

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS MOLECULARES NAS PROPRIEDADES DO  
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Camila Pilatti Mainka

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGE3M

**INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS MOLECULARES NAS PROPRIEDADES DO  
POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE**

Camila Pilatti Mainka

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2018

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Ruth Marlene  
Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Dra. Fabiana Pires de Carvalho – BRASKEM

Dr. Fernando Castiglia Franceschini – BRASKEM

Dr. Moisés Magalhães Werlang – BRASKEM

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGE3M

*“Ausência de evidência não é evidência de ausência.”*

*Carl Sagan*

## DEDICATÓRIA

A todos aqueles que de alguma forma  
incentivam e contribuem para a ciência.

## AGRADECIMENTOS

À professora Ruth Santana pelo incentivo, compreensão e orientação neste trabalho.

À minha mãe, Rosa, pelas conversas e motivação diária.

Ao Saulo, meu marido, por todo carinho, conforto, cuidado e pela melhor e mais eficiente busca de referências.

Ao Fernando Franceschini por trazer frequentemente luz à escuridão e por manter a luz sempre acesa com as discussões, orientações e parceria.

Aos meus líderes, Alessandro Cauduro e Fábio Agnelli por me mostrar o mundo dos polímeros, pelas oportunidades, confiança, apoio e exemplo.

Aos colegas da Braskem, em especial àqueles que participaram do planejamento e execução das produções dos materiais: Mariana Saraiva, Carlos Tadeu Vieira e Cláudia Pereira.

Ao Marcos Bueno, Rafael Vilela e Antônio Rodolfo pelas conversas e por todo apoio técnico, principalmente relacionado ao EWF.

Aos colegas da Braskem que também foram colegas de mestrado: Tadeu, Ferdinas, Bento, Simone, Carol, Priscila, Regina, Carine, Mônica, pelo apoio, caronas, estudos e parceria durante essa trajetória.

Às equipes do laboratório do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem em Triunfo/RS pela qualidade na liberação e execução das análises desse trabalho.

E também aos colegas das equipes de Desenvolvimento de Produto (PE/PVC e PP) por tornar o ambiente sempre agradável e cooperativo, propício para o crescimento e desenvolvimento.

## TRABALHOS PUBLICADOS

- MAINKA, C. P., SANTANA, R. M. C. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS MOLECULARES NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PEAD. In: **14º Congresso Brasileiro de Polímeros – 14º CBPol** Águas de Lindóia-Brasil, 2017.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 POLIETILENO E A SEMICRISTALINIDADE .....	5
3.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD).....	14
3.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PEAD .....	16
4. EXPERIMENTAL .....	22
4.1 MATERIAIS.....	22
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	22
4.3 MÉTODOS.....	23
4.3.1 Caracterização .....	24
4.3.1.1 Densidade .....	24
4.3.1.2 Índice de fluidez .....	25
4.3.1.3 Reometria rotacional .....	25
4.3.1.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	25
4.3.1.5 Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN).....	26
4.3.1.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	26
4.3.2 Propriedades mecânicas .....	26
4.3.2.1 Resistência à Tração.....	27
4.3.2.2 Rigidez .....	27
4.3.2.3 Resistência ao tensofissuramento (ESCR) .....	27
4.3.2.3.1 Método das tiras dobradas ( <i>Bent strip test</i> ).....	28
4.3.2.3.2 FNCT ( <i>Full notch creep test</i> ).....	29
4.3.2.4 Resistência ao Impacto .....	31
4.3.2.4.1 Impacto Charpy.....	31
4.3.2.4.2 Impacto na Tração .....	31
4.3.2.4.3 Trabalho essencial de fratura ( <i>ESWF</i> ) .....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS: DENSIDADE E IFs.....	35
5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS – DSR .....	36
5.3 MASSA MOLAR MÉDIA E POLIDISPERSÃO – GPC .....	40
5.4 TEOR DE COMONÔMERO – RMN.....	44



5.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS – DSC.....	46
5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO .....	51
5.7 RIGIDEZ .....	57
5.8 RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO .....	58
5.8.1 Influência do meio .....	60
5.8.2 Influência da temperatura.....	62
5.8.3 Densidade/teor de SCB.....	63
5.8.4 Tamanho do comonômero .....	64
5.8.5 Distribuição de SCB .....	65
5.8.6 Índice de fluidez/massa molar.....	65
5.8.7 Distribuição de massa molar .....	67
5.8.8 Desempenho geral das amostras.....	67
5.9 RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	68
5.9.1 Impacto Charpy .....	69
5.9.2 Impacto na tração.....	71
5.9.2.1 Densidade/teor de SCB .....	72
5.9.2.2 Tamanho do comonômero .....	74
5.9.2.3 Distribuição de SCB .....	75
5.9.2.4 Índice de fluidez/massa molar.....	76
5.9.2.5 Distribuição de massa molar .....	78
5.9.2.6 Desempenho geral das amostras .....	78
5.9.3 EWF .....	78
5.9.3.1 Densidade/teor de SCB .....	86
5.9.3.2 Tamanho do comonômero .....	87
5.9.3.3 Índice de fluidez/massa molar.....	89
5.9.3.4 Desempenho geral das amostras .....	89
5.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	91
6. CONCLUSÃO .....	92
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	94
8. BIBLIOGRAFIA .....	95

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Contribuição da demanda mundial dos principais polímeros em 2017 (adaptado de [6]).	1
Figura 2 – Demanda mundial de PE (adaptado de [6]).	3
Figura 3 – Tipos de moléculas presentes no PE (adaptado de [10]).	6
Figura 4 – Etapas iniciais da deformação no PE (adaptado de [15,16]).	9
Figura 5 – Etapas da deformação dúctil no PE (adaptado de [15,16]).	9
Figura 6 – Etapa final da deformação frágil no PE (adaptado de [15,16]).	9
Figura 7 – Capacidade mundial de produção de PEAD por região (adaptado de [55]).	14
Figura 8 – Capabilidade dos processos de produção de PE à baixa pressão em termos de densidade e índice de fluidez (adaptado de [59-62]).	20
Figura 9 – Capacidade por processo de produção dedicada de PEAD instalada em 2013 (adaptado de [56]).	21
Figura 10 – Fluxograma das análises realizadas nos PEADs produzidos.	24
Figura 11 – Esquema de montagem do aparato para análise de ESCR através do método das tiras dobradas conforme a norma ASTM D1693 (adaptado de [67]).	29
Figura 12 – Esquema de montagem do aparato para análise de ESCR através do ensaio de FNCT conforme a norma ISO 16770 (adaptado de [68]).	30
Figura 13 – Exemplos de superfícies de falha (adaptado de [68]).	30
Figura 14 – Esquema de montagem do ensaio de impacto na tração: fixação do corpo de prova com o <i>crosshead</i> na mesa.	32
Figura 15 – Etapas da análise de impacto da tração a) antes do impacto e b) depois do impacto (adaptado de [69]).	32
Figura 16 – Corpo de prova tipo DENT (duplo entalhe para tração), com a zona de processo de fratura e a zona plástica (adaptado de [70, 72]).	33
Figura 17 – Posicionamento do corpo de prova tipo DENT para análise de EWF.	34
Figura 18 – Varredura de frequência dos PEADs, realizada a 200 °C.	37
Figura 19 – Relação entre o IF das amostras e a viscosidade na taxa de cisalhamento zero.	38
Figura 20 – Relação entre a razão dos IFs e a razão das viscosidades complexas das amostras.	39
Figura 21 – Distribuição de massa molar das amostras, obtidos em GPC.	40
Figura 22 – Relação entre as polidispersões obtidas por reologia e GPC.	41
Figura 23 – Relação entre a viscosidade no cisalhamento zero e a massa molar média e das amostras, em escala logarítmica.	42

Figura 24 – Relação entre o índice de fluidez e a massa molar média das amostras. ....	43
Figura 25 – Relação da densidade das amostras com o teor de comonômero incorporado. ....	46
Figura 26 – Curva de calibração empírica relacionando a temperatura de fusão com a densidade (adaptado de [90]). ....	47
Figura 27 – Relação da temperatura de fusão com a densidade das amostras. ....	47
Figura 28 – Relação da temperatura de fusão com a cristalinidade das amostras. ....	49
Figura 29 – Relação da temperatura de fusão das amostras com o teor de comonômero incorporado. ....	50
Figura 30 – Relação da densidade das amostras com a cristalinidade. ....	50
Figura 31 – Curva de tensão-deformação para a amostra 1251H. ....	51
Figura 32 – Relação da tensão no escoamento com a densidade das amostras. ....	53
Figura 33 – Relação da tensão na ruptura com o IF das amostras. ....	55
Figura 34 – Relação entre o alongamento na ruptura e no escoamento das amostras. ....	56
Figura 35 – Relação da rigidez com a densidade das amostras. ....	58
Figura 36 – Imagem da superfície de fratura obtida no estereomicroscópio de um corpo de prova da amostra 754H após o ensaio de FNCT. ....	60
Figura 37 – Relação entre os resultados obtidos nos métodos para determinação da resistência ao tensofissuramento das amostras. ....	62
Figura 38 – Comparação da resistência ao impacto na tração das amostras segundo as diferentes normas e temperaturas. ....	71
Figura 39 – Mudança prevista da tenacidade em função da cristalinidade (adaptado de [137]). ....	73
Figura 40 – Avaliação da tenacidade pelas técnicas da mecânica de fratura elástica linear (a) e não-linear (b) (adaptado de [137]). ....	80
Figura 41 – Geometria utilizada no ensaio de EWF (DENT). As zonas marcas como 1 e 2 indicam a zona de processo de fratura (FPZ) e a zona plástica externa (OPZ), respectivamente (adaptado de [97]). ....	82
Figura 42 – Curva da carga pelo deslocamento obtida na análise de EWF para a amostra 1247B. ....	85
Figura 43 – Regressão linear para a correlação entre $w_f$ e o comprimento de ligamento $l$ para a amostra 1251H. ....	85
Figura 44 – Relação entre os parâmetros $\beta_{wp}$ e $w_e$ dos PEADs. ....	89

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Processos de produção do PEAD e condições de reação (adaptado de [10, 12, 58, 60]).....	16
Tabela 2 – Principais tecnologias e licenciadores por tipo de processo de produção de PEAD (adaptado de [56, 59]).....	21
Tabela 3 – Metas solicitadas e os valores reais dos PEADs obtidos.....	22
Tabela 4 – Parâmetros de processamento das amostras de PEAD.....	23
Tabela 5 – Resultados de densidade e IFs dos PEADs.....	35
Tabela 6 – Parâmetros reológicos dos PEADs.....	37
Tabela 7 – Massas molares e polidispersão das amostras obtidos por GPC.....	40
Tabela 8 – Teor de comonômero incorporado nos PEADs obtido por RMN.....	44
Tabela 9 – Propriedades térmicas das amostras obtidas no ensaio de DSC.....	46
Tabela 10 – Propriedades de resistência à tração das amostras de PEADs.....	51
Tabela 11 – Rigidez dos PEADs obtida através do módulo de flexão secante a 1%.....	57
Tabela 12 – Resistência ao tensofissuramento dos PEADs.....	60
Tabela 13 – Tenacidade das amostras avaliada através de técnicas distintas e em diferentes temperaturas.....	70
Tabela 14 – Relação das propriedades dos PEADs avaliados com cada parâmetro molecular variado.....	91

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\beta_{wp}$	Trabalho específico não-essencial de fratura
CSTR	<i>Continuous stirred tank reactor</i> ou reator tipo tanque agitado
CV	Coeficiente de variação
CY-a	Parâmetro inversamente relacionado à amplitude da transição do comportamento newtoniano para o da lei de potência (Carreau-Yasuda)
DENT	<i>Double-edge notched tensile</i> ou duplo entalhe para tração
DM	Direção de extrusão
DMM	Distribuição de massa molar
DSC	<i>Differential scanning calorimetry</i> ou calorimetria diferencial de varredura
DSR	<i>Dynamic shear rheometer</i> ou reômetro rotacional
DT	Direção transversal à extrusão
F50	Tempo estimado que 50% dos corpos-de-prova falham
Fp	Porcentagem de corpos de prova que falharam em determinado tempo
FPZ	Zona do processo de fratura
EPFM	<i>Elastic-plastic fracture mechanics</i> ou mecânica de fratura elasto-plástica
ESC	<i>Environmental stress cracking</i> ou tensofissuramento ambiental
ESCR	<i>Environmental stress cracking resistance</i> ou resistência ao tensofissuramento ambiental
EFW	<i>Essential Work of fracture</i> ou trabalho essencial de fratura
FNCT	<i>Full notch creep test</i> ou teste de fluência com entalhe completo
G*	Módulo complexo
G'	Módulo elástico ou módulo de armazenamento
G''	Módulo viscoso ou módulo de perda
Gc	Taxa de liberação de energia de tensão ou energia de fratura
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> ou cromatografia de permeação em gel
IF	Índice de fluidez
IR5	Detector de infravermelho do GPC
Kc	Fator de intensidade de tensão ou tenacidade à fratura
l	Comprimento do ligamento
L0	Comprimento inicial do ligamento
LCB	<i>Long chain branching</i> ou ramificação de cadeia longa
L/D	Razão comprimento e diâmetro da rosca da extrusora
LEFM	<i>Linear elastic fracture mechanics</i> ou mecânica de fratura elástica linear

MBS	Metilmetacrilato-butadieno-estireno
MEG	Monoetilenoglicol
MM	Massa molar
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal média
Mw/Mn	Polidispersão
Mz	Massa molar Z-média
n	Grau de polimerização
$\eta^*$	Viscosidade complexa
$\eta_0$	Viscosidade no cisalhamento zero
NB	<i>No break</i> ou não quebrou
NCTL	<i>Single point notched constant tensile load test</i> ou teste de carga de tensão constante com entalhe em um único ponto
NLEFM	<i>Non-linear elastic fracture mechanics</i> ou mecânica de fratura elástica não-linear
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PENT	<i>Pennsylvania notch test</i>
PP	Polipropileno
PP-BC	PP copolímero em bloco
PVC	Policloreto de polivinila (Policloroeteno)
OPZ	Zona plástica externa
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
RMN- <sup>13</sup> C	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
SCB	<i>Short chain branching</i> ou ramificação de cadeia curta
SCBD	<i>Short chain branching distribution</i> ou distribuição de ramificações de cadeia curta
SCG	<i>Slow crack growth</i> ou crescimento lento de fissuras
SH	<i>Strain-hardening</i> ou endurecimento
t <sub>0</sub>	Espessura inicial do ligamento
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
TCB	Triclorobenzeno
TCE-d	Tetracloroetano deuterado
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea

$T_m$	Temperatura de fusão
$\tau_\eta$	Tempo característico de relaxamento viscoso
UCC	Union Carbide Corporation
$X_c$	Grau de cristalinidade
$\omega$	Frequência angular
$w_e$	Trabalho específico essencial de fratura
$w_f$	Energia total absorvida ou energia na falha específica
$W_f$	Trabalho total de fratura ou energia na falha

## RESUMO

O polietileno (PE) possui um amplo espectro de propriedades mecânicas sendo, portanto, empregado em uma infinidade de aplicações. As propriedades mecânicas do PE podem ser alteradas através dos parâmetros moleculares e das variáveis de processamento. A compreensão da influência dos parâmetros moleculares densidade, comonômero e índice de fluidez (IF) nas propriedades do polietileno de alta densidade (PEAD) é o objetivo principal deste trabalho. Além disso, comparou-se diferentes técnicas e condições de ensaio para análise da mesma propriedade. Para isso, foram produzidas cinco resinas de PEAD variando-se os 3 parâmetros chaves do PE: densidade, comonômero e IF. As características das amostras foram obtidas através das análises de densidade, IF, verificação do comportamento reológico e presença de LCB através da reometria rotacional, massas molares médias e polidispersão por GPC, teor de comonômero incorporado por RMN e temperaturas de fusão e grau de cristalinidade por DSC. E foram avaliadas as propriedades de tração, rigidez através do módulo de flexão secante a 1%, resistência ao tensofissuramento (ESCR) pelas técnicas do método das tiras dobradas e FNCT e tenacidade verificada pelas análises de impacto Charpy, impacto na tração e EWF (trabalho essencial da fratura). A densidade se correlacionou bem com o teor de comonômero incorporado, cristalinidade, temperatura de fusão, rigidez e tensão de escoamento dos PEADs. As propriedades de falha frágil, como o ESCR e a resistência ao impacto, mostraram influência de todos os parâmetros moleculares variados no estudo, sendo que elas, no geral, aumentaram com a redução da densidade (aumento do teor de comonômero), com o aumento do tamanho da cadeia do comonômero (de buteno para hexeno) e com a redução do IF (aumento da massa molar). Conclui-se que é possível alcançar resultados semelhantes de propriedades em PEADs com características moleculares distintas e que os parâmetros moleculares (densidade, comonômero e IF) influenciam as propriedades de diferentes formas e magnitudes, sendo, portanto, necessária uma boa avaliação e balanço das características e propriedades finais do material.



## ABSTRACT

Polyethylene (PE) has a broad spectrum of mechanical properties and is therefore employed in a multitude of applications. The mechanical properties of PE can be changed through manipulation of molecular parameters and processing variables. The main objective of this work was to understand the influence of the molecular parameters: density, comonomer type and melt flow index (MI) on the properties of high-density polyethylene (HDPE). Furthermore, different techniques and analysis conditions were compared for the evaluation of the same property. For this purpose, five HDPE resins were produced varying the three key parameters of PE: density, comonomer type and MI. The samples characteristics were obtained through the analysis of density, MI, rheological behavior and presence of LCB by dynamic rheometry, average molar masses and polydispersity by GPC, comonomer content by NMR and melting temperatures and degree of crystallinity by DSC. It was analyzed the properties of tensile strength, stiffness through the 1% secant flexural modulus, environmental stress cracking resistance (ESCR) were evaluated by the bent strip test and FNCT techniques, and toughness were verified by Charpy impact test, tensile impact strength and EWF (essential work of fracture). The density correlated well with the incorporated comonomer content, crystallinity, melting temperature, stiffness and yield point of the HDPE. The brittle failure properties, such as ESCR and toughness, showed influence of all the varied molecular parameters in the study, and they generally increased as density decrease (comonomer content increase), as the size of the comonomer chain increase (from butene to hexene) and as the MI decrease (molar mass increase). It was concluded that it is possible to achieve similar properties for HDPE with different molecular characteristics and that the molecular parameters (density, comonomer type and MI) influence the properties in different ways and magnitudes, therefore, a good evaluation and balance of characteristics and final properties of the material is necessary.

## 1. INTRODUÇÃO

Paralelo à evolução dos computadores, os polímeros (plásticos) representaram os maiores avanços industriais do século XX. A introdução dos polímeros forneceu materiais com uma extraordinária gama de propriedades [1]. Devido à quantidade de materiais disponíveis e sua versatilidade em termos de propriedades, processamento e desempenho, o mercado continua direcionando a substituição de materiais como metal, papel e vidro por polímeros [2].

Os polímeros feitos de um monômero olefínico, que consiste apenas em átomos de hidrogênio e carbono, são chamados de poliolefinas. As poliolefinas possuem vantagens em relação aos substitutos metálicos e não-metálicos devido à sua maior durabilidade, menor densidade e elevada resistência aos ataques físicos e químicos [3]. Além disso, graças ao seu ciclo de vida mais limpo, produção, processamento, aplicação e reciclagem, em comparação com outros materiais, as poliolefinas são consideradas ideais para várias aplicações, como embalagens e outros descartáveis, agricultura, eletrodomésticos, eletrônicos, construção, comunicação, automotivos etc. [4].

Entre as poliolefinas, o polietileno (PE) utiliza eteno como monômero majoritário [5]. Conforme apresentado na Figura 1, o PE é responsável pela maior parcela do mercado dos principais polímeros do mundo, representando 38% das 257 milhões de toneladas do mercado global de termoplásticos em 2017 [6]. E segundo o relatório *Global polyolefin market forecast 2017-2025* [3], ele continuará a dominar o mercado até 2025.

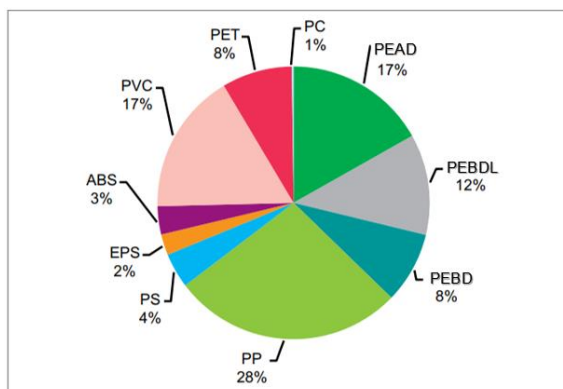


Figura 1 – Contribuição da demanda mundial dos principais polímeros em 2017 (adaptado de [6]).

Apesar das crescentes pressões ambientais sobre as sacolas plásticas e o desejo de soluções mais sustentáveis, o PE continuará a ser utilizado em aplicações onde pode oferecer uma vantagem de custo ou melhoria de desempenho. Entre 2010 e 2016 foram adicionadas 15,8 milhões de toneladas de capacidade de PE no mundo e para os próximos 5 anos projeta-se aumento de mais de 23 milhões de toneladas [6].

O desenvolvimento econômico de vários países na região da Ásia-Pacífico, Europa Central, Oriente Médio e América do Sul será o principal impulsionador do crescimento do consumo de PE. À medida que essas regiões se movem para economias mais baseadas no consumidor, o uso de plásticos em geral aumentará e o consumo de PE continuará a ser impulsionado pelas economias emergentes. Os investimentos para ampliação da capacidade mundial de PE estão concentrados nas áreas com custos de matéria-prima competitivos ou áreas com alto crescimento da demanda, como o Oriente Médio, América do Norte e Ásia-Pacífico, em particular a China. O crescimento da capacidade de produção nestas três áreas é um fator importante que afeta o comércio global e aumenta a concorrência no mercado internacional [6].

A grande disponibilidade de etano e GLP (propano e butano) do gás de xisto e a crescente competitividade de matérias-primas que isso traz estimularam uma enorme onda de investimentos em polímeros nos Estados Unidos e atraíram grandes investimentos no exterior. Grande parte desta nova capacidade de PE é destinada à exportação para Ásia, América Latina, Europa e África [7,8,9]. A Figura 2 apresenta a demanda real mundial por região de PE até 2016 e a projeção até 2027.

O PE tornou-se o polímero de maior volume comercial no mundo graças ao seu custo relativamente baixo e versatilidade, podendo ser empregado em uma infinidade de aplicações incluindo a produção de filmes, sacolas e embalagens; revestimentos para papel, metal e vidro; eletrodomésticos; brinquedos; tampas; tubos para diversos fluidos; garrafas e recipientes de diferentes formas e tamanhos [1,3,6]. A chave para a adaptabilidade do PE reside na sua morfologia semicristalina ajustável que pode ser controlada por manipulação molecular e pelas variáveis de processamento [10].

