou relacionado a representativa da amostra, pois neste ensaio utiliza-se somente cerca 7mg de massa.

5.5 - Análise dinâmico mecânica – DMA

As curvas do módulo de armazenamento (E') das amostras em função da temperatura são apresentadas na Figura 5.22. Pode-se observar uma queda contínua do módulo de elasticidade em função do aumento da temperatura para as amostras selecionadas. A queda do módulo é mais acentuada em temperaturas superiores a 0°C. Com o incremento da temperatura, mais energia é fornecida ao sistema, proporcionando maior grau de liberdade

às cadeias poliméricas, maior mobilidade ao sistema, com conseqüente redução do módulo [12]. Uma queda expressiva do módulo é verificada quando se compara esta propriedade em temperaturas ambientais extremas, como por exemplo para uma variação de -40°C para 60°C , verifica-se uma redução de 75,0, 72,8 e 77,3% para as amostras 5UA, 100PEAD e 10EVA, respectivamente.

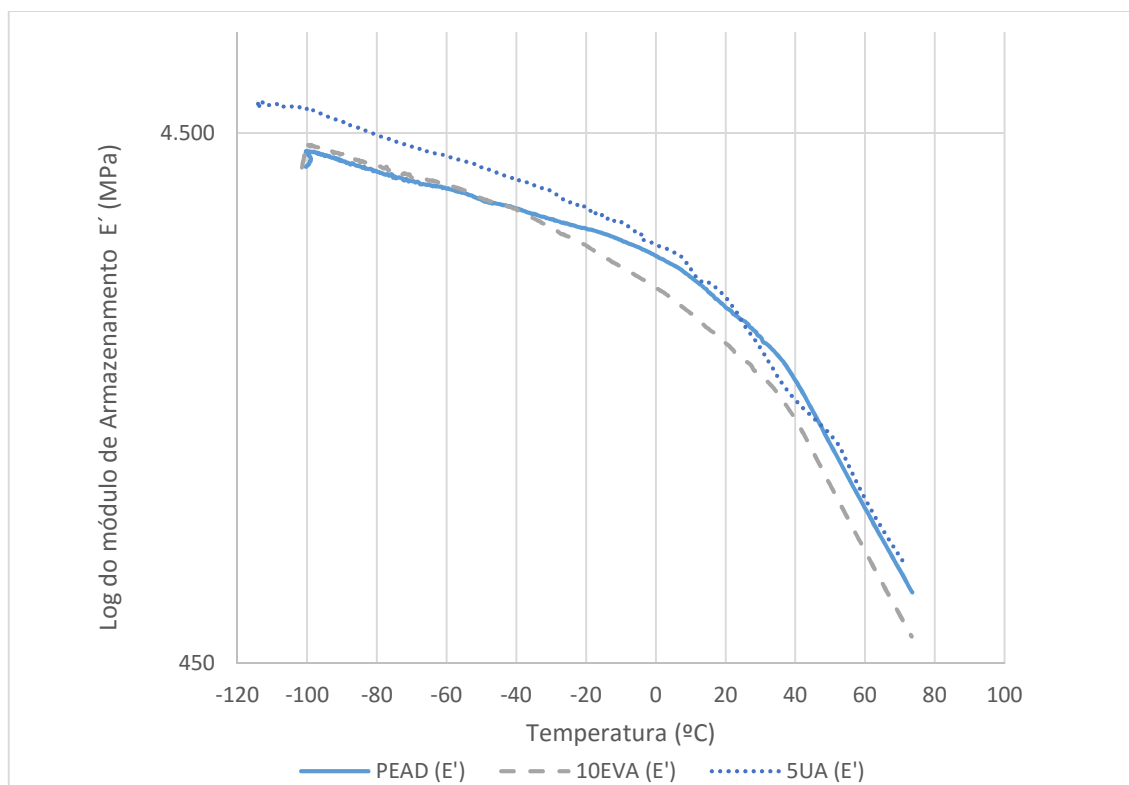


Figura 5.22: Curvas do log módulo de armazenamento (E') em função da temperatura

Constatou-se que o módulo da amostra 5UA é maior que o da amostra de 100PEAD em ampla faixa de temperatura (-100°C a 13°C) e aumenta progressivamente a medida que a temperatura é reduzida. Este fato possivelmente está relacionado com a redução da mobilidade das cadeias poliméricas da matriz PEAD, provocada pela incorporação das longas cadeias e emaranhadas do PEUAPM, de altíssima massa molar. Percebe-se, porém, que na faixa de temperatura de 13°C a 73°C , os módulos de ambas as amostras permanecem similares. O aumento da temperatura, que implica em maior volume livre, decorrente da expansão térmica, possivelmente compensa o efeito observado pela redução de mobilidade provocado pelas cadeias de PEUAPM em baixas temperaturas. Na temperatura de -40°C , o módulo da amostra 5UA é 13,8% superior ao da amostra 100PEAD e em 60°C esta diferença

é de apenas 4,1%. Observou-se, na temperatura ambiente, que o módulo da amostra 5UA foi 3,3% superior a amostra 100PEAD.

A amostra 10EVA apresentou um módulo similar a 100PEAD apenas na faixa de baixas temperaturas, entre -100°C a -50°C . Na ampla faixa de temperaturas compreendida entre -50°C a 70°C existe uma redução significativa do módulo com adição do EVA, coerente com os resultados já apresentados dos ensaios de tração à temperatura ambiente. Este fato pode ser explicado pela redução da cristalinidade da blenda e algum grau de deficiência na interação interfacial entre as fases PEAD/EVA. A presença de VA também resulta em aumento do volume livre do sistema e incremento da mobilidade das cadeias [12]. Como exemplo, na temperatura de -40°C , observa-se uma diferença de apenas 0,3% entre os módulos e a 60°C o módulo da amostra 10EVA é 12,6% inferior a amostra 100PEAD. Na temperatura ambiente, o módulo da amostra 10EVA foi 14,3% inferior à amostra 100PEAD.

As curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura das amostras são apresentadas na Figura 5.23. As curvas das 3 amostras indicam uma relaxação das cadeias na faixa de temperatura de 39°C a 50°C , referente a transição α , associada a mobilidade do segmento da cadeia da fase cristalina, provavelmente reorientação de defeitos dos cristais, fato também reportado por John et al. em seu estudo [14]. Outras duas transições de menor intensidade podem ser observadas nas amostras 5UA e 10EVA na faixa de temperatura de -34°C a -24°C . Sendo uma transição denominada transição γ , referente à transição vítreo-borracha, atribuído ao movimento das cadeias na região amorfa, associada a T_g do EVA. E uma segunda transição descrita pelos mesmos autores [14], como transição β , que é associada à relaxação das laterais (ramificações) no domínio amorfo. Na amostra 100PEAD, com alto grau de cristalinidade e poucas ramificações, esta relaxação não foi perceptível. Os eventos de relaxações observados envolvem dissipação de energia e ocorrem próximos a temperaturas ambientais extremas, variável avaliada neste trabalho, e pode ser útil para incremento da resistência ao impacto dos materiais estudados. As transições em baixas temperaturas observadas nas blendas PEAD/EVA e PEAD/PEUAPM (mas não no PEAD), podem ter contribuído para os aumentos dos valores de resistência ao impacto a -46°C , que foram previamente relatados.