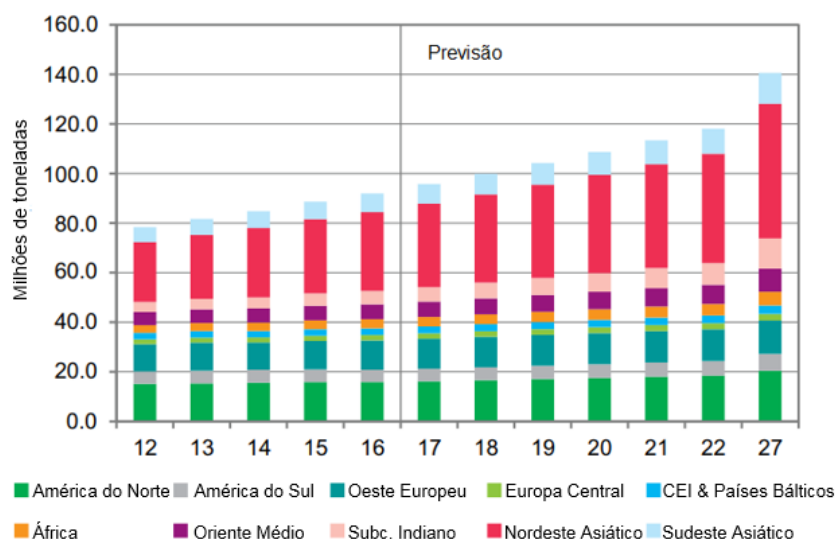


Figura 2 – Demanda mundial de PE (adaptado de [6]).

Os polietilenos são classificados de acordo com sua densidade e estrutura molecular. Seus três atributos principais são índice de fluidez, densidade e comonômero [6].

Apesar de existirem muitos tipos de homopolímeros e copolímeros de eteno, geralmente as resinas de PE são classificadas em três grandes categorias: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de alta densidade (PEAD). O PEAD representa a maior fração de PE produzida, seguida pelo PEBDL e PEBD [1,6].

Resinas de PEAD apresentam faixa de densidade tipicamente entre 0,94 e 0,97 g/cm<sup>3</sup> [10]. As resinas de PEAD homopolímero (sem comonômero) são bastante rígidas e possuem baixa resistência ao tensofissuramento (ESCR). Para contornar isso, pequenas quantidades de comonômero de  $\alpha$ -olefina (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno) são incorporadas na cadeia principal de PE. Isso diminui a cristalinidade, a densidade e a rigidez, mas aumenta o ESCR [1]. Para o PEAD utilizado principalmente em aplicações estruturais e envase de produtos químicos, tanto o alto ESCR quanto a resistência mecânica são qualidades desejáveis [11]. Portanto, é necessária uma boa avaliação e balanço das propriedades do material. Uma vez que as propriedades do polietileno sofrem forte influência dos parâmetros moleculares, como massa molar, distribuição de massa molar e características das ramificações [10], o objetivo deste trabalho é avaliar quais e como esses parâmetros influenciam nas propriedades finais do produto.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Avaliar a influência dos parâmetros moleculares (massa molar, quantidade e tipo de comonômero) em diversas propriedades do polietileno de alta densidade.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Produzir diferentes resinas de PEAD variando-se os 3 parâmetros chaves do PE: índice de fluidez, densidade e comonômero.
- Caracterizar os materiais após granulação quanto às suas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, físicas e químicas.
- Comparar diferentes técnicas e condições de ensaio para análise da mesma propriedade.
- Determinar a influência isolada de cada parâmetro molecular nas propriedades do PEAD.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão revisados os fundamentos teóricos que fornecem embasamento técnico científico a este trabalho. Na primeira parte, serão apresentadas as características gerais do PE, com foco na estrutura semicristalina e influência nas propriedades, com maior detalhamento no PEAD. Em seguida, será apresentado um breve resumo e comparação dos processos de produção de PEAD.

#### 3.1 POLIETILENO E A SEMICRISTALINIDADE

Na sua forma mais simples, a molécula de polietileno (PE) consiste em uma cadeia carbônica principal longa com um número par de carbonos e dois átomos de hidrogênio ligados a cada carbono e as extremidades da cadeia são encerradas com grupos metila. As resinas de PE quimicamente puras consistem em alcanos com a fórmula  $C_{2n}H_{4n+2}$ , em que  $n$  é o grau de polimerização, isto é, o número de monômeros de etileno polimerizados para formar a cadeia [10]. Apesar do PE ser composto apenas de átomos de carbono e hidrogênio, a organização das moléculas é muito complexa, com um número quase infinito de estruturas moleculares possíveis. São essas estruturas complexas que fornecem as propriedades únicas das diferentes resinas de PE e permitem que o material seja duro e rígido ou macio e flexível, com alta ou baixa temperatura de fusão [12].

O PE é um polímero semicristalino e é praticamente impossível preparar um *grade* de PE sólido que seja 100% amorfo ou 100% cristalino e todos os produtos de PE comerciais são semicristalinos [10]. No nível microscópico básico o PE consiste em cristais lamelares semelhantes a fitas que são separados um do outro por camadas não-cristalinas e todos eles são mantidos juntos por cadeias cruzando as interfaces [13, 14].

A fase cristalina ou os cristalitos são cristais submicroscópicos e estão cercados por uma fase amorfa, que compreende uma fase desordenada e uma camada parcialmente ordenada adjacente aos cristalitos, denominada região

interfacial ou interface que é formada por segmentos de cadeia que exibem diferentes graus de ordem [10].

A espessura dos cristalitos em amostras moldadas de PEAD é normalmente entre 80 e 200 Å com dimensões laterais de até vários micrometros. Amostras de PEBD e PEBDL possuem tipicamente cristalitos mais finos, com dimensões laterais menores. As regiões não-cristalinas separando os cristalitos podem variar de cerca de 50 a 300 Å. O comprimento de uma molécula típica de polietileno estendida é superior a 10.000 Å, o que é muito maior do que a espessura dos cristalitos. Com isso os segmentos de qualquer molécula devem atravessar a espessura de uma ou mais regiões ordenadas e desordenadas muitas vezes, na forma de moléculas de amarração, alças soltas ou extremidades soltas de cadeia [10]. A Figura 3 exemplifica os tipos de moléculas presentes no PE, sendo que as extremidades soltas são cadeias ciliadas suspensas a partir da extremidade de uma cadeia cristalina, as alças soltas são cadeias que começam e terminam na mesma lamela e as moléculas de amarração são cadeias que começam e terminam em lamelas adjacentes [15 - 18].

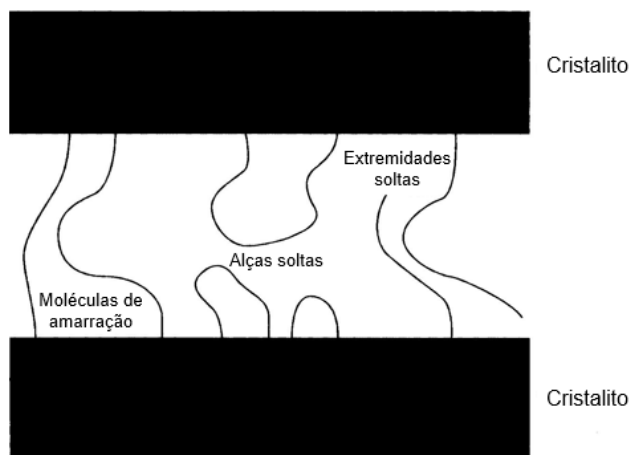


Figura 3 – Tipos de moléculas presentes no PE (adaptado de [10]).

O conceito de moléculas de amarração foi proposto pela primeira vez por Brown e Ward [19] em seu estudo da fratura frágil do polietileno. Segundo os autores existem dois tipos de ligações interlamelares de suporte de carga na fase amorfa do polietileno. O primeiro tipo consiste de ligações covalentes proveniente das moléculas de amarração, enquanto o segundo tipo envolve ligações de van der Waals entre cadeias amorfas provenientes dos

emaranhados físicos de cadeias [15, 16]. Verificou-se que o estresse de fratura frágil é, portanto, uma soma das tensões realizadas por ambos os tipos de ligações [16, 20, 21].

As propriedades mecânicas dos polímeros semicristalinos são governadas em grande parte pela presença dessas conexões moleculares que proporcionam uma ligação covalente muito forte. Se elas não existissem os cristalitos seriam mantidos juntos apenas por interações fracas de van der Waals ou hidrogênio e escorregariam facilmente um pelo outro ou se separariam um do outro sob tensão, o que resultaria em fragilidade macroscópica do material [14].

Essas estruturas presentes na rede molecular que conectam as lamelas atuam como transmissores de estresse que aumentam a resistência à propagação de fissuras [17, 22, 23]. Elementos como moléculas de amarração, emaranhamentos, interface (cristal/amorfa) parcialmente ordenada e possivelmente a percolação parcial da fase cristalina participam da rede molecular que é provavelmente essencial para transmitir a tensão aplicada através das pilhas de lamelas e a contribuição mecânica de cada elemento dificilmente pode ser dissociada por métodos experimentais [17].

Como as camadas cristalinas e amorfas estão intimamente ligadas por fortes ligações covalentes ao longo das numerosas cadeias que cruzam as interfaces, é virtualmente impossível separar a lamela da camada amorfa adjacente. Como resultado dessa conectividade de fase forte, as lamelas e as camadas amorfas adjacentes podem se deformar apenas simultaneamente e consistentemente para manter a continuidade do material. Qualquer desobediência disso resulta no início de fenômenos de fratura que levam rapidamente à falha do material. Essa condição induz, por sua vez, a algumas restrições de deformação fortes adicionais em cada fase. Portanto, a influência mútua da deformação de ambos os componentes, uma sobre a outra, não pode ser negligenciada [14, 24, 25]. Todo o processo de deformação ocorre de forma combinada e simultânea de ambos os componentes. Em baixas tensões, o processo de deformação é governado pela fase cristalina. Embora o papel primário das camadas amorfas no estágio inicial da deformação seja transferir a tensão para e entre os cristalitos, seu cisalhamento (deslizamento interlamelar) suporta significativamente a deformação das lamelas cristalinas, permitindo que o material acomode totalmente a deformação (ajuste à nova forma forçada pela



deformação). A administração da deformação pela fase cristalina dura enquanto o estresse da rede molecular continuamente crescente na fase amorfa cisalhada permanecer abaixo da tensão relacionada à deformação dos cristalitos [14, 26].

O polietileno pode falhar por ruptura dúctil ou frágil. A falha dúctil acontece quando a carga é aplicada de forma relativamente rápida e o material sofre estágios de fluência, estiramento e tensão. A falha frágil, por outro lado, ocorre quando uma carga baixa (por exemplo, 10% de tensão de escoamento) é aplicada durante um tempo muito longo. A quebra sob tensão ambiental ou tensofissuramento (ESC - *environmental stress cracking*) é uma falha do tipo frágil [16, 26, 27].

Durante a deformação dúctil uma carga de tração é aplicada normal à face das lamelas e as moléculas de amarração esticam, passando do estado apresentado na Figura 4a para o da Figura 4b. Em um certo ponto, entretanto, elas não podem ser mais esticadas (Figura 4c). Nesse momento, as lamelas se dividem em unidades menores (Figura 5a), chamadas de "blocos de mosaico" [28, 29] e são incorporadas diretamente numa nova morfologia (Figura 5b). Como as moléculas de amarração são essencialmente o "cimento" que mantém os "tijolos" lamelares juntos, sua integridade é crítica para que ocorra um comportamento do tipo dúctil. Na deformação frágil as três primeiras etapas deste processo são semelhantes àsquelas ilustradas na Figura 4. No entanto, a tensão necessária para levar à quebra das lamelas em unidades menores não é alcançada. Embora sob baixo nível de estresse, com o tempo as moléculas de amarração podem começar a se desenrolar e relaxar. Após um período de tempo finito, a maioria das moléculas de amarração desembaraça-se de modo que a carga não pode ser suportada pelas poucas moléculas de amarração restantes e, como resultado, o material falha de maneira frágil. Assim, o material passa do estado da Figura 4 para o da Figura 6. Em comparação com a falha dúctil, um polímero que sofre uma falha frágil tem uma quebra limpa com pouca deformação do material. A olho nu, a superfície da fratura parece lisa [15, 16].

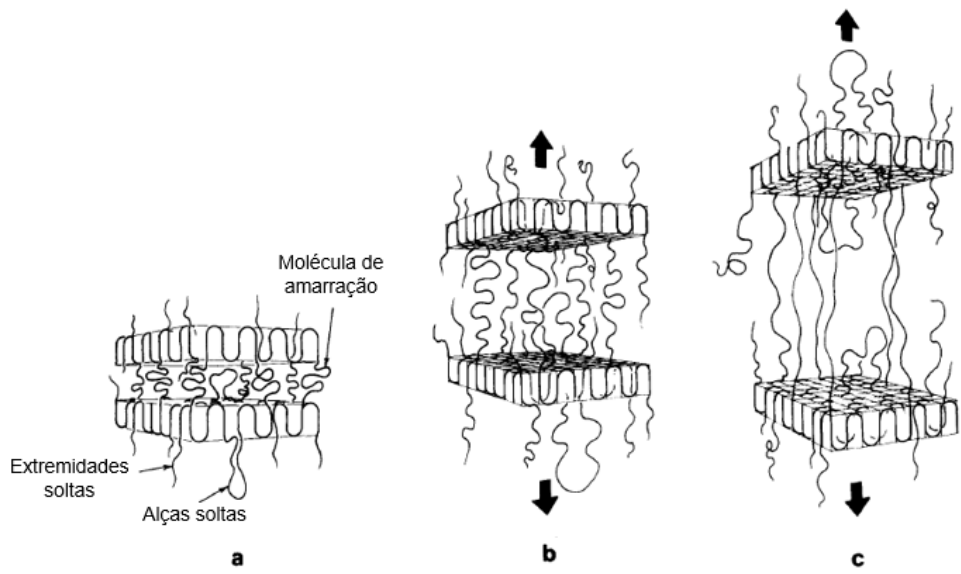


Figura 4 – Etapas iniciais da deformação no PE (adaptado de [15,16]).

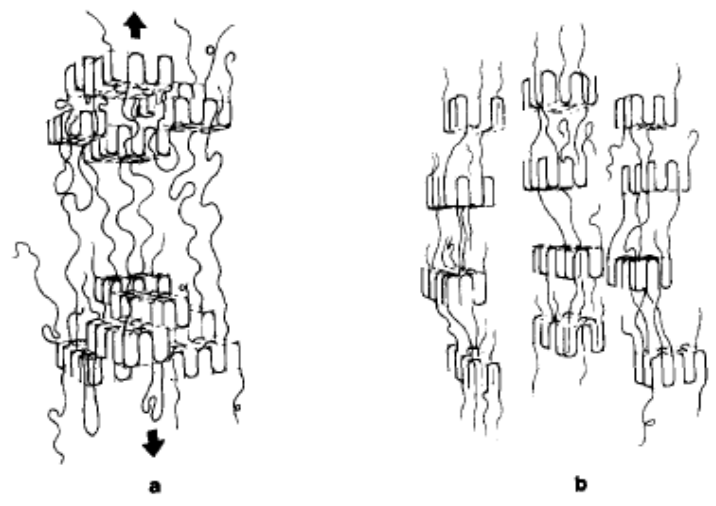


Figura 5 – Etapas da deformação dúctil no PE (adaptado de [15,16]).

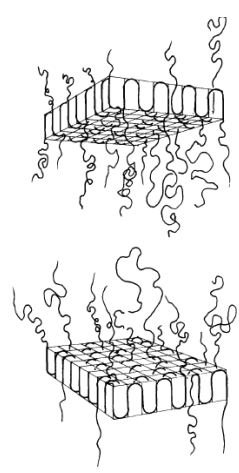


Figura 6 – Etapa final da deformação frágil no PE (adaptado de [15,16]).

A grande deformação das camadas e domínios amorfos leva também a uma destruição parcial (erosão) da rede molecular [30-33], principalmente pela dissociação de elos criados pelas cadeias entrelaçadas (desemaranhamento), sendo a cisão de cadeias um processo marginal [30]. Como resultado da destruição gradual da rede, uma parte crescente da deformação se torna irreversível, de modo que a memória do polímero do estado inicial é apagada: a amostra deformada não é mais capaz de retornar a sua forma original mesmo após o aquecimento acima do ponto de fusão [14].

Os parâmetros da estrutura molecular que determinam a rede de moléculas de amarração e cristais são a massa molar (MM), distribuição de massa molar (DMM), quantidade de ramificações de cadeia curta (SCB – *short chain branching*), posição do SCB em relação à distribuição de massa molar e o comprimento do SCB [15, 34, 35]. A história térmica tem influência na formação da rede, mas é secundária a esses parâmetros moleculares [36].

Baseado no trabalho de Brown e Ward [19] e em observações experimentais, Huang e Brown [37] desenvolveram uma equação para explicar a fração da área da região amorfa ocupada por moléculas de amarração em função da massa molar média ponderal ( $M_w$ ) do polímero. Foi observado que existe uma massa molar crítica para a formação de moléculas de amarração. Abaixo de 18.000 g/mol de massa molar nenhuma molécula de amarração pode ser encontrada [37]. Quanto maior a massa molar, mais longas são as cadeias poliméricas, resultando em mais moléculas de amarração e interligações de moléculas mais efetivas [16, 18, 34, 35]. O número de emaranhados é influenciado pelo comprimento da cadeia, sendo que cadeias maiores têm maior número de enredamentos do que as menores e menos cadeias móveis demoram mais tempo a separar-se umas das outras e das lamelas cristalinas [16].

O número de moléculas de amarração também aumenta com a quantidade de SCB [15, 16]. Nas poliolefinas, a cristalinidade está diretamente relacionada à quantidade de comonômero  $\alpha$ -olefina incorporado ao copolímero [18]. A presença de ramificações curtas tende a inibir a cristalinidade do material, levando à redução da densidade do material, pois elas não entram na estrutura lamelar firmemente empacotada [38-40]. Como os SCBs são responsáveis pelas seções não-cristalizáveis das cadeias poliméricas, um aumento no SCB (até um limite) aumentará a probabilidade de formação de moléculas de amarração [16,

18, 37, 40, 41]. As ramificações curtas beneficiam a formação de ligações interlamelares e dificultam o processo de desemaranhamento. No entanto, também interrompem as regularidades do cristalito e diminuem a força do cristalito [16].

O tipo de comonômero  $\alpha$ -olefina utilizado também influencia na formação de moléculas de amarração, sendo beneficiada por ramificações curtas maiores (olefinas maiores) [11, 18]. É bem conhecido que o metil e, em menor extensão, a ramificação etil podem torna-se parte das lamelas cristalinas do polietileno [42]. O aumento do tamanho dos SCBs diminui essa probabilidade de cocrystalização e, portanto, favorece a formação de moléculas de amarração [18] e aumenta a resistência ao deslizamento das moléculas [11, 16].

Além disso, a formação de moléculas de amarração é beneficiada pela distribuição reversa das ramificações de cadeia curta, ou seja, um alto grau de SCB nas cadeias mais longas na distribuição de massa molar [43-45]. A colocação de SCB preferencialmente nas moléculas mais longas resulta em cinética de cristalização mais lenta em temperaturas de cristalização altas em relação ao material com ramificações nas cadeias curtas [46]. A maioria das poliolefinas comerciais são produzidas com catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta ou Phillips em um único reator. Estes catalisadores possuem vários tipos de sítios ativos que produzem cadeias de diferentes MMs médias e teores de SCB, sendo que os tipos de sítios que fazem as cadeias mais curtas são também os que fazem as cadeias com maiores teores de SCB [18, 47].

A presença (ou falta) de moléculas de amarração é um dos fatores críticos para determinar se um polímero semicristalino (que está acima da temperatura de transição vítrea) é frágil ou dúctil [34]. Devido ao grande comprimento e largura das lamelas, bem como à conectividade de fase muito forte, a deformação da camada amorfa é significativamente restringida pela condição de integridade das lamelas adjacentes, o que força a sua única deformação cooperativa. Esta cooperação é a principal fonte de ductilidade excepcional de polímeros semicristalinos [14].

As fases ordenadas e desordenadas são importantes no processo de deformação do PE. A fase amorfa não é apenas um meio complacente que meramente transmite tensões aos cristais, mas é um elemento ativo da estrutura que ajusta o comportamento de deformação dos cristais e na verdade é capaz

de controlar a resposta do polímero em altas deformações [31]. A contribuição da fase cristalina para a tensão é praticamente constante em uma ampla faixa de deformação, enquanto o componente de estresse da fase amorfa aumenta substancialmente com a deformação e se torna maior que o componente cristalino em altas deformações. A topologia da rede molecular das camadas amorfas influencia profundamente o processo de deformação não só da fase amorfa, mas também da fase cristalina, bem como do comportamento pós-deformação (recuperação da tensão) [14].

Um polietileno constituído apenas de matrizes cristalinas seria um material quebradiço e uma amostra totalmente amorfa seria um fluido altamente viscoso. Na prática, é claro, o polietileno é um material resistente e resiliente [10]. A fase cristalina proporciona rigidez e alta temperatura de amolecimento, enquanto que a fase amorfa proporciona flexibilidade e alta resistência ao impacto [48].

Como as moléculas de amarração são importantes nos processos de falha frágil do polietileno, materiais com concentrações relativamente altas de moléculas de amarração são mais resistentes a esses tipos de falhas [15]. A redução da mobilidade da rede devido a um número crescente de emaranhamentos de cadeia mostrou aumentar a resistência ao tensofissuramento das resinas [16, 18]. Maior número de moléculas de amarração permite que o material suporte grandes tensões [34]. Se a proporção de moléculas de amarração for muito alta, o material apresentará alta ductilidade, porém rigidez muito baixa [15].

A diminuição da cristalinidade significa menor densidade do material. A densidade está diretamente associada à rigidez e à resistência à tração do polímero (propriedades mecânicas de curto prazo) [16]. As propriedades de baixa deformação do material, tais como tensão de escoamento e módulo de elasticidade, são largamente determinadas pelas propriedades físicas da região cristalina [49]. Foi demonstrado que a densidade de moléculas de amarração é determinante na concentração de estresse na fase cristalina [50]. Autores estudaram a dependência da tensão de escoamento no conteúdo de moléculas de amarração calculada pelo modelo de Huang-Brown [44]. Uma relação linear foi encontrada e a avaliação numérica revelou que a concentração de tensão nos

cristais lamelares através de moléculas de amarração causa sua fragmentação [51].

Deformações maiores como alongamento, propagação de fissuras e ruptura, são principalmente controladas pela região amorfa do polímero, fortemente relacionado com a presença das moléculas de amarração [41, 44]. A densidade das moléculas de amarração é o fator primário que determina a taxa de crescimento lento de fissuras (SCG – *slow crack growth*), pois para um dado estresse aplicado, a força média em uma molécula de amarração é inversamente proporcional à densidade de moléculas de amarração. Os cristais são importantes porque sua força determina a resistência ao processo de desemaranhamento, e a distância média entre lamelas adjacentes influencia na probabilidade de formar uma molécula de amarração [33]. A etapa de iniciação do dano inclui a formação da zona de deformação que está fortemente associada à tensão de escoamento e à rigidez do material [52].

Vários fatores externos (não diretamente relacionados com a microestrutura da cadeia) podem influenciar as propriedades do PE, como a história térmica da amostra, a temperatura de processamento e a pressão de moldagem. Essas variáveis externas geralmente estão relacionadas a mudanças na morfologia do cristal e a defeitos superficiais [18, 53, 54].

As propriedades físicas exibidas pelo polietileno são regidas pelas proporções relativas de cristalitos e as fases não-cristalinas e seu tamanho, forma, orientação e conectividade [48]. As proporções entre as fases cristalinas e não-cristalinas, o grau de conectividade entre os cristalitos vizinhos e sua morfologia específica são governadas pelas características moleculares e pelas condições de preparação. Podem ser criadas resinas adequadas para a maioria dos processos comerciais de fabricação de termoplásticos controlando a massa molar, a distribuição de massa molar e as características das ramificações. A manipulação do PE antes e durante a sua cristalização também influencia nas propriedades do estado sólido. Desta forma, as resinas de PE podem ser adaptadas a diversas utilizações finais em virtude de suas propriedades físicas e características de processamento [10].