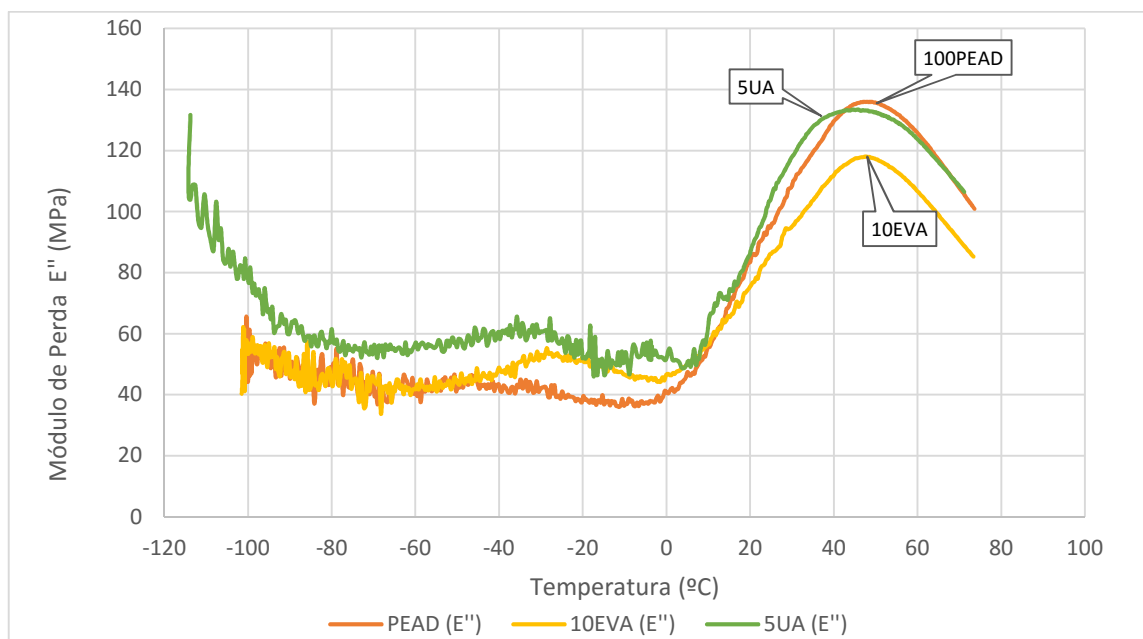


Figura 5.23: Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura

A figura 5.24 mostra a influência da frequência de aplicação da tensão de tração, no módulo de armazenamento (E') em 3 níveis de temperatura, simulando situações isotérmica, e variando-se a frequência de 0,01 a 200Hz. Em um nível de temperatura elevado, de cerca 62 $^{\circ}\text{C}$ e na temperatura próxima a ambiente de cerca de 36 $^{\circ}\text{C}$, percebe-se uma correlação quase linear entre estas variáveis. O aumento da frequência provoca um aumento do módulo, fato atribuído à manifestação do comportamento viscoelástico dos polímeros [12]. A fração viscosa segue majoritariamente o comportamento Newtoniano, ou seja, a resposta (tensão) é proporcional a taxa de deformação. No entanto, os ensaios realizados em baixas temperaturas, de cerca de -50 $^{\circ}\text{C}$, o módulo mostrou baixa sensibilidade com relação as variações de frequência. Em polímeros, a viscoelasticidade é característica marcante, visto que os tempos de relaxação são da mesma magnitude que os tempos ligados aos eventos físicos, como o carregamento mecânico. Mesmo em baixas frequências de carregamento mecânico, o módulo se manteve alto nesta isoterma, pois não houve tempo suficiente para mudança de conformação das cadeias, que tiveram a sua mobilidade comprometida pela baixa energia térmica dos sistemas.

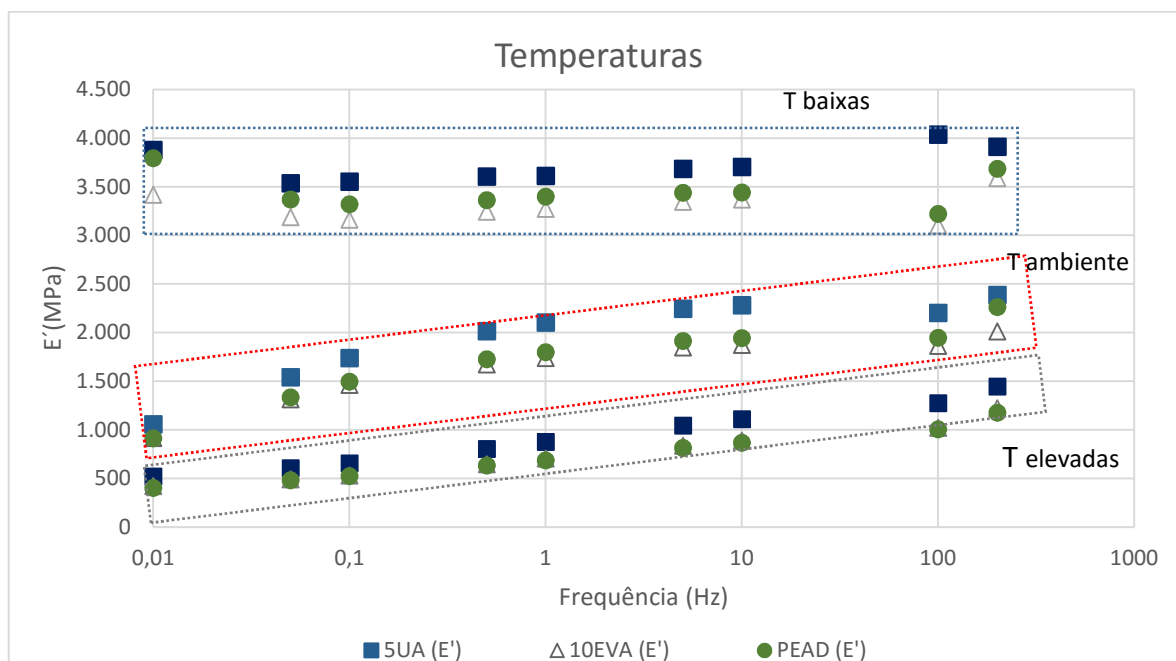


Figura 5.24: Influência da frequência no módulo de armazenamento em 3 níveis de temperatura

A figura 5.25, apresenta uma análise do grau de sensibilidade do módulo de armazenamento (E') das amostras com a frequências, em 2 níveis de temperatura (36°C e 62°C). A maior sensibilidade foi encontrada na amostra 5UA na temperatura ambiente, seguido da 100PEAD e 10EVA. Observa-se que o incremento da massa molar provocado pela amostra 5UA foi mais sensível ao comportamento viscoelástico que a amostra 10EVA, que atuou marcadamente na redução do grau de cristalinidade da blenda, quando ambas são comparadas a matriz 100PEAD. O fato da maior sensibilidade apresentado pela amostra 5UA, não é de fácil entendimento devido ao grande número de fenômenos envolvidos. Zhang et al. [25] relatam que as propriedades de blendas de polímeros semicristalinos imiscíveis dependem fortemente da composição, massa molar, grau de miscibilidade, compatibilidade, morfologia, comportamento de cristalização e qualidade da interface.

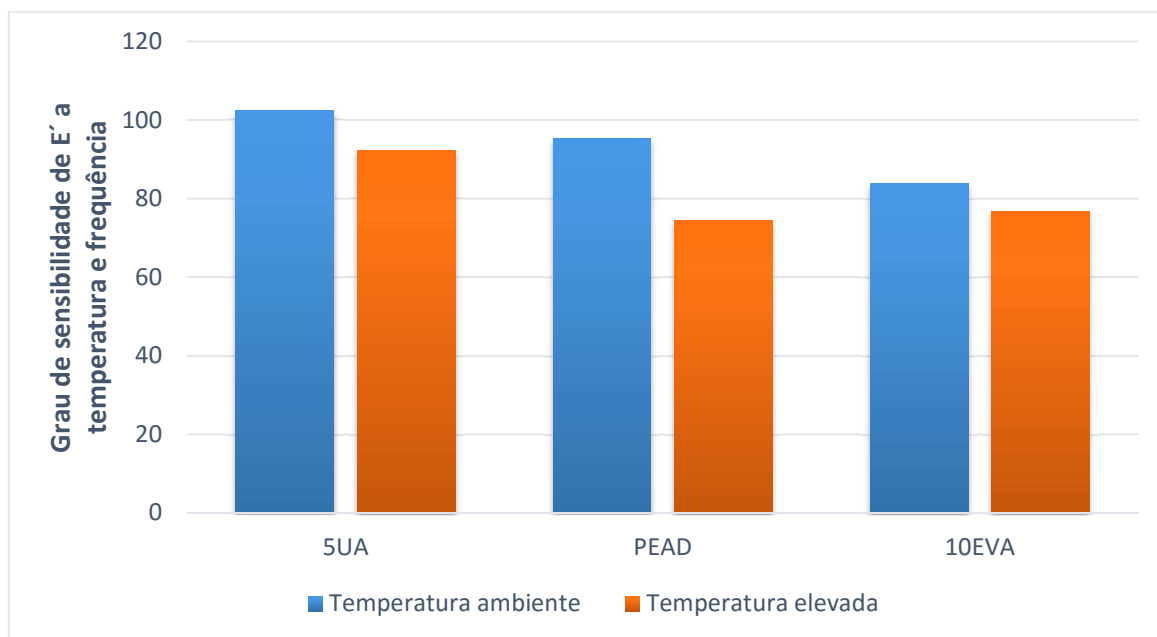


Figura 5.25: Grau de sensibilidade do módulo de armazenamento com frequência em 2 níveis de temperatura

5.6 - Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

A figura 5.26 apresenta os espectros na região do infravermelho da amostra do PEAD puro. O espectro obtido está conforme observado por Meszlenyi e Kortvelyessy [34]. Nele foram identificadas as bandas características dos grupos etilenos, com ligações C=H, estiramento dos grupos com deformação angular em 2920, 2848, 1462 e 718 cm^{-1} . Nesta amostra não foi possível constatar oxidação do material decorrente dos processamentos realizados de extrusão e injeção, pois nenhum novo pico, relacionado ao grupo funcional da carbonila, foi observado, fenômeno associado a processos termo-oxidativos. A figura 5.27 mostra o espectro da amostra 30EVA. Além dos grupos etilenos, são observadas as bandas características do acetato de vinila, com estiramento das ligações C=O, nos números de onda de 1740, 1239, 1019 cm^{-1} , resultados similares ao estudo dos autores mencionados acima.