Apesar de existirem muitos tipos de homopolímeros e copolímeros de eteno, geralmente as resinas de PE são classificadas em três grandes

categorias: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de alta densidade (PEAD) [12].

### 3.2 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD)

O polietileno de alta densidade é quimicamente a estrutura mais próxima de um polietileno puro. Consiste principalmente em moléculas não ramificadas com poucos “defeitos” para dificultar sua organização. A natureza linear do PEAD permite o desenvolvimento de altos graus de cristalinidade, que resultam nas resinas de PE de maior densidade. Algumas resinas deste tipo são copolimerizadas com uma concentração muito pequena de 1-alcenos (1-buteno ou 1-hexeno), de modo a reduzir ligeiramente o nível de cristalinidade. As resinas de PEAD possuem densidade na faixa de 0,94 a 0,97 g/cm<sup>3</sup> [10, 12].

O PEAD foi produzido pela primeira vez comercialmente pela Phillips Petroleum no final da década de 1950 [6, 12]. O primeiro grande consumo foi na produção de bambolês pelo fabricante de brinquedos Wham-O, em meados de 1958 [1]. E graças às suas propriedades, hoje em dia o PEAD é utilizado nas mais diversas aplicações, sendo o PE mais consumido no mundo (ver novamente Figura 1) [6]. A Figura 7 apresenta a capacidade mundial instalada de PEAD real até 2017 e a projeção a partir de 2018. Até 2022 espera-se que um adicional de mais de 13 milhões de toneladas de capacidade entre em operação, um aumento de 27% em relação à capacidade em 2017 [55].

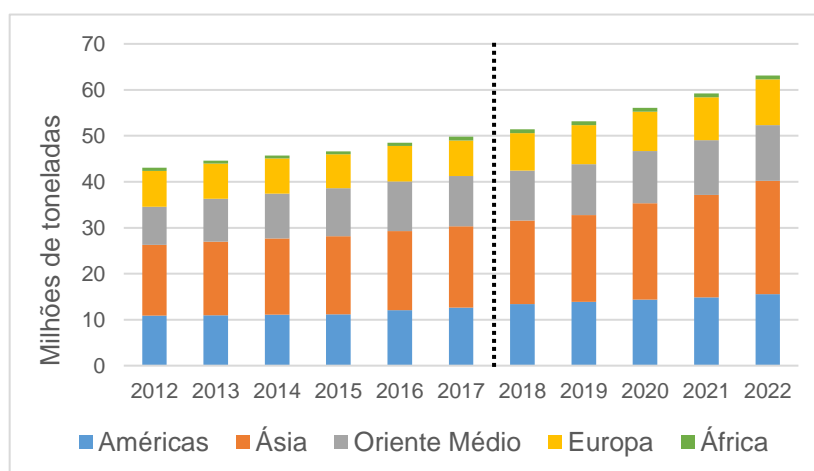


Figura 7 – Capacidade mundial de produção de PEAD por região (adaptado de [55]).

A maior cristalinidade confere ao PEAD maior rigidez e menor permeabilidade dentre os PEs, combinação que o torna adequado para aplicação em embalagens domésticas e industriais de pequeno, médio e grande volume. Garrafas sopradas de PEAD são usadas para envase de leite, iogurte, suco, detergente, amaciante, água sanitária e óleo lubrificante. Possui tenacidade e resistência ao tensofissuramento adequado para o uso em tanques de combustível, bombonas e tambores que requerem aprovações específicas para armazenagem e transporte de cargas perigosas. É utilizado em embalagens de fármacos, cosméticos, produtos químicos e agroquímicos, como herbicidas e pesticidas. Sua baixa permeabilidade, boas propriedades organolépticas e alta resistência à corrosão e à abrasão são atributos desejáveis para tubulações de água, esgoto e gás natural. É empregado no revestimento de fios e cabos e para produção de brinquedos. A boa resistência à tração do PEAD torna-o adequado para aplicações de filmes portadores de carga a curto prazo, como sacolas de supermercado e sacos de lixo. A resistência química e a baixa permeabilidade das chapas de PEAD são exploradas na sua utilização como filme para contenção de resíduos líquidos e sólidos. Devido a sua elevada barreira à umidade também é utilizado como uma camada nas embalagens de alimentos secos, como cereais e biscoitos. Outras aplicações do PEAD incluem produtos moldados por injeção como copos, caixas, baldes, potes e recipientes para armazenagem de alimentos [1, 10, 12, 57].

As peças moldadas feitas de PEAD são materiais brancos e opacos e ao toque apresentam aspecto ceroso. A manipulação agressiva da peça pode produzir deformação permanente, com algum clareamento na região da dobra. No geral não apresentam gosto ou cheiro. Os filmes finos de PEAD exibem um som nítido e distinto quando manipulados e aceitam facilmente vincos permanentes. Os filmes se deformam substancialmente quando esticados, sendo que certas partes se deformam mais que outras, tornando-se brancas no processo. Uma vez perfurado, filmes finos de PEAD rasgam de forma fácil [10].



### 3.3 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE PEAD

O PEAD pode ser produzido utilizando tanto catalisadores multi-sítios (catalisadores de cromo e Ziegler-Natta) como de sítio único (metallocenos e pós-metallocenos). O PEAD pode ser obtido industrialmente através de três processos de produção de PE à baixa pressão. Simplificadamente os processos de produção de PE à baixa pressão são classificados em três grupos básicos de acordo com suas condições de reação [56-59]:

- Processo em solução: a polimerização ocorre em meio líquido, utilizando um solvente que dissolve o polímero.
- Processo em suspensão (Slurry): a polimerização ocorre em meio líquido, utilizando um diluente hidrocarboneto em que o polímero não se dissolve, permanecendo suspenso no meio.
- Processo em fase gás: a polimerização ocorre em um leito fluidizado de partículas de polímero em que é utilizado um gás inerte ou mistura de gases para fluidização.

Na Tabela 1 estão as condições de reação dos processos de produção à baixa pressão, sendo que diferentes fontes apresentam faixas levemente distintas [10, 12, 58, 60].

Tabela 1 – Processos de produção do PEAD e condições de reação (adaptado de [10, 12, 58, 60]).

<b>Parâmetro</b>	<b>Solução</b>	<b>Suspensão</b>	<b>Fase Gás</b>
Tipo de reator	CSTR	Loop ou CSTR	Leito fluidizado ou leito agitado
Meio de transporte e mistura	Solvente	Diluente	Gás inerte ou mistura de gases
Polímero	Solubilizado	Sólido	Sólido
Temperatura (°C)	120 - 300	60 - 110	70 - 110
Pressão (atm)	25 - 200	5 - 40	15 - 35
Tempo de residência	1 - 15 min	1 - 3 h	2,5 - 4 h

No processo em solução, tanto o catalisador quanto o polímero resultante estão dissolvidos em um solvente que posteriormente é removido para isolar o polímero. A polimerização é realizada num reator tipo tanque agitado (CSTR – *continuous stirred tank reactors*); acima da temperatura de fusão do polietileno num solvente hidrocarboneto. Alguns solventes comuns são n-alcenos tais como heptano e hexano e vários solventes alicíclicos saturados tais como o ciclohexano. A seleção da temperatura de operação é limitada pela temperatura da solução do polietileno no solvente, sendo que solventes menos eficientes requerem temperaturas mais elevadas. Possui tempos de residência menores e, conseqüentemente, tempos de transição de produtos mais curtos, permitindo assim uma flexibilidade significativa na produção de uma ampla gama de produtos em um ciclo de produção curto (mais de 100 resinas em um ciclo de produção mensal). O teor de eteno nos reatores varia entre 8 e 10% e a corrente do produto contém até 30-35% em massa do polímero fundido. O polímero formado é separado por evaporação do solvente e dos monômeros que não reagiram e então é peletizado. A conversão no processo de solução é superior a 95% [10, 12, 56, 58, 59].

O processo em suspensão é conduzido em um diluente inerte em que o catalisador está afixado a um suporte inerte e o polímero formado durante a produção permanece suspenso no meio líquido; nunca se dissolve. A polimerização ocorre a uma temperatura abaixo da temperatura de fusão do polietileno num líquido no qual o polímero é essencialmente insolúvel. O processo em suspensão pode ser realizado em um reator do tipo tanque agitado ou em um reator tipo loop. Os reatores tipo tanque agitado são normalmente utilizados em processos em suspensão de dois estágios (bimodal). O reator é preenchido com uma pasta de partículas de polímero suspensas em um diluente hidrocarboneto de baixo ponto de ebulição. O diluente utilizado pode ser isobutano, isopentano, hexano ou heptano. A temperatura e a pressão de operação dependem do reator e do tipo de diluente utilizado. Como no processo em suspensão não é necessário que o solvente dissolva o produto, são utilizadas temperaturas de reação mais baixas. A concentração de partículas de polímero na suspensão é mantida entre 20 e 25% em massa. O catalisador permanece suspenso e o polímero, tal como é formado, precipita do diluente. O diluente é recuperado e alimentado de volta ao reator. O polímero é purgado sem

hidrocarbonetos e transferido para uma extrusora. Apresenta valores elevados de conversão, de 97 a 98% [10, 12, 56-59].

Em um reator em fase gás a polimerização ocorre num leito fluidizado de partículas de polímero. É utilizado um gás inerte ou uma mistura de gases para fluidização. O processo em fase gás pode ser conduzido em reatores de leito fluidizado ou em reatores de leito agitado (reatores verticais e horizontais). O catalisador suportado é adicionado diretamente ao leito fluidizado e um fluxo de gás circula entre o leito de polímero e um permutador de calor para remover o calor de polimerização. O fluxo de gás inclui eteno, uma  $\alpha$ -olefina (em reações de copolimerização), hidrogênio, que é usado para controle de massa molar e nitrogênio (um componente inerte). A mistura de gases sai pela parte superior do reator, é comprimida, resfriada, sua composição é reconstituída e a mistura de gases é devolvida ao reator. Assim que uma partícula de catalisador entra no reator ela começa a polimerizar o eteno e, como resultado, o tamanho de partícula média de polímero aumenta gradualmente de 15 a 20 vezes em comparação com o diâmetro da partícula de catalisador original. A resina particulada é removida continuamente do reator. O polímero é recuperado como um pó sólido que é peletizado.

A conversão de eteno num processo fase gás é superior a 95%. A polimerização ocorre a temperaturas abaixo da temperatura de fusão do produto, o que evita que os grânulos de polietileno se fundam em pedaços que possam obstruir o reator. Sem solvente inerte para ajudar a absorver o calor da polimerização, é muito importante evitar pontos quentes no leito para evitar a incrustação. Devido à capacidade de resfriamento limitada do gás de fluidização, os tamanhos dos reatores e os volumes dos leitos nos reatores são bastante elevados, resultando em tempos de residência e de transição de produto longos. A taxa de produção de um reator em fase gás é determinada pela quantidade de calor que pode ser removido. O resfriamento adicional da mistura de reação pode ser conseguido por pré-compressão do monômero a uma pressão mais elevada do que a necessária para a polimerização; quando o eteno se expande no reator, esfria os reagentes. Foram desenvolvidas tecnologias em modo condensado e supercondensado para aumentar a produtividade nos reatores de fase gasosa. Todas essas tecnologias utilizam, de uma forma ou de outra, evaporação de um líquido para melhorar a remoção de calor. A entalpia de vaporização absorve o

calor extra, permitindo taxas de produção mais altas. A remoção do calor latente pela evaporação do agente de condensação aumenta a taxa de produção em 35% e sob condições de supercondensação pode aumentar a taxa de produção em até 75%. As tecnologias que empregam a operação em modo condensado observam redução de até mais da metade do tempo de residência e alcançam produtividade de reator até quatro vezes maior do que a fase gasosa clássica sem condensação. A operação em modo condensado não afeta as propriedades do produto [10, 12, 56-60].

Os processos em fase gasosa têm vantagens inerentes sobre outros processos, pois são mais simples, com a ausência de muitas das operações unitárias necessárias em processos de fase líquida, o que resulta em menores investimentos e custo operacional [59]. O processo em fase gás pode reduzir os custos de construção em até 30% e os custos operacionais em até 35% em relação aos processos convencionais de fase líquida [60]. Para processos em solução ou em suspensão conduzidos em um reator CSTR há necessidade de remover o solvente ou diluente em uma etapa pós-produção e esta etapa possui um alto consumo de energia associada [58]. Outro benefício do processo em fase gás, em relação à não utilização de hidrocarboneto líquido, é que quanto maior o volume de líquido (solvente ou diluente) utilizado, maior é o potencial de envenenamento do catalisador. Os venenos de catalisadores incluem ar e água, os quais devem ser rigorosamente excluídos das correntes de solvente e monômero. O envenenamento do catalisador leva à redução da produtividade e da massa molar média do produto [10]. As plantas de processo em fase gás são chamadas de “*swing units*”, pois são capazes de produzir PEAD e PEBDL [58]. A Figura 8 apresenta as capacidades dos diferentes processos de produção de PE à baixa pressão em termos de densidade e índice de fluidez.

Os processos em solução podem produzir PE em uma ampla gama de densidades, mas apenas uma faixa limitada de índices de fluidez. À medida que o índice de fluidez diminui, a massa molar aumenta e a viscosidade da solução também aumenta. Em algum momento, o aumento da viscosidade limita a operabilidade e a produtividade do reator. Assim, os processos de solução não são adequados para fazer PE de alta massa molar. Por outro lado, os processos em suspensão possuem capacidade de produzir PE em uma ampla gama de índice de fluidez, porém a faixa de densidade atingida é limitada. À medida que

a densidade diminui, a solubilidade da resina no diluente aumenta. A uma densidade de cerca de 0,930 g/cm<sup>3</sup>, ocorre dissolução suficiente para obstruir o reator. Assim, os processos em suspensão não são adequados para a produção de PEBD e PEBDL [59-61].

Os processos em fase gasosa, que não envolvem qualquer fase líquida na zona de reação, não são limitados por solubilidade e/ou viscosidade. Assim, um processo de fase gasosa pode produzir uma gama completa de PE com densidades de 0,91-0,97 g/cm<sup>3</sup> e índices de fluidez de <0,01 g/10 min até 200 g/10min [59-63]. O processo em fase gás é capaz de produzir resinas em toda a gama de densidade e IF (Figura 8), mas pode encontrar dificuldade na produção de resinas com densidades ou índice de fluidez muito baixos devido à viscosidade e à aglomeração de partículas [59].

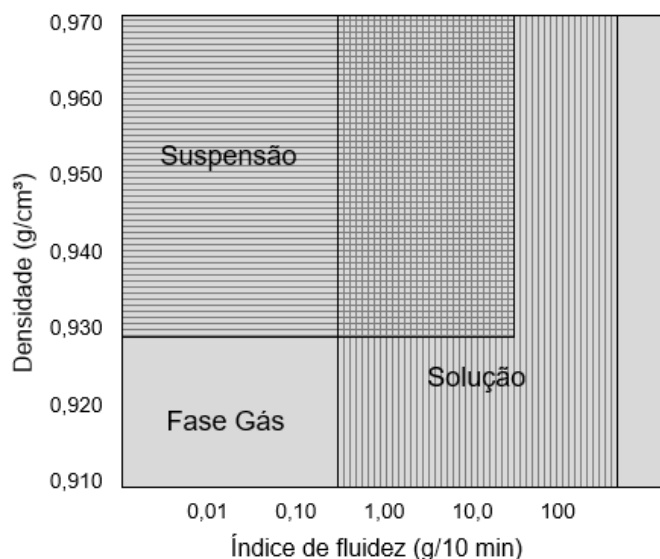


Figura 8 – Capabilidade dos processos de produção de PE à baixa pressão em termos de densidade e índice de fluidez (adaptado de [59-62]).

Desde o seu desenvolvimento o processo em fase gás tem dominado as adições de novas capacidades de produção de PE. Mas a Figura 9 mostra que, em relação à capacidade instalada de produção dedicada de PEAD em 2013, o processo em suspensão dominava, representando 73%; e as plantas de fase gás representavam mais de 25% [56].

Na Tabela 2 estão as principais tecnologias e licenciadores dos processos de produção de PE em fase gás, solução e suspensão.

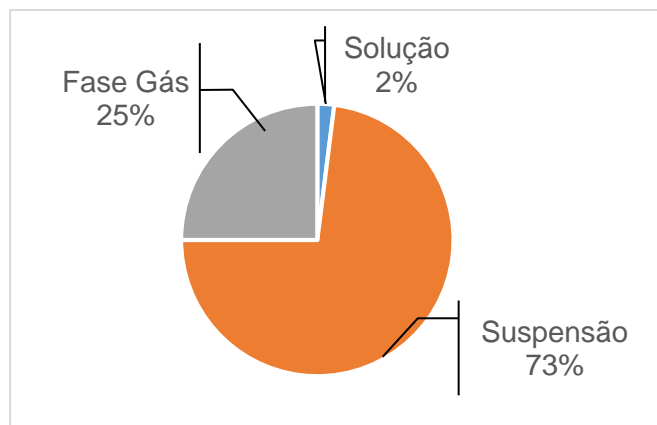


Figura 9 – Capacidade por processo de produção dedicada de PEAD instalada em 2013 (adaptado de [56]).

Tabela 2 – Principais tecnologias e licenciadores por tipo de processo de produção de PEAD (adaptado de [56, 59]).

Fase Gás	Solução	Suspensão
<ul style="list-style-type: none"> <li>• UNIPOL (Univation)</li> <li>• PRODIGY (Univation)</li> <li>• INNOVENE G (INEOS)</li> <li>• SPHERILENE (LyondellBasell)</li> <li>• LUPOTECH G (LyondellBasell)</li> <li>• EVOLUE (Mitsui)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• BORCEED (Borealis)</li> <li>• DOWLEX (Dow)</li> <li>• SCLAIRTECH (NOVA)</li> <li>• Advanced SCLAIRTECH (NOVA)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• MarTECH (Chevron Phillips)</li> <li>• BORSTAR (Borealis)</li> <li>• INNOVENE S (INEOS)</li> <li>• HOSTALEN (LyondellBasell)</li> <li>• MITSUI CX (Mitsui)</li> <li>• SOLVAY LOOP (Solvay)</li> <li>• NISSAN/MARUZEN/EQUISTAR (LyondellBasell)</li> <li>• MITSUBISHI/NIPPON/SHOWA DENKO (JPE)</li> <li>• USI</li> <li>• NISSEKI</li> </ul>

Embora existam inúmeras tecnologias disponíveis, conforme verificado na Tabela 2, um pequeno número de tecnologias domina o mercado de PEAD. As quatro tecnologias: MarTECH, UNIPOL, HOSTALEN e MITSUI CX representaram 71% da capacidade instalada em 2013. Com a adição de mais cinco tecnologias: INNOVENE S, BORSTAR, EQUISTAR-MARUZEN, INNOVENE G e SPHERILENE S, 91% da capacidade global é contabilizada [56].

## 4. EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Para realização deste estudo, foram produzidos 5 PEADs variando-se os 3 parâmetros chaves do PE: índice de fluidez, densidade e comonômero, com o objetivo de avaliar a influência isolada de cada parâmetro molecular nas propriedades do PEAD. A Tabela 3 apresenta as faixas metas de densidade e IF solicitadas para produção dos materiais e os valores reais obtidos. Para facilitar a identificação, as amostras foram nomeadas de forma que os primeiros números representam o IF meta das amostras, os dois últimos números refletem o final da densidade e a letra corresponde ao comonômero utilizado (B para buteno e H para hexeno).

Tabela 3 – Metas solicitadas e os valores reais dos PEADs obtidos.

Formulação	Comonômero	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )		IF (190 °C/21,6 kg)	
		Meta	Realizado	Meta	Realizado
1247B	Buteno	0,947	0,947	12	11
1251B	Buteno	0,951	0,951	12	13
1251H	Hexeno	0,951	0,951	12	11
754H	Hexeno	0,954	0,954	7	7
554H	Hexeno	0,954	0,954	5	5

### 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os materiais produzidos foram aditivados e granulados em extrusora monorosca Oryzon OZ-E-EX-L-25 de diâmetro de rosca 25 mm e razão L/D=25, utilizando-se os parâmetros de granulação da Tabela 4. As condições de extrusão foram determinadas de maneira a garantir a mistura adequada dos PEADs com os aditivos sem causar degradação na resina.

Tabela 4 – Parâmetros de processamento das amostras de PEAD.

<b>Parâmetro de processamento</b>	<b>Valor</b>
Zona 1 (°C)	80
Zona 2 (°C)	120
Zona 3 (°C)	150
Zona 4 (°C)	180
Zona 5 (°C)	190
Zona 6 (°C)	190
Massa (°C)	190
Furos da matriz	3
Perfil de rosca	Transporte
Rotação da rosca (rpm)	60
Velocidade de puxamento (m/min)	5,2 – 5,3

### 4.3 MÉTODOS

Esse item aborda as metodologias utilizadas na execução das análises de caracterização da microestrutura dos PEADs e na avaliação das propriedades das amostras. A Figura 10 apresenta um fluxograma das análises realizadas.

As metodologias de preparação dos corpos de prova e de caracterização são descritas a seguir.



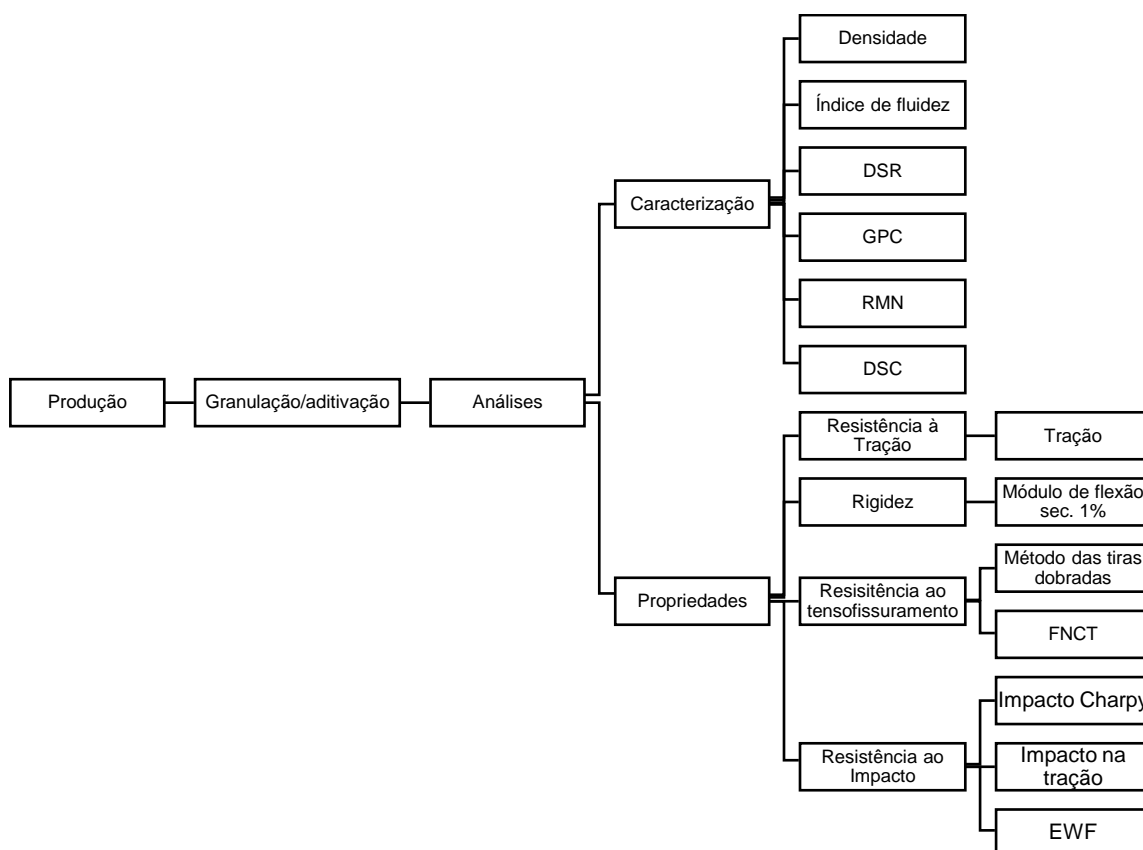


Figura 10 – Fluxograma das análises realizadas nos PEADs produzidos.