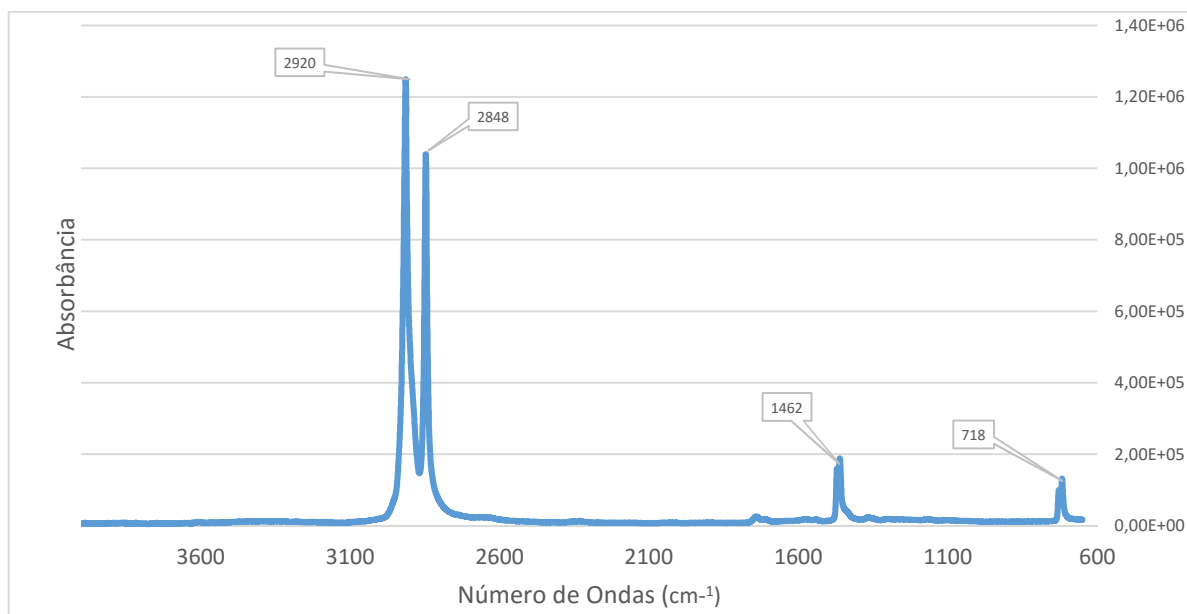


Figura 5.26: Espectro FTIR da amostra 100PEAD

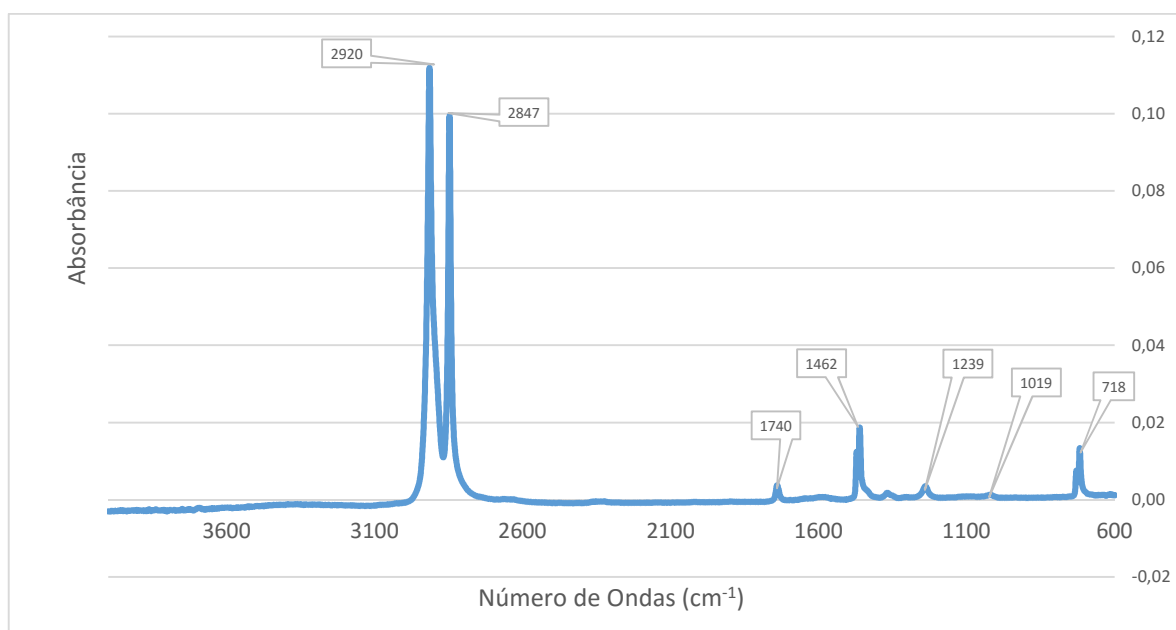


Figura 5.27: Espectro FTIR da amostra 30EVA

5.7 - Comportamento reológico

O comportamento reológico das amostras selecionadas é avaliado na figura 5.28 através das curvas de torque com o tempo. Observa-se que, após estabilização do torque em cerca de 75 segundos, ele permaneceu constante para todas as amostras. Além disso, o torque final foi

muito similar entre os materiais estudados. Este resultado indica que a incorporação de EVA e PEUAPM (nas concentrações estudadas) não afetou acentuadamente a reologia dos sistemas.