### 4.3.1 Caracterização

As análises de caracterização são as que determinam as características intrínsecas do material.

#### 4.3.1.1 Densidade

As amostras dos PEADs na forma de grânulos foram prensadas em placas de 3 mm em prensa hidráulica até 190 °C e posteriormente resfriadas a taxa de  $15 \pm 2$  °C/min. As placas foram acondicionadas em sala climatizada na temperatura de  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 10\%$  de umidade relativa por um período de no mínimo 40 horas. Para cada amostra foram cortados 3 pedaços de diferentes regiões da placa de massa entre 0,5 e 5 g. A análise de densidade foi conduzida em uma balança de deslocamento de líquido modelo Toyo Seiki Densimetry H, de acordo com a norma ASTM D792 – Anexo 1 (condições específicas para polietileno).

#### **4.3.1.2 Índice de fluidez**

O índice de fluidez das amostras foi obtido no equipamento INSTRON CEAST MF 30, com temperatura de 190 °C e massas de 5,0 e 21,6 kg, conforme norma ASTM D1238. As amostras de polietileno avaliadas foram devidamente compactadas no cilindro do barril do plastômetro à temperatura de  $190 \pm 0,2$  °C. Após o tempo de pré-fusão e estabilização térmica, a carga foi liberada. O material que escoou através do capilar foi pesado e determinado o índice de fluidez expresso em g/10 min.

#### **4.3.1.3 Reometria rotacional**

Os ensaios de reometria rotacional foram realizados em corpos de prova prensados em forma de disco, obtidos com aproximadamente 5 g das amostras em grânulos. As análises foram conduzidas em um reômetro rotacional (DSR - Dynamic Shear Rheometer), com geometria de placas paralelas, modelo DHR3, da TA Instruments. O ensaio foi executado a 200 °C, com frequência angular ( $\omega$ ) variando entre 0,06 e 628 rad/s, obtendo-se a curva de viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) versus a taxa de cisalhamento, e os dados de módulo elástico ou de armazenamento ( $G'$ ) e módulo viscoso ou de perda ( $G''$ ) para cada amostra.

#### **4.3.1.4 Cromatografia de permeação em gel (GPC)**

As massas molares ( $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ) e a polidispersão ( $M_w/M_n$ ) das amostras foram obtidas através de cromatografia de permeação de gel (GPC). As análises foram realizadas no equipamento GPC-IR da PolymerChar com detector integrado de infravermelho do tipo IR5 MTC. Foi usado um conjunto de quatro colunas Tosoh TSKgel GMHhr - H(S) HT com matriz de poliestireno-divinilbenzeno, média de tamanho de partículas de 13  $\mu\text{m}$  e limite de exclusão menor que  $4 \times 10^8$  Da. As medidas foram realizadas a 140 °C usando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente a um fluxo de 1 mL/min.

#### **4.3.1.5 Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN)**

Os experimentos de RMN-<sup>13</sup>C foram adquiridos em um sistema Bruker Avance III-HD 500 (125 MHz para <sup>13</sup>C), equipado com uma sonda resfriada a hélio gasoso (10K), a 120 °C. As amostras foram preparadas em soluções de triclorobenzeno (TCB) e tetracloreetano deuterado (TCE-d) (80/20 % v/v) em tubos de 10 mm. A sequência utilizada foi de pulso de 30° para <sup>13</sup>C seguido por aquisição de 2,15 s e relaxação de 10 s (maior que 5T1); o desacoplador 1H foi ligado tanto na aquisição quanto na relaxação. A quantificação nos espectros de PEAD foram feitas pela relação do sinal do carbono δδ em 30 ppm e do carbono 2B4, no caso das amostras com hexeno, e do carbono 2B2, no caso das amostras com buteno.

#### **4.3.1.6 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

As análises de DSC, para determinação do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) e das temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de cristalização ( $T_c$ ) dos polímeros obtidos, foram realizadas no equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q100, de acordo com a norma ASTM D3418. As amostras, previamente pesadas com massas de 6 mg ± 1 mg, foram acondicionadas em uma panela apropriada, colocadas na célula do DSC no platô frontal e a referência no platô traseiro (panela vazia). A célula foi fechada e iniciado o fluxo de gás de purga de aproximadamente 50 mL/min. A temperatura foi variada de -20 a 200 °C com taxa de 10 °C/min. Foi medida a diferença de energia entre a panela contendo a amostra e uma panela vazia.

#### **4.3.2 Propriedades mecânicas**

As análises das propriedades são as que comprovam o desempenho do material. A mesma propriedade pode ser avaliada através de técnicas distintas.

Todas as análises a seguir foram realizadas em placas prensadas. Para a obtenção dos corpos de prova para os ensaios, as amostras na forma de grânulos foram prensadas em prensa hidráulica até 180 °C, para a placa para a análise de FNCT, e até 190 °C para as placas confeccionadas para as demais

análises, e posteriormente resfriadas à taxa de  $15 \pm 2$  °C/min. As placas foram acondicionadas em sala climatizada na temperatura de  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 10\%$  de umidade relativa por um período de no mínimo 40 horas. A espessura dos corpos de prova foi diferente conforme o ensaio realizado e será especificada a seguir.

#### **4.3.2.1 Resistência à Tração**

A resistência à tração das amostras (curva de tensão versus deformação) e os dados de tensão no escoamento e na ruptura e o alongamento no escoamento e na ruptura, foram obtidos através da análise de tração em placas realizada de acordo com a norma ASTM D638. Foi utilizada uma máquina de teste Instron modelo 5900R 5581, com célula de carga de 5 kN e velocidade de tracionamento de 50 mm/min. Foram utilizados cinco corpos de prova, de 2 mm de espessura, por amostra.

#### **4.3.2.2 Rigidez**

A rigidez das amostras foi avaliada através da análise de módulo de flexão secante a 1% de acordo com a norma ASTM D790. O módulo de flexão secante a 1% é obtido pela relação entre a carga nominal e a correspondente deformação elástica em determinado ponto do gráfico de tensão versus deformação, isto é, a declividade da reta que une a origem correspondente à deformação estipulada. Os ensaios foram realizados na máquina de teste Instron modelo 5900R 5565, utilizando célula de carga de 1 kN e velocidade de flexão de 13 mm/min até 5% de deformação do material. Foram utilizados cinco corpos de prova, de 3 mm de espessura, por amostra.

#### **4.3.2.3 Resistência ao tensofissuramento (ESCR)**

A quebra por tensofissuramento ambiental é definida como sendo trincas internas ou externas causadas por tensões na tração menores que a resistência mecânica de curta duração do material, podendo ou não ser acelerada pelo ambiente onde se encontra o material, como álcoois, detergentes e outros agentes umectantes [64]. Essas substâncias não reagem com o polietileno, mas

atuam como uma espécie de lubrificante, acelerando o desemaranhamento das cadeias [65, 66].

A resistência ao tensofissuramento das amostras foi avaliada através de duas técnicas distintas: método das tiras dobradas (*bent strip test*) e FNCT (*Full notch creep test*). Os ensaios não são considerados equivalentes pois utilizam solicitações diferentes, sendo que no método das tiras dobradas o material está submetido a deformação constante enquanto que o FNCT trabalha com tensão constante, porém os resultados normalmente apresentam a mesma tendência.

#### **4.3.2.3.1 Método das tiras dobradas (*Bent strip test*)**

A análise de resistência ao tensofissuramento através do método das tiras dobradas consiste em colocar amostras curvadas de polietileno, contendo imperfeições controladas (entalhes), em contato com um agente tensoativo específico. Uma vez que os corpos de prova são arqueados para a análise, o material está submetido à deformação constante. A proporção do número total de corpos de prova que apresentam fissura em determinado tempo é observada.

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D1693 e foi seguida a condição B do teste (recomendada para PE com densidade acima de 0,925 g/cm<sup>3</sup>): corpos de prova de espessura entre 1,84 e 1,97 mm, entalhe entre 0,30 e 0,40 mm e temperatura do banho de 50 °C. Foi utilizado como tensoativo uma solução a 10% em volume de Igepal CO-630 (nonilfenol etoxilado).

Foram utilizados dez corpos de prova por amostra. Os corpos de prova foram entalhados conforme especificado, posicionados nas fendas do grampo de arqueamento e tensionados automaticamente pelo grampo durante 30 a 35 segundos para o completo fechamento. Posteriormente, foram inseridos dentro do tubo de teste e cobertos com o tensoativo. A Figura 11 apresenta a organização dos corpos de prova dentro do tubo. O tubo foi lacrado e imerso em um banho a 50 °C. Os corpos de prova foram vistoriados periodicamente, buscando-se fissura na superfície destes. O teste foi dado como encerrado quando todos os corpos de prova apresentaram falha.

Os dados foram plotados em um gráfico de probabilidade logarítmica, com as horas na escala logarítmica e percentual de falha (percentagem de corpos de prova que falharam em determinado tempo) na escala de probabilidade. Obteve-

se a melhor linha reta para designação do  $F_p$ , onde  $p$  é a percentagem de espécies que falharam. O resultado do teste corresponde ao tempo de falha F50 das amostras, que é o tempo estimado em que 50% dos corpos de prova falham.

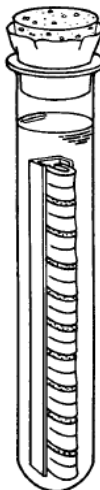


Figura 11 – Esquema de montagem do aparato para análise de ESCR através do método das tiras dobradas conforme a norma ASTM D1693 (adaptado de [67]).

#### 4.3.2.3.2 FNCT (*Full notch creep test*)

Na análise de resistência ao tensofissuramento através do FNCT um corpo de prova apresentando fissura previamente provocada na forma de entalhe perimetral é mergulhado em um tensoativo sob temperatura controlada e submetido a uma carga constante, ou seja, a uma tensão nominal constante, sendo medido o tempo necessário até o seu rompimento.

O ensaio é realizado com base na norma ISO 16770, mas os resultados não são necessariamente equivalentes, pois os métodos diferem quanto às condições de preparação dos corpos de prova. A Figura 12 apresenta o esquema de montagem para a análise de FNCT.

Utilizou-se corpos de prova de 10 mm de espessura com entalhe periférico de 1,6 mm de profundidade. Os corpos de prova foram imersos em um banho de MEG (monoetilenoglicol) com temperatura de 80 °C e sob carga de 5 MPa. Foram analisados quatro corpos de prova por amostra. Calculou-se a média aritmética e o coeficiente de variação (CV) entre os tempos até ruptura total dos 4 corpos de prova. Quando o CV obtido foi maior que 11%, o ensaio foi repetido até obtenção de um valor aceitável.

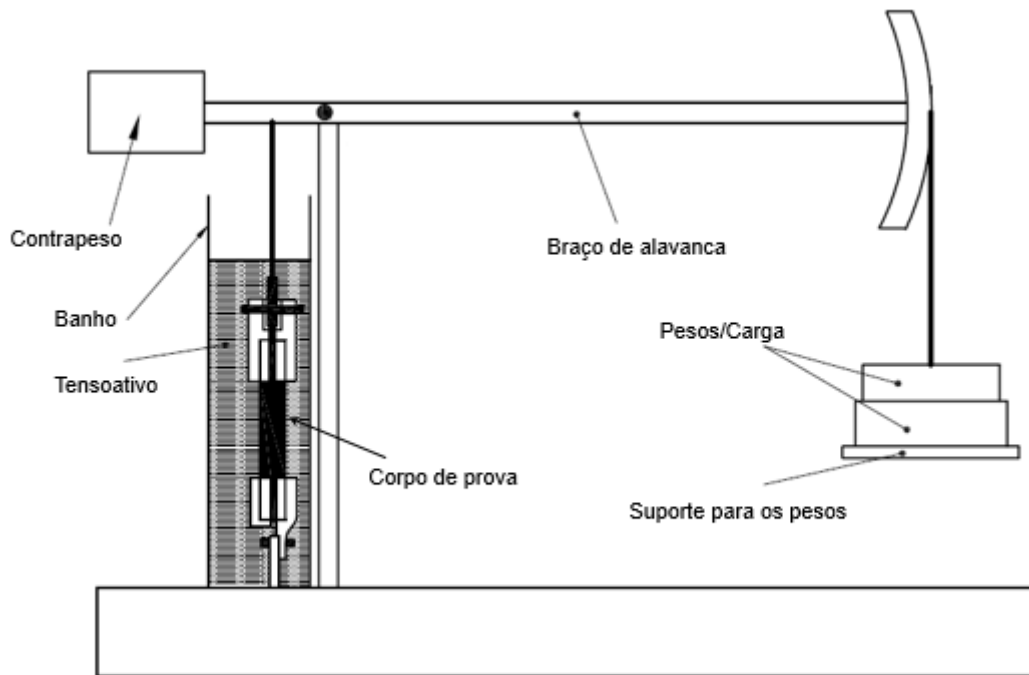


Figura 12 – Esquema de montagem do aparato para análise de ESCR através do ensaio de FNCT conforme a norma ISO 16770 (adaptado de [68]).

Para o ensaio de FNCT ser considerado válido a falha obtida deve ser do tipo frágil. Para essa verificação, as superfícies de fratura dos corpos de prova utilizados no ensaio de FNCT foram observadas diretamente no estereomicroscópio da marca Leica Microsystems modelo MZ16A. Para que o rompimento seja considerado frágil, pelo menos 20% da área da fratura deve apresentar fratura frágil. A Figura 13 apresenta alguns exemplos de superfícies de falha.



Figura 13 – Exemplos de superfícies de falha (adaptado de [68]).

#### **4.3.2.4 Resistência ao Impacto**

A resistência ao impacto é a energia requerida pelo material para criar duas novas superfícies. Existem diversas técnicas para medir esta propriedade, sendo que a maioria das técnicas avalia a energia absorvida pelo material quando este sofre impacto de um pêndulo com velocidade e energia conhecidas. A resistência ao impacto das amostras foi avaliada através de três técnicas distintas: impacto Charpy, impacto na tração e EWF (*Essential Work to Fracture* - Trabalho essencial de fratura).

##### **4.3.2.4.1 Impacto Charpy**

A análise de resistência ao impacto Charpy foi realizada segundo a norma ASTM D6110 em corpos de prova resfriados a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os corpos de prova foram condicionados nesta temperatura por, no mínimo, uma hora antes do ensaio. Foi utilizado equipamento CEAST modelo Resil 5,5 com pêndulo tipo martelo com energia de 4 J e velocidade de 3,46 m/s. O pêndulo foi fixado em um ângulo de  $150^{\circ}$  e posteriormente solto em direção ao corpo de prova, fixado no ângulo  $0^{\circ}$  e centralizado horizontalmente no suporte. O choque se dá no lado oposto ao entalhe. É calculada a energia (em Joules) gasta para a fratura ou não-fratura do corpo de prova. A norma ASTM D6110 só considera os resultados de corpos de prova que quebraram totalmente. Foram utilizados dez corpos de prova, de 3 mm de espessura, por amostra. Resultados que não atenderam o coeficiente de variação do ensaio foram excluídos, desde que a média final tenha, no mínimo, 5 resultados.

##### **4.3.2.4.2 Impacto na Tração**

As análises de resistência ao impacto na tração foram conduzidas tanto conforme a norma ASTM D1822 quanto conforme a ISO 8256. Foi utilizado equipamento CEAST modelo Resil Impactor com pêndulo com energia de 7,5 J e velocidade de 3,7 m/s. As análises conforme ASTM D1822 foram realizadas em corpos de prova de geometrias Tipo S (*short*) e Tipo L (*long*) com 3 mm de



espessura. As análises conforme a ISO 8256 foram realizadas em copos de prova de geometrias do Tipo 1 com 4 mm de espessura.

Os ensaios para todas as metodologias foram executados em três temperaturas diferentes: 23, 0 e -30 °C. Foram utilizados seis corpos de prova por análise. As espessuras e larguras dos corpos de prova na região do pescoço foram medidas com um paquímetro calibrado e registradas. O corpo de prova foi preso numa das extremidades em uma mesa e na outra extremidade pelo "*crosshead*" ou peso móvel, que é a garra usada como batente para o impacto, conforme apresentado na Figura 14. O pêndulo liberado se choca com o *crosshead* arremessando-o. A Figura 15 ilustra as etapas do ensaio, antes e depois do impacto. A energia necessária para fraturar o corpo de prova é obtida em kJ/m<sup>2</sup>.

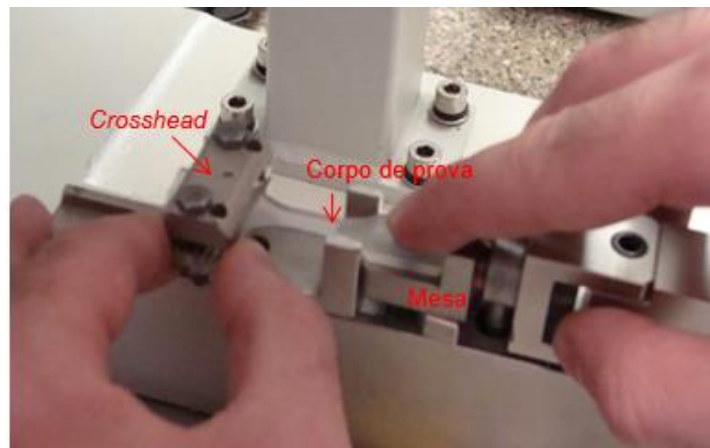


Figura 14 – Esquema de montagem do ensaio de impacto na tração: fixação do corpo de prova com o *crosshead* na mesa.

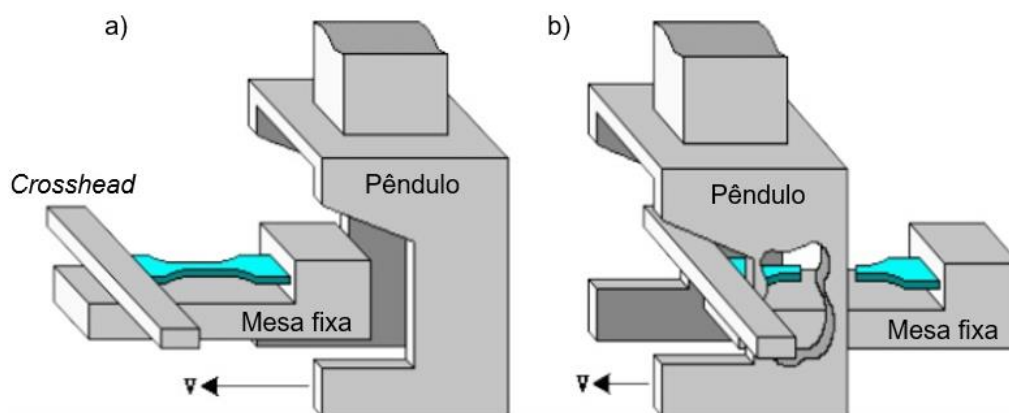


Figura 15 – Etapas da análise de impacto da tração a) antes do impacto e b) depois do impacto (adaptado de [69]).

#### 4.3.2.4.3 Trabalho essencial de fratura (EWF)

A análise de EWF (*Essential Work to Fracture* - Trabalho essencial de fratura) foi realizada de acordo com o descrito no livro *Fracture Mechanics Testing Methods for Polymers, Adhesives and Composites* [70].

O EWF é um meio de dividir a energia associada à fratura em duas partes. A base para esta divisão foi sugerida originalmente por Broberg [71], mas Wu e Mai [72] desenvolveram sua aplicação em polímeros. Neste método é proposto que quando um sólido dúctil é solicitado mecanicamente, o processo de fratura e a deformação plástica ocorrem em regiões distintas, chamadas zona do processo de fratura e zona plástica externa [73]. As regiões da zona de processo de fratura e da zona plástica estão representadas na Figura 16.

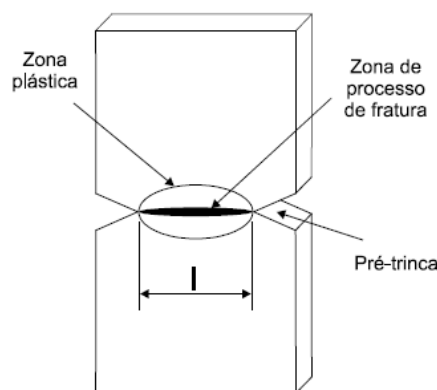


Figura 16 – Corpo de prova tipo DENT (duplo entalhe para tração), com a zona de processo de fratura e a zona plástica (adaptado de [70, 72]).

O ensaio de EWF permite dividir a energia utilizada para tracionar corpos de prova específicos tipo DENT (*double-edge notched tensile* ou duplo entalhe para tração), em duas partes: o trabalho específico essencial de fratura ( $w_e$ ) que corresponde ao trabalho utilizado para criar duas novas superfícies, que é específico do material e independe da geometria do corpo de prova, e o trabalho específico não-essencial de fratura ( $\beta_{wp}$ ), que corresponde ao trabalho dissipado na zona plástica que rodeia a fratura e está relacionado com a dissipação de trabalho plástico por unidade de volume do material e depende da geometria do corpo de prova. A energia total absorvida ou energia na falha específica ( $w_f$ ) é a soma do trabalho essencial de fratura e o trabalho não-essencial de fratura e é calculado pela equação (1):

$$w_f = w_e + (w_p \times \beta) \times l \quad (1)$$

Onde  $l$  é comprimento do ligamento ou distância entre as pontas dos entalhes no corpo de prova. Desta forma o trabalho essencial da fratura pode ser definido pela equação linear que rege a melhor reta da energia total absorvida ( $w_f$ ) versus o comprimento do ligamento ( $l$ ), onde  $w_e$  é o coeficiente linear (constante do material) e o conjunto  $\beta w_p$  é o coeficiente angular da reta [72].

Foram obtidos corpos de prova de 2 mm de espessura com sete comprimentos de ligamento diferentes (ou profundidades de entalhe diferentes). Para cada comprimento de ligamento foram testados cinco corpos de prova. Sendo assim, foram testados 35 corpos de prova por amostra. O comprimento do ligamento foi medido no estereomicroscópio e o resultado expresso em mm, com quatro casas decimais de precisão. Todos os corpos de prova foram ensaiados, com tensão uniaxial até a ruptura, em uma máquina de teste Instron modelo 5565, com célula de carga de 5 kN e velocidade de deslocamento de 20 mm/min. A Figura 17 apresenta o posicionamento de um dos corpos de prova tipo DENT no equipamento.

As curvas de força versus deslocamento foram integradas para cada corpo de prova pelo próprio software do equipamento de ensaio para obtenção da energia na falha ou o trabalho total de fratura ( $W_f$ ). A relação entre a energia na falha e a área útil do corpo de prova fornece a energia de falha específica ou a energia total absorvida ( $w_f$ ). Foi plotado o gráfico da energia total absorvida ( $w_f$ ) versus o comprimento do ligamento ( $l$ ) para a obtenção dos valores do trabalho específico essencial da fratura ( $w_e$ ) e do fator de dissipação do trabalho plástico ( $\beta w_p$ ).

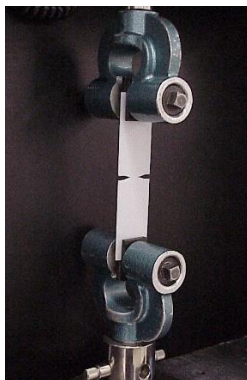


Figura 17 – Posicionamento do corpo de prova tipo DENT para análise de EWF.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados das análises realizadas para determinação das características intrínsecas das amostras, e posteriormente daquelas realizadas para avaliação das propriedades dos materiais. Dentro da análise das propriedades mecânicas, será discutida a influência isolada de cada parâmetro molecular variado neste trabalho (densidade, tamanho do comonômero e IF) no desempenho dos PEADs. Serão comparados os resultados das propriedades de ESCR e resistência ao impacto obtidos nas diferentes técnicas e condições de análise.

### 5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS: DENSIDADE E IFs

Os resultados de densidade e índice de fluidez das amostras dos PEADs gerados são apresentados na Tabela 5. No geral, os valores obtidos ficaram de acordo com as metas solicitadas.

Tabela 5 – Resultados de densidade e IFs dos PEADs.

<b>Formulação</b>	Comonômero	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	IF 190 °C/5 kg (g/10min)	IF 190 °C/21,6 kg (g/10min)	Razão IF 21,6 kg/ IF 5,0 kg
<b>1247B</b>	Buteno	0,9466 ± 0,0002	0,45 ± 0,00	10,8 ± 0,49	24
<b>1251B</b>	Buteno	0,9513 ± 0,0003	0,55 ± 0,01	12,7 ± 0,08	23
<b>1251H</b>	Hexeno	0,9507 ± 0,0002	0,44 ± 0,00	10,6 ± 0,04	24
<b>754H</b>	Hexeno	0,9540 ± 0,0004	0,27 ± 0,01	7,17 ± 0,01	27
<b>554H</b>	Hexeno	0,9535 ± 0,0001	0,18 ± 0,01	4,95 ± 0,01	28

Segundo alguns pesquisadores, a razão dos IFs pode ser um indicativo da polidispersão ou da distribuição de massa molar das amostras [74,75]. Estes resultados sugerem que as amostras 754H e 554H possuem DMM mais larga que as demais amostras. A verificação da DMM será abordada novamente mais adiante nas análises de reologia e GPC.

As resinas produzidas no presente trabalho possuem densidade e IF adequados para os processos de transformação via extrusão-sopro, filme-

soprado e extrusão de tubos. Os vários processos de conversão para fabricar produtos acabados a partir da resina base requerem diferentes faixas de índice de fluidez para um desempenho ótimo, isto é, um equilíbrio das propriedades do material e processabilidade. Esses valores não devem ser considerados para cobrir todos os casos, pois processos especializados ou a necessidade de propriedades exclusivas podem exigir que resinas fora desses intervalos sejam usadas [10].

## 5.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS – DSR

O comportamento reológico do estado fundido dos PEADs foi caracterizado pela realização de medidas oscilatórias dinâmicas a 200 °C. A determinação do  $\eta_o$  foi feita através do programa computacional do reômetro. Os dados resultantes ( $|\eta^*|$  vs.  $\omega$ ) foram adaptados ao sistema Carreau-Yasuda (CY) através da equação (2):

$$|\eta^*| = \eta_o [1 + (\tau_\eta \omega)^a]^{\frac{n-1}{a}} \quad (2)$$

Onde  $|\eta^*|$  é a magnitude escalar da viscosidade complexa,  $\eta_o$  é a viscosidade no cisalhamento igual a zero,  $\omega$  é a frequência angular,  $\tau_\eta$  é o tempo característico de relaxamento viscoso,  $a$  é um parâmetro que é inversamente relacionado à amplitude da transição do comportamento newtoniano para o da lei de potência e  $n$  fixa o expoente da lei de potência da viscosidade em altas frequências [46].

Os dados de  $\eta_o$ , obtidos diretamente do reômetro, e os dados do parâmetro CY- $a$  obtido da equação (2) são apresentados na Tabela 6, mas serão discutidos mais adiante no item da análise de GPC.

As curvas de varredura de frequência das amostras, relação entre a viscosidade complexa com o cisalhamento, são apresentadas na Figura 18. A verificação dos componentes do módulo elástico ( $G'$ ) e módulo viscoso ( $G''$ ) das amostras mostrou a mesma ordem e distribuição observada no comportamento das viscosidades complexas.

Tabela 6 – Parâmetros reológicos dos PEADs.

Formulação	Razão das viscosidades complexas (0,12/121)	$\eta_o$ (Pa.s)	CY-a
1247B	36	169.844	0,276
1251B	37	155.584	0,312
1251H	38	181.746	0,287
754H	45	268.916	0,304
554H	49	324.487	0,285

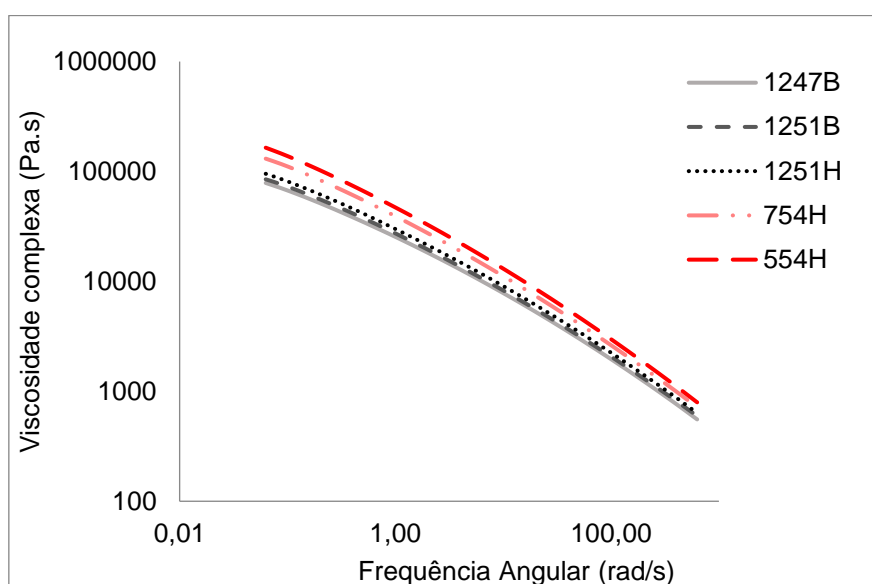


Figura 18 – Varredura de frequência dos PEADs, realizada a 200 °C.

Assim como esperado, com a redução do IF, verifica-se aumento na viscosidade complexa. Na Figura 19 é apresentada a relação entre o índice de fluidez e a viscosidade no cisalhamento zero  $\eta_o$  para todas as amostras avaliadas neste estudo. Verifica-se uma ótima correlação entre esses dois parâmetros. Do ponto de vista da estrutura molecular, a relação IF e  $\eta_o$  é predominantemente afetada pela existência de ramificações de cadeia longa (LCB – *long chain branching*). As cadeias laterais com menos de 16 átomos de carbono, embora tenham algumas ramificações laterais metila, não afetam significativamente a correlação IF e  $\eta_o$  [76]. A verificação da presença de LCB nas amostras será abordada no item da análise de GPC.

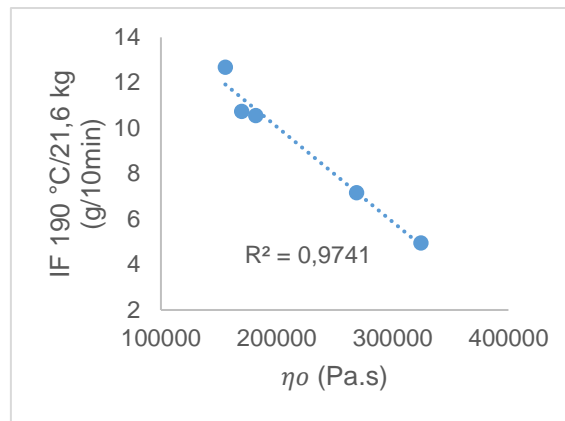


Figura 19 – Relação entre o IF das amostras e a viscosidade na taxa de cisalhamento zero.

Na região de baixa taxa de cisalhamento, um polímero puro fundido tem viscosidade que é independente da taxa de cisalhamento. Esta é a região do comportamento Newtoniano, e a viscosidade nesta área é chamada de viscosidade newtoniana ou a viscosidade na taxa de cisalhamento zero. Em taxas de cisalhamento mais altas, a viscosidade diminui. Essa diminuição na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento é conhecida como pseudoplasticidade (*shear-thinning*). O fato de polímeros fundidos apresentarem um comportamento de pseudoplasticidade é benéfico do ponto de vista de processamento em aplicações industriais. Por exemplo, uma baixa viscosidade na região de alta taxa de cisalhamento facilitará o processamento diminuindo a temperatura de descarga, uma característica desejável para a resina utilizada para operações de moldagem por sopro. Quando o *parison* para moldagem por sopro é formado, ter uma alta viscosidade a uma baixa taxa de cisalhamento minimizará a fluência do *parison* antes que o molde seja fechado [1].

Diferenças nas características moleculares causam diferenças no comportamento de pseudoplasticidade. Portanto, a viscosidade do fundido em qualquer taxa de cisalhamento não pode ser usada na previsão da viscosidade do fundido em outras taxas de cisalhamento. Os PEs são geralmente comparados no mesmo índice de fluidez, que é medido a uma baixa taxa de cisalhamento. No entanto, a taxa de cisalhamento sob condições práticas de processamento pode ser 500-2000 vezes maior [48].

Pelo gráfico de varredura de frequência, também se verifica diferença no comportamento de pseudoplasticidade entre as amostras. Conforme já

observado em outros estudos, a curva de viscosidade exibe maior pseudoplasticidade quando a polidispersão das resinas é aumentada [77]. A resposta dos vários tipos de resinas de PE ao cisalhamento crescente é uma função do seu grau de ramificações de cadeia longa e distribuição de massa molar. As resinas com ampla distribuição de massa molar exibem uma maior redução da viscosidade em função da velocidade de cisalhamento do que aquelas que têm massa molar média semelhante, mas uma distribuição mais estreita da massa molar. Resinas com LCB mostram uma maior sensibilidade à taxa de cisalhamento do que as lineares, porque as moléculas ramificadas têm um perfil molecular mais compacto em altas taxas de cisalhamento que as lineares e, portanto, possuem menos emaranhamentos para impedir o fluxo [10,78]. Conforme já citado anteriormente, a presença de LCB será discutida mais adiante.

A resposta ao cisalhamento das amostras foi verificada de duas maneiras. Além da relação citada anteriormente das razões dos IFs (Tabela 5), também foi obtida a relação entre a viscosidade do fundido no baixo cisalhamento e a viscosidade do fundido no alto cisalhamento, nas frequências 0,12 e 121 rad/s, respectivamente (Tabela 6). Ambas essas razões são uma medida da elasticidade do fundido e mostram uma tendência da DMM [79]. Na Figura 20 é apresentada a relação entre essas duas razões e verifica-se uma ótima correlação.

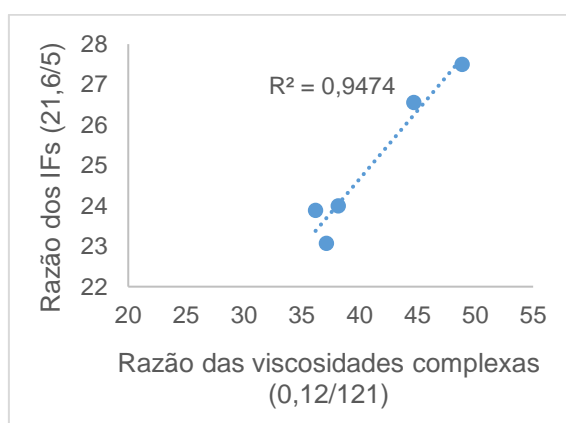


Figura 20 – Relação entre a razão dos IFs e a razão das viscosidades complexas das amostras.



### 5.3 MASSA MOLAR MÉDIA E POLIDISPERSÃO – GPC

Os cromatogramas de distribuição de massa molar das amostras em estudo são apresentados na Figura 21 e os respectivos valores calculados de massas molares médias e polidispersão são apresentados na Tabela 7. Os desvios apresentados são inerentes à técnica e correspondem à 10% da média.

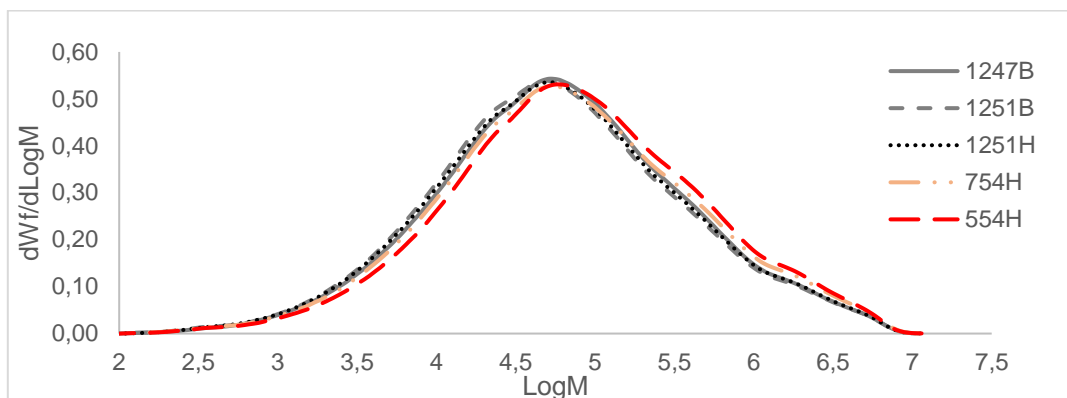


Figura 21 – Distribuição de massa molar das amostras, obtidos em GPC.

Tabela 7 – Massas molares e polidispersão das amostras obtidos por GPC.

Formulação	Mw (kg/mol)	Mn (kg/mol)	Mw/Mn
<b>1247B</b>	286 ± 29	12 ± 1,2	24
<b>1251B</b>	277 ± 28	11 ± 1,1	25
<b>1251H</b>	286 ± 29	12 ± 1,2	25
<b>754H</b>	322 ± 32	12 ± 1,2	26
<b>554H</b>	340 ± 34	14 ± 1,4	25

Diferentemente do que foi observado nas análises reológicas, a análise de GPC não mostrou o mesmo comportamento de polidispersão (Mw/Mn). A Figura 22 mostra a relação entre essas duas medidas de polidispersão. Já foi verificado que quando as análises que são utilizadas como indicadores da distribuição da massa molar apresentam tendências contraditórias, pode ser um indicativo da presença de LCB [78]. Quando há LCB, a polidispersão obtida através do GPC (Mw/Mn) estreita ou permanece constante enquanto que a DMM obtida por reologia (razão dos IFs ou razão das viscosidades complexas) alarga, indicando aumento da elasticidade. Essas tendências opostas só podem ser entendidas pela presença de LCB nas amostras [79].

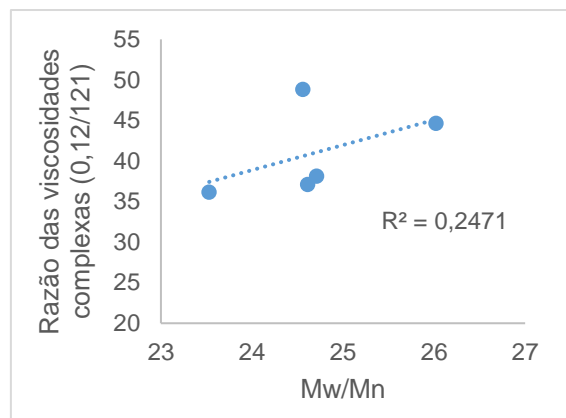


Figura 22 – Relação entre as polidispersões obtidas por reologia e GPC.

Para ser reologicamente significativa, uma ramificação deve ser mais longa que o comprimento crítico de emaranhamento, que para o PE é conhecido por ser aproximadamente 140 carbonos [80, 81], sendo esse tipo de ramificação denominada de ramificação de cadeia longa (LCB). Porém hoje em dia não existem formas convenientes ou diretas para medida de baixos níveis de LCB. O RMN não pode ser utilizado para este fim, pois não é capaz de distinguir as ramificações de cadeia longa (>140 carbonos) das outras ramificações. O uso do GPC com detector de espalhamento de luz é outro método conhecido para detecção de LCB, porém este método não é usualmente sensível o suficiente para detectar baixos níveis de LCB. A reologia é muito sensível ao efeito do LCB e atualmente o método mais usado para inferir a presença LCB é observar a reologia do polímero [79].

O parâmetro CY-a (Tabela 6) indica a distribuição dos tempos de relaxação do polímero. Como o tempo de relaxação é influenciado muito mais pelo LCB do que por mudanças na DMM, o parâmetro CY-a pode ser um indicador sensível de LCB. Um alto valor de CY-a indica uma distribuição estreita. A presença de LCB tipicamente alarga a distribuição do tempo de relaxação [79] e altos níveis de LCB tendem a produzir valores baixos de CY-a. Este parâmetro é considerado um indicador especialmente confiável se a DMM não varia muito dentro de uma série de experimentos, ou quando os indicadores de DMM se movem em direções opostas [78]. A análise deste parâmetro mostrou pouca diferença entre as amostras, sugerindo que não há presença de LCB nas amostras avaliadas.

Outra forma de verificar a presença de LCB é plotar o log da viscosidade zero ( $\eta_o$ ) em relação ao log da massa molar média ponderal (Mw). Uma linha reta é obtida e desvios dessa linha indicam presença de LCB [79]. Na Figura 23 verifica-se que as tendências de  $\eta_o$  são consistentes com as tendências em Mw. Conseqüentemente, o conteúdo de LCB nestas misturas é supostamente insignificante [46]. A viscosidade na taxa de cisalhamento zero é fortemente dependente da massa molar do polímero [1]. Com o aumento da massa molar, a viscosidade aumenta [35, 82]. Quando não há presença de LCB a viscosidade do fundido é determinada principalmente pela Mw do polímero [83].

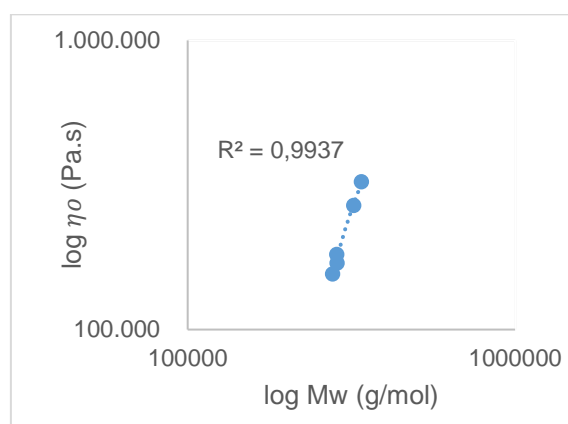


Figura 23 – Relação entre a viscosidade no cisalhamento zero e a massa molar média e das amostras, em escala logarítmica.

A presença de LCB tem efeito sobre as propriedades viscoelásticas do material [84], melhora a resistência do fundido e a resistência ao sag (cedência) e também influencia outras propriedades importantes para o mercado de PEAD utilizado na transformação via extrusão-sopro, como o inchamento e o ESCR [79]. Desta forma era importante verificar se as amostras continham LCB para excluir esse efeito da análise da influência dos demais parâmetros moleculares nas propriedades dos PEADs.

Constatado que não há LCB nas amostras deste trabalho, a falta de relação observada entre a DMM obtida na análise de GPC e a obtida na reologia pode ter sido decorrente da variação observada no fluxo da bomba durante a análise de GPC. A DMM proveniente da análise no GPC se dá por meio do volume eluído, sendo que o volume de eluição é obtido pelo produto do tempo de eluição e o fluxo da bomba. Desta forma, é necessário que se mantenha o

fluxo da bomba constante. Variações no fluxo da bomba podem levar à volumes de eluição incorretos. Devido à alta massa molar das amostras analisadas, observou-se um aumento de pressão do sistema com conseqüente variação do fluxo da bomba. Verificou-se que a coluna do GPC utilizada não é adequada para análise de PE de alta massa molar. Para as análises realizadas no detector IR5 é possível aplicar uma correção do fluxo da bomba, possibilitando o cálculo da massa molar (esta correção não é possível para os detectores de espalhamento de luz e viscosímetro). Porém os resultados devem ser utilizados como comparativos e associados à análise de reologia. Não é possível se ater aos valores absolutos, pois estes podem variar mais de acordo com a performance do equipamento.

Autores apresentaram uma relação entre viscosidade do fundido e a massa molar média numérica. Outros autores verificaram que a viscosidade do material fundido está diretamente relacionada com a viscosidade intrínseca e, portanto, com a massa molar. Assim, a viscosidade intrínseca ou a viscosidade do fundido é uma medida conveniente da massa molar. Na prática, a viscosidade do fundido é geralmente medida em termos do índice de fluidez, sendo esses parâmetros inversamente relacionados [84]. A Figura 24 mostra que os valores de  $M_w$  estão de acordo com IF das amostras. Desta forma foi verificada a relação entre a massa molar e o índice de fluidez e a viscosidade no cisalhamento zero (Figuras 23 e 24).

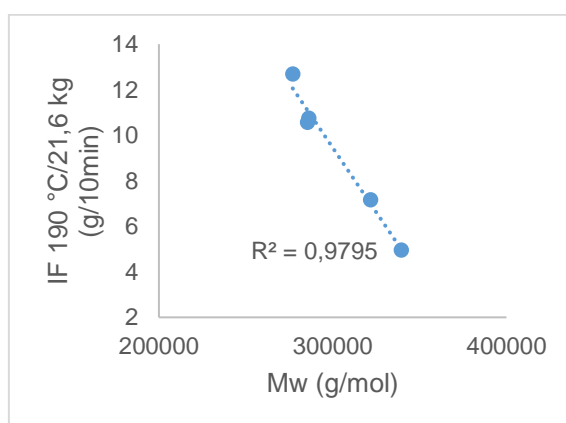


Figura 24 – Relação entre o índice de fluidez e a massa molar média das amostras.

O índice de fluidez de uma resina de PE é por vezes equiparado à sua massa molar média ponderada, existindo uma relação aproximadamente inversa entre os dois valores. Deve-se ter cuidado ao aplicar tais relações porque elas são verdadeiras apenas para séries de resinas que têm características moleculares muito semelhantes, por exemplo, resinas de polietileno de alta densidade feitas com o mesmo sistema de catalisador ou produtos de alta pressão de um determinado reator. Não existe uma relação universal entre o índice de fluidez e a massa molar aplicável a todas as resinas [10].

Sabendo-se que o índice de fluidez depende da massa molar, polidispersão e ramificações e considerando que os polímeros sintetizados consistem de PEAD, portanto, sem grandes variações de polidispersão e com baixo teor de ramificações, pode-se considerar que as diferenças de IF mostradas estão relacionadas principalmente à massa molar [85].

#### 5.4 TEOR DE COMONÔMERO – RMN

O teor de comonômero incorporado nas amostras foi obtido através da análise de RMN e é exibido na Tabela 8. Os teores menores de comonômero são mais difíceis de serem detectados e o valor do desvio padrão apresentado nos resultados é decorrente do ruído e está associado ao experimento e não à amostra.

Tabela 8 – Teor de comonômero incorporado nos PEADs obtido por RMN.