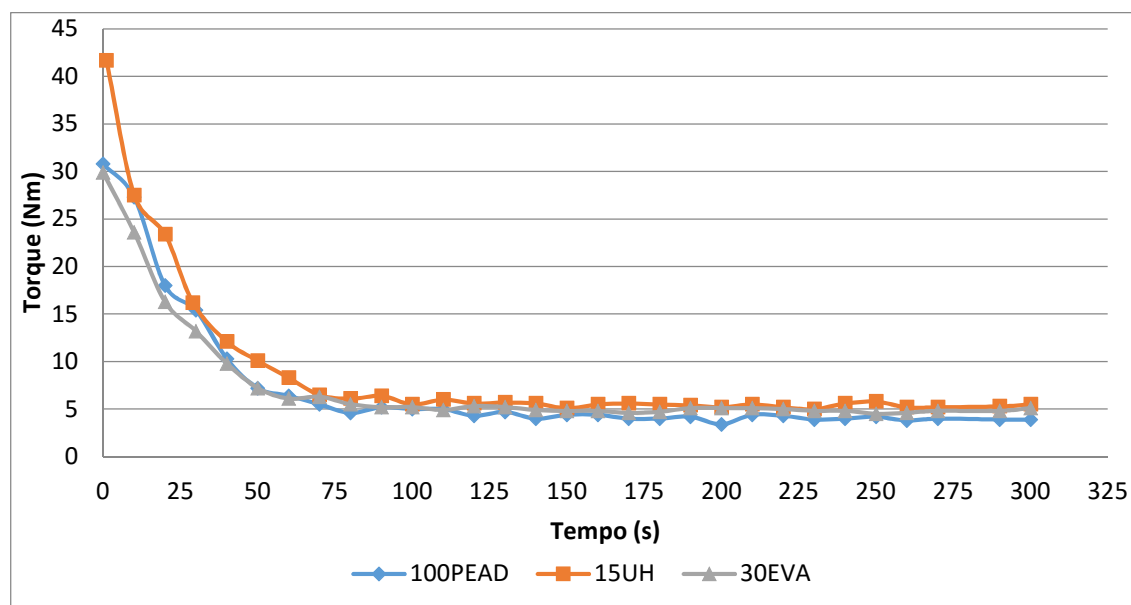


Figura 5.28: Curva de torque versus o tempo

Observa-se que a amostra 15UA apresentou um leve aumento do torque estabilizado, indicando maior viscosidade do fluido desta blenda se comparado com as amostras 30EVA e 100PEAD. Pode-se inferir que a adição de 15% de PEUAPM, junto à matriz de PEAD, provocou uma redução da mobilidade molecular, face a incorporação de cadeias mais longas e emaranhadas ao sistema, fato coerente com os fenômenos observados nos ensaios mecânicos e que foram correlacionados com esta característica. Verificou-se nos processos de fusão realizados, que a mais baixa fluidez da blenda 15UA afetou moderadamente a sua processabilidade. Durante o processo de extrusão houve ocorrências de fratura do fluido, refletindo em fios rompidos. Na moldagem por injeção ocorreu um número significativo de corpos de prova com defeitos, relacionados ao incompleto preenchimento do molde metálico na fase final de injeção. Em função desta deficiência, a temperatura de processamento foi aumentada em cerca de 30°C em relação aos demais materiais.

A amostra 30EVA também apresentou uma viscosidade ligeiramente maior que a amostra 100PEAD, porém inferior a 15UA. A adição de EVA provocou redução da mobilidade das

cadeias se comparado ao PEAD que é um polímero predominantemente linear. Características estruturais, tais como massa molar, emaranhamento das moléculas em polímeros ramificados podem afetar com mais intensidade a viscosidade se comparado a polímeros lineares, não ramificados, como é o caso do PEAD. Este resultado está coerente com as informações da tabela 4.1, relativo ao índice de fluidez dos polímeros puros informados pelos fabricantes, com um valor informado de 8 g/10 min para o PEAD e de 2 g/10 min para o EVA.

6 - CONCLUSÕES

Neste trabalho, blendas de PEAD/EVA e PEAD/PEUAPM foram preparadas com o objetivo principal de avaliar a tenacificação dos materiais. Foram empregadas técnicas de análise microestrutural, térmicas, mecânicas e reológicas para investigar a coexistência de correlações entre as diversas propriedades e compará-las ao polímero puro PEAD.

Os resultados de resistência ao impacto Izod para os materiais extrudados e injetados mostraram que houve notável diferença de resultados entre as blendas e o PEAD puro. A adição de EVA e de PEUAPM, no domínio da matriz de PEAD aumentou significativamente a tenacidade sob impacto das blendas em temperaturas ambientes extremas.