<b>Formulação</b>	<b>Teor de comonômero (C/1000C)</b>
<b>1247B</b>	2,53 ± 0,06
<b>1251B</b>	1,35 ± 0,06
<b>1251H</b>	1,59 ± 0,06
<b>754H</b>	0,60 ± 0,06
<b>554H</b>	0,56 ± 0,06

Se todas as condições forem respeitadas, a espectroscopia de RMN-<sup>13</sup>C, como um método direto e inequívoco, é a maneira mais confiável de determinar a ramificação em PE [86]. Existem algumas dificuldades experimentais na análise de RMN para o PEAD devido à concentração muito baixa de

ramificações. O número de ramificações é menor em uma ordem de magnitude do que no PEBD que contem de 10 – 35 ramificações a cada 1000 carbonos da cadeia principal [87, 88].

A  $\alpha$ -olefina, presente em pequenas quantidades no copolímero, introduz ramificações de cadeia curta (SCB) no esqueleto do polímero; por exemplo, os dois comonômeros utilizados neste trabalho, 1-buteno e 1-hexeno, introduzem ramificações etil e butil, respectivamente. Autores verificaram que as ramificações etil e butil não podem ser incluídas nos domínios cristalinos [88].

Nas poliolefinas a cristalinidade está diretamente relacionada à quantidade de comonômero  $\alpha$ -olefina incorporado ao copolímero [18] e o aumento da quantidade de ramificações curtas reduz a cristalinidade [46, 82].

O SCB afeta as propriedades do polímero ao favorecer entrelaçamentos de cadeia e facilita a formação de moléculas de amarração. No entanto o SCB também interrompe as regularidades do cristalito e diminui a força do cristalito. Diminuição da cristalinidade significa menor densidade do material. A densidade está diretamente associada à rigidez e resistência à tração do polímero (propriedades mecânicas de curto prazo), conforme será visto mais adiante [16].

A incorporação do comonômero na cadeia do PE pode ser constatada através do acréscimo significativo no teor de metilas totais e no decréscimo da densidade [85]. Autores verificaram que a ramificação total de cadeia curta é a principal variável que controla a densidade (e a cristalinidade). Outros fatores que influenciam a cristalinidade, mas de menor importância, são a história térmica do polímero e a massa molar abaixo de um determinado valor mínimo [84].

Autores observaram que, para qualquer percentagem molar de comonômero de cadeia curta, o grau de cristalinidade também é muito comparável para o PE baseado em 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e 1-octeno. Estas observações mostram que o grau/probabilidade de exclusão da ramificação do cristal lamelar é independente do tipo de comonômero utilizado [89].

Desta forma, é possível agrupar os dados de densidade em relação ao teor de comonômero incorporado nas amostras deste trabalho, independente do comonômero utilizado. Na Figura 25 observa-se uma boa correlação entre esses parâmetros.

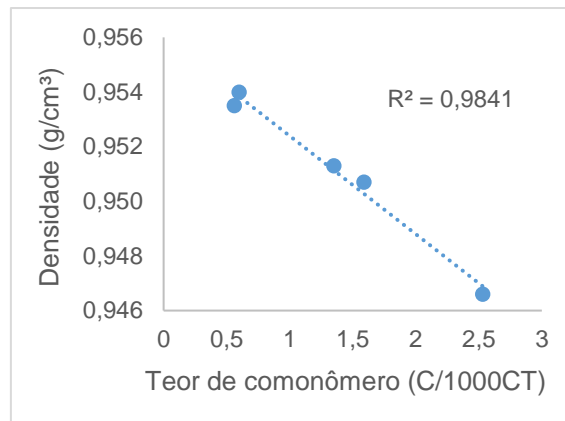


Figura 25 – Relação da densidade das amostras com o teor de comonômero incorporado.

### 5.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS – DSC

Os resultados obtidos pela análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), tais como  $T_c$  (temperatura de cristalização),  $T_{m2}$  (temperatura de fusão do segundo aquecimento), entalpia de fusão e grau de cristalinidade ( $X_c$ ) são apresentados na Tabela 9. Os desvios padrão exibidos são decorrentes da incerteza dos métodos. A  $T_{m2}$  é a temperatura de fusão medida após apagar a histórica térmica da amostra e cristalização com taxa de resfriamento controlada. O grau de cristalinidade é obtido com base na entalpia de fusão padrão teórica de uma amostra de PEAD 100% cristalina (69 cal/g - 289 J/g) [10].

Tabela 9 – Propriedades térmicas das amostras obtidas no ensaio de DSC.

Formulação	$T_c$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$X_c$ (%)	Entalpia de fusão (J/g)
<b>1247B</b>	116,8 ± 0,5	128,9 ± 1,0	77 ± 10	220 ± 29
<b>1251B</b>	116,9 ± 0,5	131,3 ± 1,0	81 ± 11	232 ± 30
<b>1251H</b>	118,1 ± 0,5	129,6 ± 1,0	79 ± 10	226 ± 29
<b>754H</b>	119,0 ± 0,5	131,7 ± 1,0	82 ± 11	234 ± 30
<b>554H</b>	119,0 ± 0,5	131,8 ± 1,0	80 ± 10	229 ± 30

Com base nos resultados apresentados na Tabela 9, observa-se que houve pequena variação nas propriedades térmicas dentro das faixas dos PEADs avaliados.

Verifica-se na literatura que, na faixa de densidade do PE correspondente ao PEAD, a relação da  $T_m$  com a densidade é praticamente uma reta com pequena inclinação (pouca variação). Com base na curva empírica apresentada na Figura 26, na faixa de densidade corresponde às amostras geradas (0,947 a 0,954  $\text{g/cm}^3$ ) a  $T_m$  fica entre 125 e 135  $^\circ\text{C}$ . Ao reduzir a densidade expressivamente (abaixo de 0,930  $\text{g/cm}^3$ ) a inclinação da curva aumenta e a partir daí as mudanças de  $T_m$  com a densidade são mais acentuadas [90]. A correlação da densidade com a  $T_m2$  das amostras obtidas neste trabalho é apresentada na Figura 27.

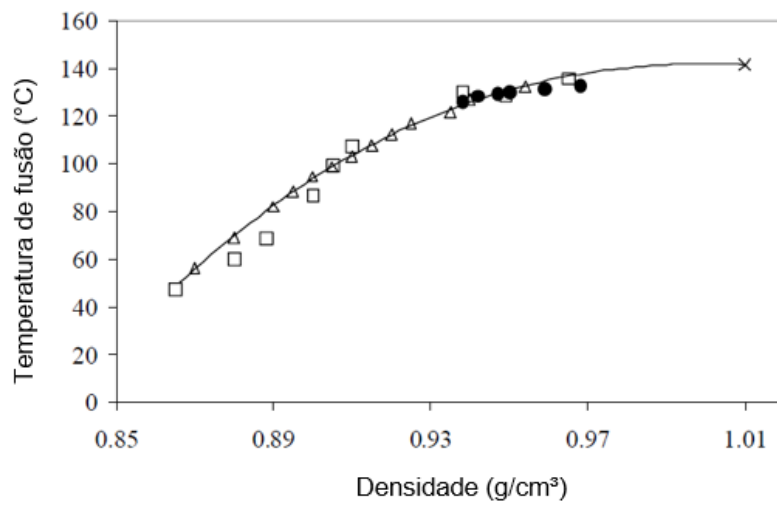


Figura 26 – Curva de calibração empírica relacionando a temperatura de fusão com a densidade (adaptado de [90]).

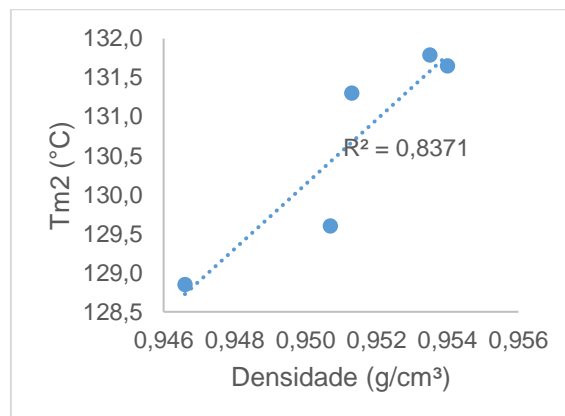


Figura 27 – Relação da temperatura de fusão com a densidade das amostras.



Os resultados obtidos de temperatura de cristalização e temperatura de fusão das amostras ( $T_c$  e  $T_m$ ) estão de acordo com as faixas observadas na literatura para o PEAD. Em um trabalho, autores variaram a densidade das amostras de 0,949 a 0,960 g/cm<sup>3</sup> e obtiveram resultados de  $T_c$  entre 118,7 e 119,9 °C e  $T_m$  entre 128,7 e 129,8 °C [82].

O PEBDL puro possui uma endoterma de fusão secundária a 110 °C e a endoterma principal a 117 °C. O PEBDL apresenta menor regularidade molecular e maior teor de ramificação, de modo que a endoterma de fusão a 110 °C pode corresponder a lamelas imperfeitas formadas por cadeias com alto teor de SCB [91]. O PEAD puro possui apenas uma endoterma de fusão clara e afiada, com o pico de temperatura de fusão sendo 10 °C mais alto que o PEBDL, devido à boa regularidade da cadeia. Em um estudo com blendas de PEAD E PEBDL, os autores verificaram que nas misturas com baixas quantidades de PEAD, o acréscimo desse componente provocou maior efeito nas  $T_m$  e  $T_c$  quando comparado com o aumento dessa fração nas amostras com alta quantidade de PEAD [92]. O PEAD desempenha um papel decisivo na  $T_m$  e  $T_c$  das blendas [91].

O ponto de fusão é controlado principalmente pela cristalinidade, que é afetada pela ramificação de cadeia curta. Quanto maior a quantidade de SCB, menor a cristalinidade e menor o ponto de fusão [46, 76, 84]. Autores obtiveram a relação da cristalinidade com o ponto de fusão para polímeros com uma larga gama de massas molares e verificaram que essa propriedade é independente da massa molar [84]. Segundo outros autores a massa molar de um polietileno linear precisa variar de 50.000 para 10.000.000 (200x) para a  $T_m$  cair 5 °C [10].

As amostras avaliadas neste trabalho apresentaram boa correlação da  $T_m$  com a cristalinidade, conforme apresentado na Figura 28.

Observa-se um decréscimo das propriedades térmicas em geral dos copolímeros em função da concentração do comonômero [85]. Foi observado um deslocamento dos picos de fusão e cristalização para uma faixa de temperatura inferior com o aumento da concentração de comonômero. A temperatura de fusão é uma consequência do grau de estereorregularidade da cadeia [93]. Espera-se uma depressão significativa na  $T_m$  com a redução das características de regularidade do polímero. Este comportamento foi provado experimentalmente em muitos casos [94, 95].

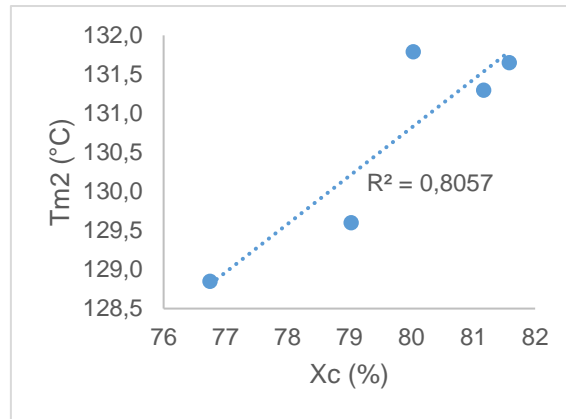


Figura 28 – Relação da temperatura de fusão com a cristalinidade das amostras.

Autores notaram que diferentes copolímeros de eteno/ $\alpha$ -olefina exibem a mesma temperatura de fusão para uma dada fração molar de comonômeros, independentemente do comonômero [89]. Em seus estudos com diferentes copolímeros de polietileno catalisados com metaloceno, autores mostraram que a depressão do ponto de fusão com fração molar crescente do comonômero da ramificação de cadeia curta é independente do tipo de comonômero, isto é, em qualquer fração molar dada de 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e 1-octeno observou-se que a depressão do ponto de fusão de todos estes copolímeros era comparável [89, 96]. Na análise de filmes soprados de PEBDL produzidos com diferentes comonômeros (buteno, hexeno e octeno), mas mantidas as demais características, os autores verificaram que o comportamento térmico baseado nas respostas do primeiro aquecimento desses filmes foi muito semelhante [97].

Desta forma foi possível agrupar todos os resultados de Tm2 das amostras deste trabalho em relação ao teor de comonômero incorporado, independentemente do comonômero utilizado, conforme apresentado na Figura 29.

Considerando-se os desvios, não há diferença significativa do valor de entalpia de fusão e, conseqüentemente, de cristalinidade entre as amostras de PEAD. Mas sabe-se que o grau de cristalinidade ou entalpia de fusão diminui com o aumento do número de ramificações [82].

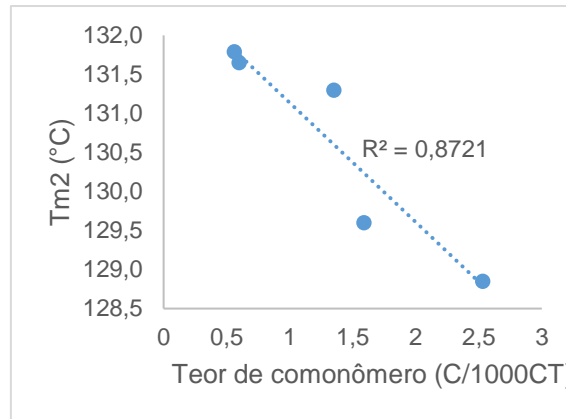


Figura 29 – Relação da temperatura de fusão das amostras com o teor de comonômero incorporado.

Existe correlação direta entre a densidade e a cristalinidade do PE: maior densidade corresponde a maior cristalinidade e vice-versa [86]. A Figura 30 apresenta esta relação para os PEADs gerados neste trabalho. Autores mostraram que a densidade de uma dada amostra de PE se correlaciona bem com a percentagem de cristalinidade dessa amostra, conforme determinado por difração de raio-X ou análise por infravermelho. Assim, um método preciso para determinar a densidade de um polímero fornece um meio rápido e conveniente para estimar a sua cristalinidade [84]. Autores observaram grau de cristalinidade muito comparável para filmes de PEBDL temperados moldados por compressão baseados em 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e 1-octeno a uma dada percentagem molar do comonômero de ramificação de cadeia curta, pois essas ramificações de cadeia curta não são incluídas na rede cristalina [89].

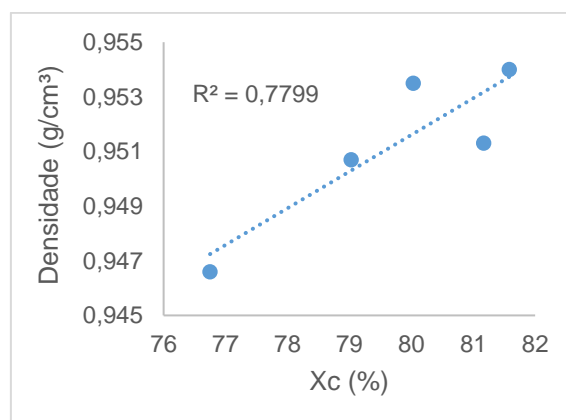


Figura 30 – Relação da densidade das amostras com a cristalinidade.

## 5.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO

Todas as amostras apresentaram o comportamento padrão de uma curva de tensão-deformação para PEAD. Um exemplo das curvas obtidas é mostrado na Figura 31: (a) região elástica (aumento linear da tensão com a deformação), (b) ponto de escoamento (a primeira tensão máxima na curva tensão-deformação), (c) embrandecimento (*strain softening*) (queda imediata da tensão), (d) crescimento do pescoço do corpo de prova (*natural drawing*) (tensão constante versus deformação), (e) endurecimento e alta orientação (*strain hardening*) (aumento linear de tensão por aumento de tensão) e finalmente (f) ruptura da amostra (tensão máxima) [84, 98].

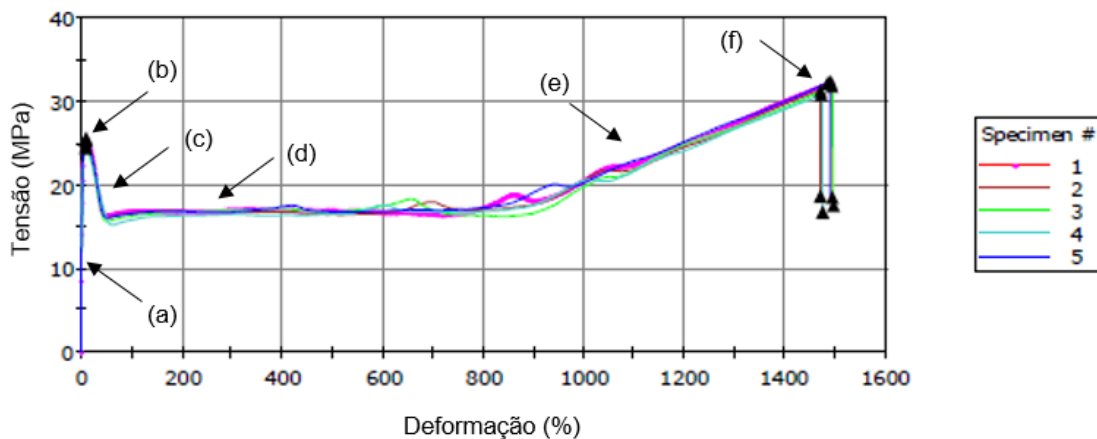


Figura 31 – Curva de tensão-deformação para a amostra 1251H.

A resistência à tração das amostras de PEADs bem como os resultados de tensão no escoamento e na ruptura e o alongamento no escoamento e na ruptura são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Propriedades de resistência à tração das amostras de PEADs.

Formulação	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento no Escoamento (%)	Alongamento na Ruptura (%)
<b>1247B</b>	23,1 ± 0,2	29,8 ± 1,9	11,0 ± 0,1	1466 ± 109
<b>1251B</b>	25,8 ± 0,4	29,8 ± 1,5	11,1 ± 0,5	1459 ± 64
<b>1251H</b>	25,1 ± 0,5	31,7 ± 0,6	11,2 ± 0,2	1481 ± 11
<b>754H</b>	27,0 ± 0,7	32,7 ± 1,5	10,4 ± 0,6	1379 ± 59
<b>554H</b>	27,5 ± 1,0	32,4 ± 1,2	10,1 ± 0,1	1343 ± 52

Para a tensão no escoamento das amostras, considerando os desvios e comparando os efeitos isolados de cada parâmetro molecular avaliado (densidade, IF e tipo de comonômero), verifica-se diferença estatística de resultados apenas para a comparação entre amostras de densidades diferentes, sendo que a amostra de maior densidade (1251B em relação à 1247B) apresenta maior tensão no escoamento. As demais comparações não são estatisticamente diferentes, mas analisando tendências, a amostra 1251B (buteno) apresentou maior tensão no escoamento que a 1251H (hexeno), porém a primeira também apresentou densidade levemente superior. Já para as amostras de diferentes IFs verifica-se tensão de escoamento levemente superior para a amostra de menor IF (554H em relação à 754H), mesmo esta tendo apresentado densidade levemente inferior. Porém a diferença entre essas amostras foi muito pequena e a análise delas foi a que apresentou o maior desvio.

As propriedades no escoamento dos materiais de polietileno são exclusivamente relacionadas à densidade do material [46]. Sabe-se que as propriedades de baixa deformação, como tensão no escoamento e módulo (que será discutido no próximo item) dependem prioritariamente da cristalinidade (mais especificamente da espessura das lamelas) e aumentam com o aumento da densidade [99-103]. Autores verificaram que as propriedades que envolvem pequenas deformações (geralmente menos de 10%) dependem principalmente da cristalinidade e são relativamente independentes da massa molar ou da ramificação de cadeia longa. Se a massa molar é alterada, mantendo o mesmo nível de ramificação (densidade), não há alteração na rigidez [84]. Outros autores obtiveram resultados na sua avaliação de PEADs que suportam a teoria que o grau de cristalinidade é o fator dominante que afeta a tensão de escoamento [104]. Em um trabalho onde foram avaliadas amostras de PE produzidas com diferentes sistemas catalíticos foi observada redução da tensão de escoamento com a incorporação de comonômero, independentemente do sistema catalítico utilizado [85].

Em relação ao tamanho da cadeia do comonômero incorporado, autores avaliaram amostras de PEBDL produzidas com catalisador metalloceno e utilizando diferentes comonômeros: 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno. A tensão de escoamento das amostras foi relacionada com o grau de cristalinidade, independentemente do comonômero [105]. Em outro trabalho,

autores analisaram amostras de filmes de PEBDL soprados e moldados por compressão produzidos com três comonômeros diferentes (1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno), mas mantidas as demais características iguais. O conteúdo do comonômero de cadeia curta nos três copolímeros foi de 2,5-2,9% mol que correspondia a uma densidade de 0,917–0,918 g/cm<sup>3</sup>. O escoamento e a resistência à ruptura foram essencialmente os mesmos para os filmes baseados em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno em cada direção (DM e DT – direção de extrusão e transversal à extrusão, respectivamente). Da mesma forma, as propriedades de tração dos filmes moldados por compressão nas taxas de tração convencionais indicam escoamento e resistência à ruptura muito comparáveis. Verificou-se que as propriedades de tração desses filmes não mostram nenhuma diferença significativa nas taxas de deformação baixas (até 510 mm/min) [97].

Verifica-se uma ótima correlação entre a tensão de escoamento e a densidade das amostras, conforme apresentado na Figura 32.

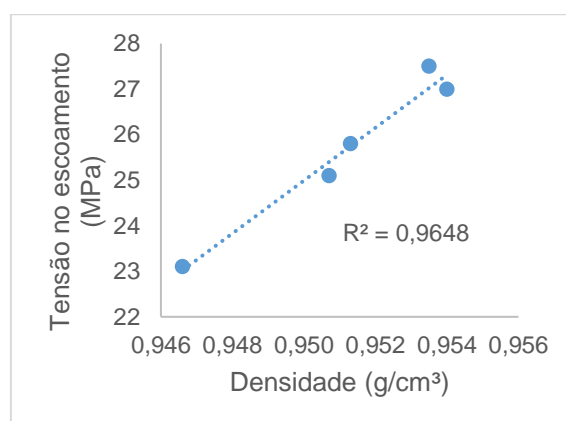


Figura 32 – Relação da tensão no escoamento com a densidade das amostras.

Os resultados obtidos de tensão na ruptura para os PEAD avaliados ficaram muito próximos e ao considerar os desvios os resultados são estatisticamente iguais para todas as amostras. Mas fazendo uma análise das tendências obtidas, observa-se que não houve mudança da tensão na ruptura com a mudança de densidade (1247B e 1251B); obteve-se maior resultado para a amostra com comonômero de maior tamanho (1251H em relação à 1251B), mas essa amostra também apresentou IF levemente menor (maior massa molar); e atingiu-se praticamente o mesmo resultado de tensão na ruptura para as amostras de diferentes IFs (754H e 554H). Olhando as amostras como um

todo, as amostras 754H e 554H apresentaram os maiores resultados de tensão na ruptura (amostras com os menores IF e as maiores densidades).