Os ensaios de tração realizados nas blendas evidenciaram queda progressiva da resistência a tração e do módulo de elasticidade para as blendas PEAD/EVA, com o incremento da concentração de EVA. Em contrapartida houve aumento da deformação à ruptura, indicando ganho de ductilidade. Para as blendas PEAD/PEUAPM, não houve estatisticamente diferenças no módulo de elasticidade e da resistência a tração, mas queda significativa na ductilidade foi observada.

As imagens obtidas por MEV indicaram a presença de duas fases para a blenda 10EVA, porém as imagens obtidas das blendas 30EVA e 40EVA mostraram a presença de uma única fase. A imagem da blenda 15UA evidenciou a presença de aglomerados de PEUAPM, indicando deficiência de dispersão deste componente em concentrações mais elevadas. No entanto a micrografia da amostra 5UA mostrou uma efetiva dissolução das partículas.

As análises de DSC revelaram que as blendas PEAD/EVA apresentaram certa imiscibilidade. Em concentrações acima de 20% de EVA ficaram evidentes duas temperaturas de fusão e duas temperaturas de cristalização, que se assemelham aos componentes puros. As blendas PEAD/PEUAPM apresentaram um único pico para as temperaturas de fusão e cristalização.

A caracterização térmica, obtida via técnica de TGA, indicou redução da estabilidade térmica de todas as blendas, quando comparadas ao PEAD puro, com queda mais

significativa para o sistema PEAD/EVA, devido a geração de ácido acético durante a degradação.

O comportamento termomecânico dinâmico das amostras foi avaliado através da técnica de DMA. Ocorreu forte queda do módulo de armazenamento para todas as blendas e para o PEAD puro quando a temperatura do ensaio foi aumentada de -46°C para 66°C , fato atribuído ao comportamento viscoelástico dos polímeros. As blendas apresentaram uma nova faixa de temperatura de transição, relativa a relaxação de cadeias poliméricas da fase amorfa correspondente a T_g do EVA e a relaxação de ramificações de cadeias laterais. Observou-se forte correlação do aumento do módulo de armazenamento com o aumento da frequência de aplicação da tensão de tração, em temperaturas mais altas e próximo à temperatura ambiente. A blenda 5UA apresentou um módulo de armazenamento de maior sensibilidade a frequência na temperatura ambiente, quando comparada as amostras 10EVA e 100PEAD.

O comportamento reológico dos sistemas, avaliado através de reômetro rotacional, indicou que a blenda 15UA apresentou maior viscosidade do fluido, fato atribuído ao incremento de massa molar do sistema, seguido da blenda 30EVA e do PEAD puro.

Portanto, neste trabalho foi possível avaliar a tenacificação do polímero puro PEAD com a incorporação de EVA e PEUAPM em diferentes temperaturas de serviço. Os ensaios de tração, as análises térmicas, o estudo do comportamento reológico e microestrutural deram sustentação ao trabalho para melhor entendimento dos fenômenos envolvidos e favoreceu um conhecimento amplo dos sistemas.

Alguns polímeros avaliados demonstraram forte potencial para uso industrial, em substituição ao PEAD puro, com destaque para as blendas 5UA, 10UA e 10EVA. O trabalho mostrou que a seleção correta de polímeros, em concentrações adequadas, é possível o controle de propriedades físicas e térmicas, fundamentais no desenvolvimento de projetos para aplicações na qualidade de materiais de engenharia, como a de protetores de rosca para tubos da linha petrolífera, ou de produtos com utilizações similares.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Caracterizar a tenacificação de uma blenda ternária PEAD/EVA/PEUAPM.
2. Avaliar sistemas com reticulação das cadeias poliméricas.
3. Desenvolver sistemas com incorporação de nanocargas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] COUTINHO, F.M.B.; et al. *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v.13, p.1-13, 2003.
- [2] SARKHEL, G.; CHOUDHURY, A. *Dynamic Vulcanization of Polyethylene-Based Thermoplastic Elastomer Blends*. Journal of Applied Polymer Science, v.115, p.376-384, 2010.
- [3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE TUBOS E ACESSÓRIOS DE METAL. Estatística. São Paulo, 2015.
- [4] VALLOUREC & MANNESMAN TUBES. *Catálogo OCTG*. Retirado da internet em 17/09/2013, no website www.vmtubes.com.br.
- [5] AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Specification 5CT/ ISO 11.960:2004 Annex I: *Requirements for thread protectors design validation*. USA, 2011.
- [6] MANO, E.B; MENDES, L.C. *Introdução a Polímeros*. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- [7] MANRICH, S. *Processamento de Termoplásticos*. São Paulo: Artliber, 2005.
- [8] CHEN, Y.; et al. *Melting and crystallization behavior of partially miscible high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer (HDPE/EVA) blends*. Thermochemica Acta, v.586, p.1-8, 2014.
- [9] GUIMARÃES, M.J.O.C.; et al. *Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Elastômero Metalocênico: 1. Propriedades Mecânicas e Características Morfológicas*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v 12, p.76-84, 2002.