Existem algumas discordâncias na literatura em relação aos parâmetros que influenciam a tensão de ruptura do PE. Alguns autores indicam que as propriedades que envolvem grandes deformações, como tensão na ruptura, são controladas pela massa molar e pela quantidade de LCB. Estes autores verificaram que a resistência final do PE é substancialmente independente da densidade (cristalinidade) e é principalmente dependente da viscosidade (massa molar) do polímero [84]. Outros autores apontam que as propriedades de grande deformação de tração de polietileno isotrópico, tais como tensão na ruptura e tenacidade à tração, dependem da massa molar do polímero, além da densidade [35,106-110]. Acredita-se que os polímeros de maior massa molar aumentam o número de moléculas de amarração interlamelares, permitindo que o polímero suporte maiores tensões e evite altas deformações. Além disso, graus mais baixos de cristalinidade permitem uma maior deformação na ruptura enquanto transportam tensões mais baixas. Mas esses autores também verificaram que amostras com a mesma densidade podem ter diferenças pronunciadas em suas propriedades de ruptura (o estresse e a tensão em que elas falham). Foram analisadas amostras similares em relação à massa molar, quantidade de SCB, densidade e módulo, mas com diferenças substanciais (25%) em relação à tensão e deformação na ruptura. A localização preferencial de SCB ao longo das moléculas mais longas aumenta a concentração das moléculas de amarração de forma suficiente para que a estrutura semicristalina seja capaz de sustentar níveis substancialmente mais elevados de tensão antes da ruptura [46].

É do consenso dos autores a influência da massa molar na tensão de ruptura do PE. Foi verificado que a MM afeta quanta tensão um polímero é capaz de suportar após o ponto de escoamento. Os autores descobriram experimentalmente que o valor crítico de MM acima do qual o polímero começa a suportar tensão além do ponto de escoamento é aproximadamente igual à MM crítica para emaranhamentos na reologia do fundido. Isso indica a importância das interações intermoleculares para as propriedades dos polímeros [111]. A resistência à tração na ruptura do PEAD aumenta com a MM. O aumento da MM leva a um aumento no número de moléculas de amarração interlamelares. Quando esticadas como em um ensaio de tração, as moléculas de amarração

impedem que as microfibrilas deslizem uma em relação à outra, aumentando assim a resistência à tração. Mas os autores verificaram que esse incremento na resistência à tensão na ruptura ocorre até uma massa molar média ponderal de  $1,5 \times 10^6$  g/mol, após essa Mw não há variação da tensão na ruptura [104]. As amostras obtidas no presente trabalho apresentam massa molar menor que esta Mw crítica.

Na Figura 33 é apresentada a relação entre a tensão de ruptura e os IFs das amostras. Apesar da tendência obtida ser clara (quanto menor o IF, maior a tensão na ruptura), o nível de correlação não é tão bom, sugerindo que o IF (massa molar) não é o único parâmetro influenciando nesta característica.

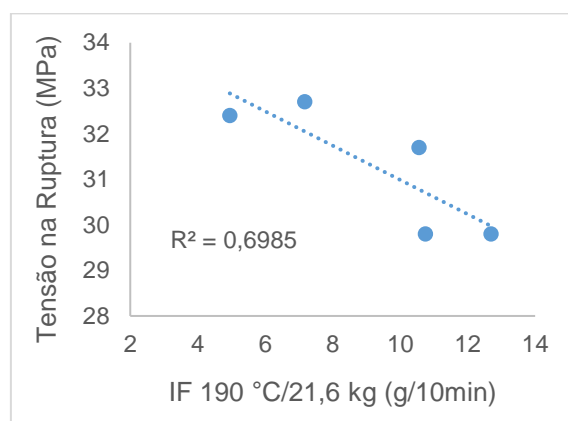


Figura 33 – Relação da tensão na ruptura com o IF das amostras.

Os resultados de alongamento (no escoamento e na ruptura) para os PEADs avaliados ficaram muito próximos. Desta forma é inviável discutir os efeitos isolados de cada parâmetro molecular nesta característica. Mas verifica-se uma tendência de maior alongamento para as amostras de menor densidade e maior IF: 1247B, 1251B e 1251H em relação às amostras 754H e 554H.

Os resultados de alongamento no escoamento e na ruptura mostram boa coerência entre si, conforme apresentado na Figura 34.



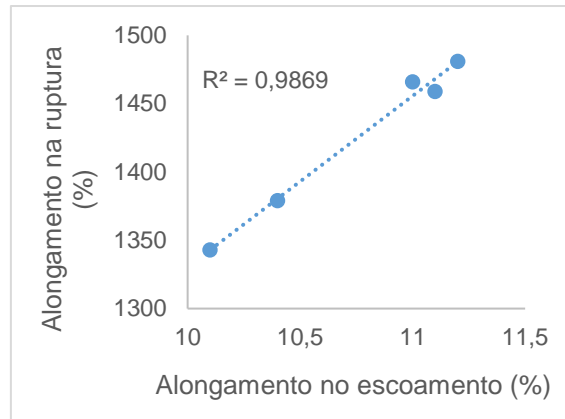


Figura 34 – Relação entre o alongamento na ruptura e no escoamento das amostras.

Autores avaliaram os fatores que afetam o alongamento na ruptura de PEs e verificaram dependência simultânea da densidade e da viscosidade (massa molar). O alongamento decrescente com o aumento da densidade está relacionado, em grande medida, à taxa de alongamento da amostra e ao tamanho da amostra. Se a amostra for muito fina ou se for alongada muito lentamente, alongamentos muito altos são frequentemente obtidos com polímeros altamente cristalinos [84]. Ao comparar copolímeros e homopolímeros de PE, autores verificaram maior percentual de alongamento no escoamento para os copolímeros em relação aos homopolímeros. Entretanto, não foram observadas diferenças significativas entre os copolímeros avaliados [85].

Na avaliação de diferentes PEADs, autores constataram que o alongamento na ruptura aumentou rapidamente até um máximo em uma Mw de  $5 \times 10^5$  a  $7,5 \times 10^5$  g/mol. No entanto, novos aumentos de Mw causaram uma diminuição constante no alongamento final. Segundo os autores, a explicação possível para isso é que no comprimento da cadeia na vizinhança de  $M_w \sim 5 \times 10^5$  g/mol as cadeias moleculares são longas o suficiente para serem esticadas e endireitadas, mas ainda curtas o suficiente para que não ocorra um emaranhamento substancial, em comparação com o que ocorre na região de ultra alta massa molar. Na região de ultra alta massa molar o emaranhamento da cadeia aumenta até um ponto em que o endireitamento da cadeia é substancialmente inibido antes da quebra, resultando, portanto, em valores mais baixos de alongamento [111].

## 5.7 RIGIDEZ

A rigidez das amostras dos PEADs foi avaliada através da análise de módulo de flexão secante a 1% e os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Rigidez dos PEADs obtida através do módulo de flexão secante a 1%.

<b>Formulação</b>	<b>Módulo de flexão sec. 1% (MPa)</b>
<b>1247B</b>	1.028 ± 5
<b>1251B</b>	1.172 ± 23
<b>1251H</b>	1.107 ± 26
<b>754H</b>	1.250 ± 37
<b>554H</b>	1.247 ± 17

Comparando o efeito isolado de cada parâmetro molecular (densidade, tamanho do comonômero e IF) na rigidez, determinada pela análise do módulo de flexão secante à 1% das amostras, observa-se maior módulo para a amostra com maior densidade (1251B em relação à 1247B). Para as amostras com diferentes comonômeros, observa-se maior módulo para a formulação com buteno (1251B), porém essa amostra também apresentou densidade levemente superior que a formulação com hexeno (1251H). Não foi verificada diferença de rigidez devido mudança isolada do IF dos PEADs (754H e 554H).

Afirma-se que a rigidez é uma função da cristalinidade [111]. Autores estudaram diversos PEs, com a gama de viscosidades avaliadas de 10 milhões de vezes e as densidades cobertas representam cristalinidade de 40 a 80%. Verificou-se que a rigidez de vários polietilenos depende principalmente da cristalinidade da amostra medida pela densidade. Foi reportado que, em densidade constante, a rigidez é independente da viscosidade do fundido [84].

Em outro estudo, autores avaliaram amostras de PE produzidas em diferentes sistemas catalíticos e observaram redução do módulo com a incorporação de comonômero, independentemente do sistema catalítico utilizado [85].

Outros autores reportaram que o módulo ou rigidez das amostras de PE dependem exclusivamente da cristalinidade (mais especificamente da espessura das lamelas) e aumentam com o aumento da densidade. O módulo aumenta

sistematicamente com cristalinidade crescente, independentemente da distribuição de SCB ou da massa molar [46, 99-103].

Em relação ao tamanho da cadeia do comonômero incorporado, autores analisaram amostras de filmes de PEBDL soprados e moldados por compressão produzidas com três comonômeros diferentes (1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno), mas mantidas as demais características iguais. O conteúdo do comonômero de cadeia curta nos três copolímeros foi aproximadamente 2,5-2,9% mol que correspondia a uma densidade de 0,917–0,918 g/cm<sup>3</sup>. Dentro dos limites de erro, os módulos obtidos para as amostras foram muito similares [97]. Em outro estudo, autores avaliaram amostras de PEBDL produzidas com catalisador metalloceno e utilizando diferentes comonômeros: 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno e 4-metil-1-penteno. Os módulos das amostras foram relacionados com grau de cristalinidade, independentemente do comonômero [105].

Obteve-se uma ótima correlação entre a densidade dos PEADs obtidos com o módulo de flexão secante 1% (rigidez), conforme pode ser verificado na Figura 35.

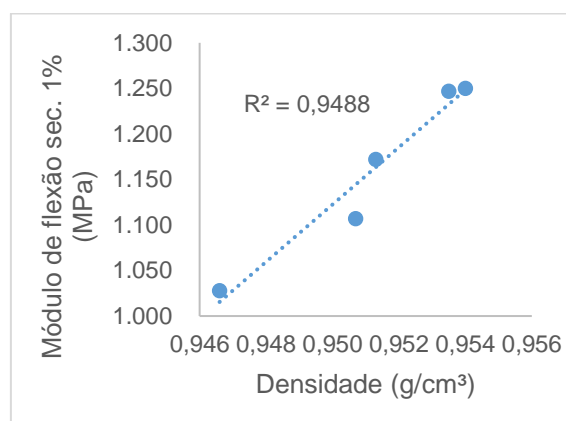


Figura 35 – Relação da rigidez com a densidade das amostras.

## 5.8 RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO

O tensofissuramento ambiental (ESC), bem como o crescimento lento de fissuras (SGC), são mecanismos de dano conhecidos que levam à fratura frágil e à falha de materiais poliméricos [112-115]. Essas falhas ocorrem em tensões relativamente baixas e por longos períodos de tempo, através do início e subsequente crescimento de uma fissura [16, 116]. Esses tipos de falhas estão relacionados, mas devem ser diferenciados por definição devido ao uso de meios

ativos (ESC) por um lado e sem ou com meios inertes (SGC) do outro [117]. Após o início da fissura por entalhe há formação de cavidades microscópicas em frente à ponta da fissura (vazios), os vazios crescem e coalescem. Devido ao alto alongamento do material, o crescimento da fissura ocorre. Até este ponto, os mecanismos de SGC e de ESC são iguais. Com a influência do tensoativo, o material é inchado localmente e plastificado pelo meio, posteriormente. Portanto, a mobilidade molecular é aumentada e as cadeias poliméricas são parcialmente desemaranhadas. Além disso, o meio age como um lubrificante e as cadeias poliméricas deslizam devido a interações com fibrilas na ponta da fissura [118]. Desta forma, a propagação de trincas ocorre de forma mais rápida que a sem a influência de um meio e conseqüentemente os tempos de falha são reduzidos. Assim, usando um detergente, o mecanismo de falha é pelo menos parcialmente alterado e, além de uma aceleração geral, a sequência de tempos de falha pode mudar [117].

Qualquer tipo de falha de um material polimérico devido a um ambiente agressivo pode ser referido como falhas por estresse ambiental, como a degradação do polímero devido à exposição à luz UV, levando à falha mecânica do material. No entanto, a maior parte do tempo o ESC refere-se à quebra de tensão de um polímero devido a um ambiente ativo sem qualquer alteração química do material; portanto, um processo puramente físico. Este é o tipo de ESC avaliado neste trabalho. Os solventes polares, como álcoois, detergentes, óleos de silicone e até mesmo água emulsionada, são exemplos de ambientes agressivos para o polietileno. É geralmente aceito que um ambiente ativo pode atuar como "lubrificante" para o desemaranhamento da cadeia, resultando, assim, no crescimento acelerado do SCG do polietileno [71].

Como resultado, muitos métodos de teste padrão para prever e classificar o desempenho de materiais modernos de polietileno foram desenvolvidos [82] como o ensaio do método das tiras dobradas (ASTM D 1693), FNCT (ISO 16770), NCTL (*single point notched constant tensile load test* - ASTM D 5397), PENT (*Pennsylvania notch test* - ASTM F 1473 e ISO 16241), SH (*strain-hardening* - ISO 18448), entre outros [82, 90, 119, 120]. Neste trabalho o ESCR dos PEADs foi avaliado pelo método das tiras dobradas e pelo FNCT. Os resultados estão compilados na Tabela 12. Após o término do ensaio de FNCT as superfícies de fratura dos corpos de prova foram observadas diretamente no

estereomicroscópio. Para que o rompimento seja considerado frágil, pelo menos 20% da área da fratura deve apresentar fratura frágil. A Figura 36 apresenta uma dessas imagens, sendo que todas as amostras apresentaram pelo menos 20% de fratura frágil.

Tabela 12 – Resistência ao tensofissuramento dos PEADs.

<b>Formulação</b>	<b>Método das tiras dobradas - <math>F_{50}</math> (h)</b>	<b>FNCT (min)</b>
<b>1247B</b>	$480 \pm 21$	$863 \pm 69$
<b>1251B</b>	$115 \pm 10$	$285 \pm 14$
<b>1251H</b>	$483 \pm 19$	$979 \pm 98$
<b>754H</b>	$146 \pm 12$	$458 \pm 27$
<b>554H</b>	$157 \pm 17$	$526 \pm 37$

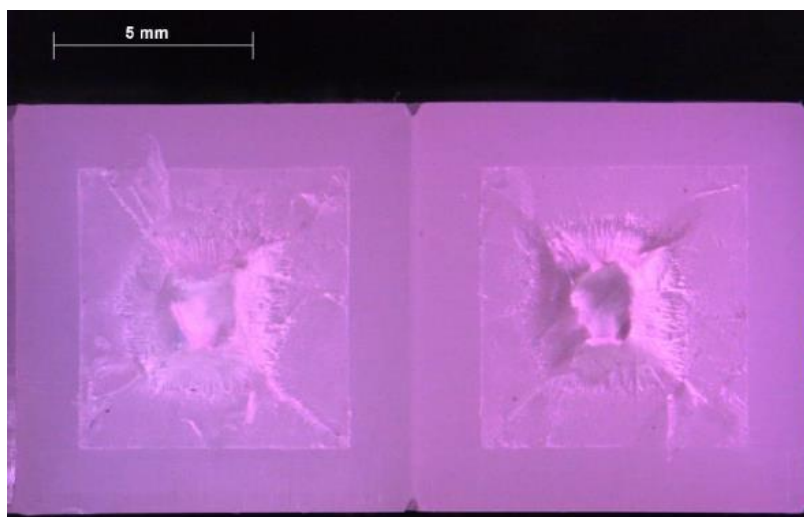


Figura 36 – Imagem da superfície de fratura obtida no estereomicroscópio de um corpo de prova da amostra 754H após o ensaio de FNCT.

### 5.8.1 Influência do meio

Quando os ensaios de SGC foram introduzidos como teste para o PE, a análise dos materiais de alta densidade podia ser realizada dentro de períodos de tempo aceitáveis sem o uso de qualquer meio (ou seja, teste no ar), abordando o mecanismo de crescimento lento de fissuras. Mas com o desenvolvimento de novos materiais poliméricos de alto desempenho mais resistentes ao ESC/SCG, surgiu a necessidade de um teste com maior

severidade. A fim de lidar com os novos desafios de testes, acompanhados por longos períodos de testes, o uso de surfactantes foi aplicado para acelerar o ensaio. Quando comparado os desempenhos das resinas na análise de FNCT realizada em ar (SCG) ou em Arkopal N100, um tensoativo comum para análise de ESCR, os autores verificaram que a ordem em relação ao desempenho das resinas foi a mesma, mas os valores de tempo para falha diferiram significativamente. O tempo de falha no Arkopal N 100 foi de aproximadamente 40%, 11% e 7% para os PEADs avaliados em comparação com os resultados do teste em ar. Desta forma, verifica-se que o tensoativo tem um efeito de aceleração considerável. Mas, além disso, é aparente que a aceleração não é igualmente severa para todos os materiais [117]. Além do teste com tensoativo, os autores avaliaram o ESCR de resinas de PEAD monomodais submetidas à um meio real de aplicação: diesel e biodiesel. Os tempos até a falha foram menores quando expostos ao diesel e ao biodiesel, mas além disso, a classificação dos materiais testados é pouco reproduzida usando biodiesel como meio e foi verificada mudança no ranking das amostras em relação aos resultados das medições do diesel. A resistência observada ao diesel é menor do que ao biodiesel. Segundo os autores, uma possível razão pode ser encontrada no comportamento de sorção do PEAD quando exposto ao meio sorvente diesel e biodiesel. Em investigações anteriores para experimentos de sorção/dessorção do PEAD em diesel ou biodiesel, os autores verificaram que a absorção do diesel é mais rápida e a concentração final de equilíbrio é nitidamente maior em comparação ao biodiesel [122, 123]. Portanto, o efeito de ESC mais pronunciado no diesel do que no biodiesel parece razoável. O Arkopal N100 é conhecido por não ser significativamente absorvido pelo PEAD. Portanto, a utilização de detergentes deve ser feita com cuidado e os resultados obtidos precisam ser verificados [117].

No presente trabalho, para a análise do ESCR dos materiais, utilizou-se solventes diferentes em cada tipo de análise. No método das tiras dobradas foi utilizado o Igepal CO630, similar ao Arkopal N100 (nonilfenol etoxilado -  $(C_2H_4O)_n \cdot C_{15}H_{24}O$ , sendo que  $n=9-10$  para o Igepal CO630 e  $n=10$  para o Arkopal N100); e na análise de FNCT foi utilizado MEG (monoetilenoglicol -  $C_2H_4(OH)_2$ ) [120, 124]. A Figura 37 apresenta a relação entre os dois métodos. Apesar das técnicas utilizarem condições de teste e solicitações diferentes,

verifica-se uma ótima correlação entre os resultados de resistência ao tensofissuramento obtido através do método das tiras dobradas e do FNCT.

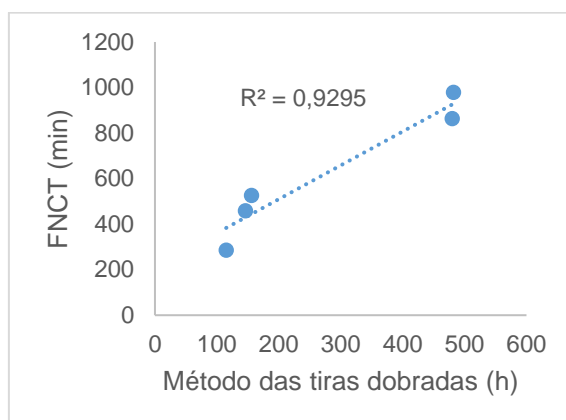


Figura 37 – Relação entre os resultados obtidos nos métodos para determinação da resistência ao tensofissuramento das amostras.

### 5.8.2 Influência da temperatura

Autores também avaliaram a influência da temperatura na análise de ESCR dos PEADs. Verificou-se que a classificação das resinas foi reproduzida para todas as temperaturas, somente os valores absolutos do tempo até a falha variaram, conforme era esperado. Com o aumento da temperatura, o tempo de falha diminui drasticamente. O maior nível de energia térmica proporciona maior mobilidade das cadeias poliméricas que deslizam mais facilmente e a fissura se propaga mais rapidamente, o que leva a falhas mais cedo [117]. A temperatura e o meio em que o PE está submetido, ou seja, sob o efeito das condições ambientais, o crescimento lento da fissura pode ser substancialmente acelerado, criando situações perigosas em estruturas reais [16].

Os ensaios realizados para avaliação do ESCR das amostras deste trabalho foram conduzidos em banhos aquecidos à 50 °C no método das tiras dobradas e à 80 °C na análise de FNCT.

Além desses fatores externos, a microestrutura do polímero também influencia na sua resistência ao ESCR. A influência dessas características do PE que serão abordadas neste trabalho. O SCG e o ESCR do polietileno são influenciados pela microestrutura do polímero, como a massa molar, distribuição de massa molar e características das ramificações de cadeia curta (teor,

tamanho e distribuição), que afetam a formação de moléculas de amarração e a densidade de emaranhamento do material [46, 90, 125]. Além dos efeitos da fase amorfa (moléculas de amarração e emaranhados de cadeia), outros autores conduziram uma análise adicional do efeito da fase cristalina no ESCR pela investigação das características da superfície lateral da lamela. Um aumento no ESCR foi observado com o aumento da área da lamela lateral das resinas, pois uma área lateral maior da lamela resultaria em uma maior probabilidade de formação de ligações interlamelares e subseqüentemente em um aumento de ESCR para as resinas [16].

As amostras deste trabalho serão comparadas de forma que o efeito de cada parâmetro molecular variado (densidade, índice de fluidez e tipo de comonômero) no ESCR seja verificado de forma isolada dos demais parâmetros.

### **5.8.3 Densidade/teor de SCB**

Comparando as amostras 1247B e 1251B, que possuem mesmo IF e mesmo comonômero utilizado (buteno), mas apresentam diferentes densidades devido aos teores distintos de comonômero incorporados, verifica-se claramente, em ambas as técnicas (método das tiras dobradas e FNCT), o desempenho muito superior da amostra 1247B, de menor densidade, em relação à 1251B devido à maior quantidade de comonômero incorporado na primeira. A maior quantidade de SCB na amostra 1247B resulta em maior impedimento ao processo de desemaranhamento das cadeias e com isso obtém-se maior resultado de ESCR [16].

A incorporação de comonômero de  $\alpha$ -olefina, tal como 1-buteno ou 1-hexeno leva à formação de ramificações etil ou butil ao longo da cadeia principal do polímero. Conforme citado anteriormente, essas cadeias laterais (ramificações) são excluídas da rede cristalina durante a cristalização da massa fundida. Com o aumento do teor de comonômero, aumenta o número de ramificações por unidade de volume de polímero [82]. O SCB melhora o ESCR do PEAD, incentivando a formação de ligações interlamelares e dificultando o processo de desemaranhamento [16].

O papel das moléculas de amarração no SCG foi descrito por Huang e Brown [44]. A resistência ao SCG aumenta com o aumento da densidade de



ramificações devido ao aumento do número de moléculas de amarração que resulta de um decréscimo da espessura das lamelas. Foi apontado que a resistência ao SCG depende também da tensão de escoamento do material, além do desemaranhamento que é determinado pelas moléculas de amarração [126].

Autores mostraram que quando o conteúdo de SCB aumenta de 0 para 4,6 butil/1000 átomos de carbono, a taxa observada de crescimento lento de fissuras diminui em um fator de  $10^4$  [43]. Outros autores verificaram que a incorporação de uma quantidade muito pequena de ramificação no PE influenciou fortemente o ESCR [111]. A resistência ao SCG melhora com a diminuição da cristalinidade (ou densidade) [46].

Além do teor de comonômero, o tipo e sua distribuição também afetarão o número de formação de moléculas de amarração, bem como a espessura das lamelas [82].

#### **5.8.4 Tamanho do comonômero**

Comparando as amostras 1251B e 1251H, que possuem mesmo IF e mesma densidade, porém diferentes comonômeros utilizados, buteno e hexeno, respectivamente, verifica-se claramente, em ambas as técnicas (método das tiras dobradas e FNCT), o desempenho muito superior da amostra 1251H em relação à 1251B devido à utilização de comonômero com maior cadeia. À medida que o comprimento da ramificação de cadeia curta é aumentado, a eficácia na criação de moléculas de amarração é bastante aumentada [1]. Além disso há o aumento da resistência ao deslizamento das cadeias com ramificações mais longas [16].