- [10] QUENTAL, A. C.; et al. *Caracterização de polietilenos lineares de baixa densidade*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 15, p.274-280, 2005.
- [11] WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações*. São Paulo: Artliber, 2005.
- [12] ALOTHMAN, O. Y. *Processing and characterization of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends with different VA contents*. Advances in Materials Science and Engineering, DOI 10.1155/635693, 2012.
- [13] JIN, J.; et al. *UV aging behaviour of ethylene –vinyl acetate copolymer (EVA) with different vinyl acetate contents*. Polymer Degradation and Stability, v. 95, p.725-732, 2010.
- [14] JOHN, B.; et al. *Dynamic mechanical behavior of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends: the effects of the blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization*. Journal of Applied Polymer Science, v.87, p.2083-2099, 2003.
- [15] LIU, C.; et al. *Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE*. Polymer, v.43, p. 3811-3818, 2002.
- [16] KURIAN, P.; et al. *Effect of controlled crosslinking of mechanical and rheological properties of HDPE/LLDPE blends*. European Polymer Journal, v. 28, p.113-116, 1992.
- [17] TAI, C.M.; et al. *Impact behavior of polypropylene/polyethylene blends*. Polymer Testing, v.19, p.143-154, 2000.
- [18] KYUCHEOL, C.; et al. *Rheological and Mechanical Properties in Polyethylene Blends*. Polymer Engineering and Science, v.38, p.1969-1975, 1998.
- [19] THONGRUANG, W.; et al. *Volume-exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber*. Journal of Polymer Science, v.40, p.1013-1023, 2002.

- [20] RAJAN, A.; et al. *Effect of nanoclay on the mechanical behavior of compatibilized ethylene vinyl acetate copolymer / high density polyethylene blends*. International Journal of Mechanical and Industrial Engineering, v.2, p.650-662, 2013.
- [21] ARAUJO, J.R.; et al. *Biomicrofibrillar composites of high density polyethylene reinforced with curauá fiber: Mechanical, interfacial and morphological properties*. Composites Science and Technology, v.70, p.1637-1644, 2010.
- [22] DIOP, M.F.; et al. *Well-mixed blends of HDPE an ultrahigh molecular weight polyethylene with major improvements in impact strength achieved via solid-state shear pulverization*. Polymer, v.55, p.4948-4958, 2014.
- [23] CHEN, Y.; et al. *Effect of solid-state shear milling on structure and properties of HDPE/UHMWPE blends*. Journal of Applied Polymer Science, DOI 10.1002, app 39916, 2014.
- [24] JAGGI, H.S.; et al. *Morphological correlations to mechanical performance of hydroxyapatite filled HDPE/UHMWPE composites*. Journal of Applied Polymer Science, DOI 10.1002, app 41251, 2015.
- [25] ZHANG, X.; et al. *Influence of crosslinking of crystallization, rheological, and mechanical behaviors of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends*. Polymer Engineering and Science, v.54, p.2848-2858, 2014.
- [26] DORIGATO, A.; PEGORETTI, A. *(Re)processing effects on linear low-density polyethylene/silica nanocomposites*. Journal of Polymer Research, v.20, p.1-10, 2013.
- [27] CANEVAROLO Jr, S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber, 2004.

- [28] ASTM (American Society for Testing Materials) D638. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. USA, p.210-236, 1984.
- [29] ASTM (American Society for Testing Materials) D256. *Standard test methods for impact resistance of plastics and electrical insulating materials*. USA, p.81-99, 1984.
- [30] BOSCOLLETO, A.B.; et al. *An investigation on rheological and impact behaviour of high density and ultra high molecular weight polyethylene mixtures*. *European Polymer Journal*, v.33, p.97-105, 1997.
- [31] PANDEY, J.K.; et al. *An overview on degradability of polymer nanocomposites*. *Polymer Degradations and Stability*, v.88, p.234-250, 2005.
- [32] LUCAS, A.A.; et al. *Abrasive wear of HDPE/UHMWPE blends*. *Wear*, v.270, p.576-583, 2011.
- [33] SHEN, H.; et al. *Effective dissolution of UHMWPE in HDPE improved by high temperature melting and subsequent shear*. *Polymer Engineering and Science*, v.55, p.270-276, 2015.
- [34] MESLENYI, G.; KORTVELYESSY, G. *Direct determination of vinyl acetate content of ethylene-vinyl acetate copolymer in thick films by infrared spectroscopy*. *Polymer Testing*, v.18, p.551-557, 1998.