Autores descobriram que o ESCR do polietileno aumentou dramaticamente à medida que o comprimento do SCB aumentava de 2 para 6 átomos de carbono [11].

Quando estudaram o efeito do tipo de comonômero na resistência ao SCG no PEAD usando o teste PENT para o PEAD baseado em 1-buteno e 1-hexeno, os autores verificaram que o PEAD com 1-hexeno falhou após 400 h em comparação com 30 h no caso de PEAD com 1-buteno. Nenhum comentário, no

entanto, foi feito sobre a massa molar, distribuição das ramificações de cadeia curta e orientação das cadeias moleculares nas resinas de tubo utilizadas [127].

Para o atingimento do mesmo ESCR, avaliado através da análise de SH, autores verificaram que é necessária uma quantidade significativamente maior de 1-buteno do que 1-hexeno. Sabe-se que o conteúdo de comonômero não pode ser infinitamente aumentado para alcançar uma certa propriedade sem ter efeitos prejudiciais sobre outras propriedades-chave, como densidade, cristalinidade, módulo etc. Portanto, o projeto e ajuste fino da composição polimérica para maior ESCR é mais viável com o 1-hexeno sem afetar as outras propriedades para uma aplicação otimizada do produto [82].

### **5.8.5 Distribuição de SCB**

Em relação às ramificações de cadeia curta (SCB), além de seu teor e tamanho, a distribuição de SBC ao longo da DMM também influencia no ESCR. O tipo de catalisador e o tipo de processo de polimerização afetam a distribuição de ramificações curtas (SCBD) em polietileno [16]. Como no presente trabalho todas as resinas foram produzidas com o mesmo catalisador no mesmo processo de polimerização, não se espera diferença de SCBD nas resinas avaliadas. Mas sabe-se que o SCB incorporado ao longo das moléculas mais longas da distribuição da massa molar é especialmente eficaz no aumento da resistência ao SCG, pois favorece a formação de moléculas de amarração [15, 16, 26, 41, 52, 92, 128, 129].

### **5.8.6 Índice de fluidez/massa molar**

Comparando as amostras 754H e 554H, que possuem mesma densidade e mesmo comonômero utilizado (hexeno), mas diferentes índices de fluidez (ou massa molar), a amostra 554H, de menor IF, apresentou maior ESCR em relação à 754H, devido à maior massa molar da primeira, verificada claramente através da análise de FNCT, sendo que o método das tiras dobradas também apresentou esta mesma tendência.

A probabilidade de que segmentos diferentes de uma dada cadeia sejam incorporados em duas lamelas diferentes formando moléculas de amarração

depende da escala de comprimento estendida pela cadeia no fundido em relação à distância interlamelar [130, 131]. Desta forma, é razoável concluir que as cadeias longas são muito mais propensas a formar pontes interlamelares em relação às cadeias curtas [46, 82].

O número de emaranhados de cadeia é influenciado pelo comprimento da cadeia, pelo que cadeias maiores têm um maior número de enredamentos de cadeia do que cadeias menores e menos cadeias móveis demoram mais tempo a separar-se umas das outras e das lamelas cristalinas, resultando em ESCR mais elevado [16].

Conforme citado na revisão bibliográfica deste trabalho, Huang e Brown [37] desenvolveram uma equação para explicar a fração da área da região amorfa ocupada por moléculas de amarração em função da massa molar média ponderal ( $M_w$ ) do polímero, ressaltando então a importância da massa molar em influenciar o ESCR da resina. Eles também mostraram que existe uma massa molar crítica para a formação de moléculas de amarração, sendo que abaixo de 18.000 g/mol de massa molar nenhuma molécula de amarração pode ser encontrada [37]. Isto significa que o ESCR do polietileno aumenta à medida que a massa molar média aumenta [16, 46].

Autores avaliaram a resistência ao SCG das amostras através do ensaio PENT que é similar ao FNCT, porém a análise é conduzida ao ar, não em um meio líquido. Os tempos de falha no PENT para as várias misturas dentro de cada série mostram a melhoria sistemática na resistência ao SCG com o aumento da massa molar [46].

Outros autores analisaram o SGC de amostras de PEAD através do ensaio de SH e verificaram uma correlação linear positiva do SH em função da massa molar das amostras. Os copolímeros de 1-buteno e 1-hexeno mostram linhas de correlação distintas, assim como verificado em trabalhos anteriores e neste presente trabalho [82, 132]. Observou-se que os copolímeros à base de 1-buteno e 1-hexeno apresentam um módulo de SH significativamente diferente, sendo que o último possui maior dependência da massa molar e maior SH para uma faixa similar de massa molar. O aumento na massa molar e no teor de comonômeros resultou em uma diminuição na espessura das lamelas e na cristalinidade, mas resultou no aumento das moléculas de amarração e entrelaçamentos que levaram ao maior SH [82].

### **5.8.7 Distribuição de massa molar**

O alargamento da distribuição de massa molar pode ter efeitos contrários em relação ao ESCR do PE dependendo para que lado da massa molar a distribuição está alargando. Conforme já citado acima, cadeias maiores (maior massa molar) aumentam o ESCR do PE. Porém autores durante sua investigação verificaram que o ESCR do PE diminuía à medida que a DMM aumentava. Com base nisso, concluíram que frações moleculares de baixa massa reduzem a resistência ao ESCR. Eles explicaram isso pelo fato de que o PE é um polímero altamente cristalino e, nesses polímeros, quantidades relativamente pequenas de frações de baixa massa podem atuar, no final da cristalização, como um objeto de competição entre os cristalitos vizinhos. Quando as tensões resultantes alcançam valores iguais à força do material não cristalizado que está localizado entre os cristalitos, formam-se microfissuras que atuam como focos de ruptura. Os defeitos comparáveis na superfície de um polímero atuam como centros de adsorção de agentes ativos, com o desenvolvimento subsequente do ESCR [111]. O uso de resinas com uma distribuição de massa molar relativamente estreita efetivamente limita o nível de cadeias prejudiciais de baixa massa molar [10].

### **5.8.8 Desempenho geral das amostras**

Comparando as amostras de PEAD geradas neste trabalho como um todo, poder-se-ia esperar que a amostra 554H apresentaria maior ESCR entre todas por utilizar um comonômero de maior cadeia (hexeno) e possuir a maior massa molar. Porém verifica-se desempenho muito superior da amostra 1251H seguida muito próximo pela 1247B, mostrando que o teor de comonômero incorporado tem uma influência mais forte nesta propriedade, dentro das faixas verificadas. O teor de comonômero hexeno incorporado na amostra 1251H compensou sua menor massa molar, e o teor ainda maior de buteno incorporado na amostra 1247B compensou sua menor massa molar e o menor tamanho de cadeia do comonômero utilizado. As medições da literatura também indicam que a presença de SCBs tem uma influência muito mais forte do que a massa molar [46].

Como existem muitos tipos diferentes de polietileno, o resumo da influência dos parâmetros moleculares no ESCR apresentado nesse trabalho não se destina a ser aplicado a todos PEs. Em vez disso, a informação pretende aplicar-se mais genericamente aos copolímeros de PEAD, porque os aumentos em MM e DMM só aumentariam efetivamente o número de ligações interlamelares se houvesse ramificações de cadeia curta presentes. Para o caso de homopolímero de PEAD, poucas mudanças ocorrerão no número de ligações interlamelares com o aumento da MM, não melhorando, portanto, o ESCR do material de maneira significativa. Os autores também verificaram que amostras de PEAD com Mw inferiores a 70.000 g/mol não possuem ESCR mensurável, mesmo com a quantidade de SCB de 4 ramificações ou mais a cada 1000 carbonos. Isto demonstra também a importância do MM no ESCR do PE. Se uma resina não tiver MM suficiente, o alto conteúdo de SCB não melhorará seu ESCR. Então para resinas com alto ESCR, maior MM e maior quantidade de SCB são fundamentais [16].

Além disso, vale destacar que as diferenças induzidas nas amostras deste trabalho para comparação do efeito da densidade (0,947 a 0,951 g/cm<sup>3</sup>) e do índice de fluidez (5 a 7 g/10min) podem facilmente compreender uma faixa de algum PEAD comercial. Verifica-se alteração pronunciada da propriedade com essas mudanças, o que deve ser levado em conta no desenho de uma resina comercial.

## **5.9 RESISTÊNCIA AO IMPACTO**

A tenacidade das amostras dos PEADs foi avaliada através de três técnicas distintas: impacto Charpy, impacto na tração e EWF (*Essential Work to Fracture* - trabalho essencial de fratura). Os resultados estão compilados na Tabela 13.

Como a tenacidade é a energia que um material pode absorver antes de quebrar, existe correlação entre resistência ao impacto e tenacidade [111]. Os testes de impacto são basicamente testes de fratura de alta velocidade que medem a energia necessária para quebrar o corpo de prova. Existem vários métodos para fazer este teste. Os testes de impacto Izod e Charpy consistem de um pêndulo com um peso semelhante a um martelo que atinge uma amostra

entalhada ou não entalhada e a energia necessária para quebrar a amostra é determinada pela perda de energia cinética do martelo. A concordância entre os vários testes de impacto é geralmente fraca, o que indica que há pelo menos duas propriedades físicas que afetam a resistência ao impacto: a energia necessária para iniciar a fissura e a energia necessária para propagar a fissura [133]. Existem também muitas variáveis que afetam os resultados do impacto, como a geometria e o tamanho do corpo de prova. Por exemplo, amostras finas tendem a produzir maiores resistências ao impacto do que as espessas; amostras entalhadas tendem a apresentar menor resistência ao impacto que amostras não entalhadas [111, 133]. Devido a essas diferenças, os resultados das técnicas para avaliação da tenacidade das amostras serão discutidos separadamente. Os testes convencionais de Izod e Charpy medem a resistência à fratura no estado plano de deformação. Existe o teste de Charpy modificado, conforme a ASTM F2231 que avalia a resistência à fratura no estado plano de tensão (mas esse teste não foi utilizado no presente trabalho) [134].

### **5.9.1 Impacto Charpy**

A análise de resistência ao impacto Charpy a  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  não ajudou a classificar os materiais. Considerando o desvio da análise, as amostras que apresentaram quebra não podem ser consideradas diferentes e não é possível diferenciar as formulações 754H e 554H, de diferentes IFs, pois as amostras não apresentaram quebra durante o ensaio. Segundo a norma ASTM D6110 [135], este método de teste requer que a amostra se quebre completamente e os valores de impacto não podem ser comparados diretamente para quaisquer dois materiais que apresentem diferentes tipos de falhas. Mas comparando os resultados na análise de impacto Charpy das amostras como um todo, verifica-se melhor desempenho nas amostras 754H e 554H, que possuem as maiores densidades e os menores IFs, devido à impossibilidade de quebra dos corpos de prova durante a análise, em comparação com os corpos de prova das outras amostras que apresentaram quebra 100% completa.

Tabela 13 – Tenacidade das amostras avaliada através de técnicas distintas e em diferentes temperaturas.

Formulação	Impacto Charpy (J/m)	Impacto na tração – Tipo L (kJ/m <sup>2</sup> )			Impacto na tração – Tipo S (kJ/m <sup>2</sup> )			Impacto na tração ISO – Tipo 1 (kJ/m <sup>2</sup> )			EWF	
	Temperatura	-40 °C	-30 °C	0 °C	23 °C	-30 °C	0 °C	23 °C	-30 °C	0 °C	23 °C	we (kJ/m <sup>2</sup> )
<b>1247B</b>	133 ± 11*	468 ± 88	533 ± 135	705 ± 23	301 ± 71	317 ± 72	369 ± 61	131 ± 5	152 ± 20	172 ± 19	72,0 ± 8,0	10,5 ± 0,7
<b>1251B</b>	128 ± 18*	410 ± 78	473 ± 40	480 ± 128	222 ± 27	245 ± 27	299 ± 57	130 ± 12	134 ± 22	148 ± 31	54,5 ± 6,4	11,9 ± 0,5
<b>1251H</b>	125 ± 10*	491 ± 133	576 ± 79	634 ± 108	279 ± 24	325 ± 12	398 ± 18	137 ± 15	151 ± 28	161 ± 22	78,4 ± 4,1	9,8 ± 0,3
<b>754H</b>	NB	481 ± 138	501 ± 150	695 ± 118	277 ± 16	316 ± 79	402 ± 34	146 ± 8	152 ± 18	168 ± 26	73,6 ± 4,1	10,0 ± 0,3
<b>554H</b>	NB	533 ± 40	687 ± 91	771 ± 1	353 ± 41	385 ± 49	404 ± 22	152 ± 26	185 ± 27	214 ± 27	75,9 ± 6,2	10,5 ± 0,5

\*Quebra 100% completa

NB: No Break (não quebrou)

### 5.9.2 Impacto na tração

Os resultados das análises de resistência ao impacto na tração apresentaram as mesmas tendências para ambas as normas seguidas (ASTM e ISO) e nas diferentes temperaturas de ensaio (-30, 0 e 23 °C). Verificou-se que a resistência ao impacto caiu sistematicamente com a redução da temperatura para todos os ensaios de impacto na tração. Sabe-se que a energia de impacto diminui com a diminuição da temperatura. Outros autores verificaram que, em temperaturas abaixo de um valor crítico, a energia de impacto diminui abruptamente com o modo de falha se tornando predominantemente frágil [46, 136].

A Figura 38 mostra que comparando o efeito isolado de cada parâmetro molecular (densidade, tamanho do comonômero e IF) na resistência ao impacto na tração das amostras, observa-se maior resultado para: amostra com menor densidade (1247B em relação à 1251B); amostra com comonômero de maior cadeia (1251H em relação à 1251B); e amostra com menor IF (554H em relação à 754H). Apesar da comparação de alguns resultados obtidos, ao considerar os desvios, se sobreporem, para todas as tendências observadas obteve-se pelo menos um resultado estatisticamente diferente.

A influência de cada parâmetro molecular variado (densidade, tipo de comonômero e índice de fluidez) na tenacidade será discutido de forma isolada dos demais parâmetros.

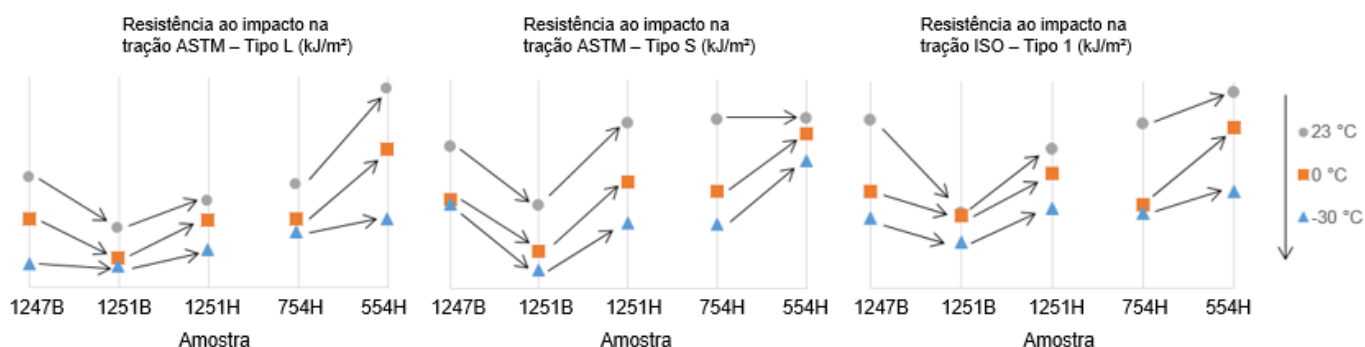


Figura 38 – Comparação da resistência ao impacto na tração das amostras segundo as diferentes normas e temperaturas.



As descobertas de Huang e Brown [44] para o SCG podem ser estendidas para explicar o comportamento de impacto dos copolímeros e homopolímeros. Eles propuseram que existem dois processos que controlam a taxa do SGC: a taxa de início que antecede a fissura, que é governada pelo ponto de escoamento da matriz e a taxa de iniciação da fissura que é governada pela taxa de desemaranhamento das fibrilas que é primariamente determinada pelas moléculas de amarração. Segundo autores o mesmo processo governa o comportamento de impacto [126].

### **5.9.2.1 Densidade/teor de SCB**

Comparando as amostras 1247B e 1251B, que possuem mesmo IF e mesmo comonômero utilizado (buteno), mas apresentam diferentes densidades devido aos teores distintos de comonômero incorporado, verifica-se maiores resultados de impacto na tração da amostra 1247B, de menor densidade, em relação à 1251B devido à maior quantidade de comonômero incorporado na primeira.

Na avaliação de PEBDLs, autores verificaram aumento na tenacidade dos materiais devido à influência das ramificações na morfologia e na concentração das moléculas de amarração. Isso promove a formação de uma zona de dano fibrilada onde grande parte da energia é absorvida para iniciar a falha, ao contrário dos PEs sem ramificações [126].

Porém, trabalhando com PEAD bimodal, outros autores verificaram que a melhoria da resistência ao impacto com o aumento do comprimento das cadeias pode ser quase completamente perdida pela diminuição da densidade devido ao aumento do conteúdo de SCB. Em contraste, o efeito do aumento da MM é fortemente aumentado pela diminuição concomitante no conteúdo do SCB [46].

Conforme verificado acima, os reportes do efeito da cristalinidade (densidade) no comportamento de fadiga e fratura são controversos. Isso é devido ao fato de que a variação da cristalinidade está associada com mudanças tanto na estrutura do cristalito (tamanho) quanto dentro dos cristalitos (espessura das lamelas, orientação, camada amorfa e moléculas de amarração) que nem sempre são considerados. Pode-se supor que a tenacidade passa por um máximo com o aumento da cristalinidade se todos os parâmetros são constantes, conforme observado na predição apresentada na Figura 39. A deformação e rearranjo da estrutura cristalina estão associados com

o consumo substancial de energia, de modo que uma maior cristalinidade produz, por si só, melhor tenacidade à fratura. Com o aumento da cristalinidade, pelo espessamento lamelar mostrado, a transferência de tensão através da fase amorfa e suas moléculas de amarração é dificultada. Mas segundo os autores, infelizmente a predição da Figura 39 ainda não foi evidenciada no mesmo polímero [137]. Isso se deve provavelmente à complexa interação entre os parâmetros moleculares e morfológicos, por um lado, e a uma mudança na condição de tensão (estado plano de tensão para estado plano de deformação), por outro [138]. Um outro problema está relacionado ao fato de que o aumento da cristalinidade é geralmente acompanhado por uma mudança no modo de falha, isto é, de dúctil para frágil. Em um estudo desenvolvido para o impacto de fratura de PP com cristalinidade variável (31-53%), os autores verificaram que a energia de fratura praticamente não se alterou com a cristalinidade durante a falha dúctil, mas diminuiu fortemente no regime de falha frágil [139].

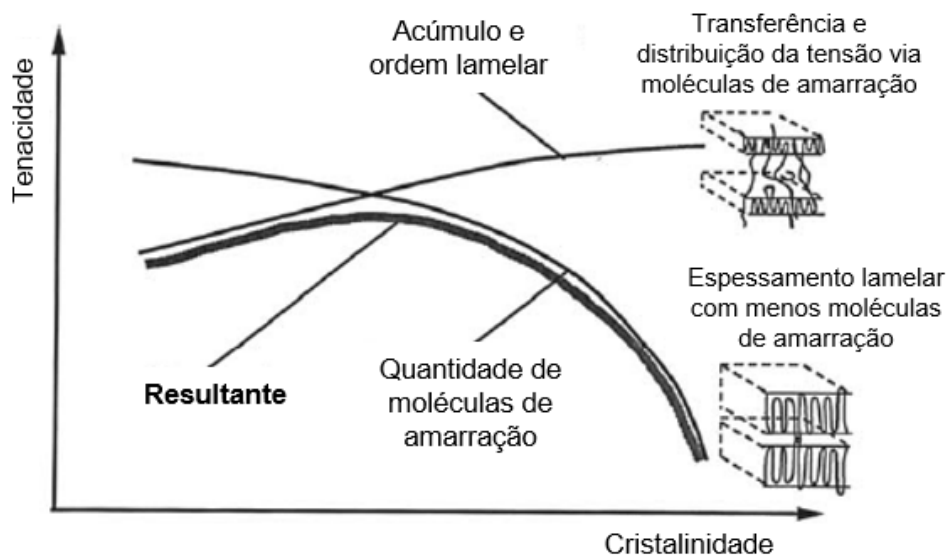


Figura 39 – Mudança prevista da tenacidade em função da cristalinidade (adaptado de [137]).

### 5.9.2.2 Tamanho do comonômero

Comparando as amostras 1251B e 1251H, que possuem mesmo IF e mesma densidade, porém diferentes comonômeros utilizados, buteno e hexeno, respectivamente, verifica-se maiores resultados de impacto na tração da amostra 1251H em relação à 1251B devido à utilização de comonômero com maior cadeia.

Autores utilizaram três resinas de PEBDL quase idênticas baseadas em copolímeros de eteno com 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno para investigar o efeito do comprimento da ramificação curta nas propriedades mecânicas de filmes soprados e moldados por compressão. Neste estudo, buscou-se investigar o efeito do tipo de ramificação de cadeia curta nas propriedades mecânicas dos filmes de PEBDL, já que outros parâmetros (como quantidade de comonômero, SCBD, massa molar, distribuição de massa molar, polidispersão e densidade) foram estabelecidos para serem essencialmente constantes [140]. O conteúdo do comonômero de cadeia curta nos três copolímeros foi de 2,5-2,9% mol que correspondia a uma densidade de 0,917–0,918 g/m<sup>3</sup>. Como resultado, quaisquer diferenças decorrentes de diferenças estruturais de outras origens, embora não totalmente eliminadas, foram minimizadas. Conforme verificado anteriormente, as propriedades de tração desses filmes não mostram nenhuma diferença significativa nas taxas de deformação lenta (até 510 mm/min). No entanto, a taxas mais altas de deformação (1 m/s), a resistência à ruptura desses filmes foi aumentada com o aumento do comprimento da ramificação de cadeia curta. Nas análises com altas taxas de deformação (impacto Spencer, resistência ao rasgo Elmendorf, impacto de dardo e resistência à perfuração de alta velocidade) dos filmes à base de 1-buteno foram significativamente menores que as correspondentes aos filmes à base de 1-hexeno e 1-octeno. A diferença entre os filmes 1-hexeno e 1-octeno foi muito menor, com uma ligeira vantagem para os filmes de 1-octeno [97].

Em um estudo similar utilizando resinas de PEBDL baseadas em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno que tinham densidades na faixa de 0,919-0,921 g/cm<sup>3</sup>, índices de fluidez de 0,9-1 dg/min e polidispersões de 3,3-4,1, os autores observaram que a resistência ao impacto aumentava com o aumento do comprimento da ramificação de cadeia curta. Foi sugerido que as ramificações de cadeia curta de maior comprimento levam a uma fração maior de moléculas de amarração na região interlamelar que

causa o aumento observado na resistência ao impacto. No entanto, também neste estudo, tanto o conteúdo de comonômero quanto o SCBD variaram simultaneamente, tornando a interpretação dos efeitos correspondentes incerta [141].

Em um terceiro estudo, os autores observaram uma tendência similar para filmes de PEBDL baseados em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno produzidos com catalisador Ziegler-Natta que tinham polidispersões relativamente maiores ( $\sim 6$ ), variando a composição de comonômeros (4,3, 3,7 e 2,8% molar de 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, respectivamente) e densidade variável de ramificação (21, 17 e 13  $\text{CH}_3/1000\text{C}$  para resinas à base de 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, respectivamente). As diferenças no impacto de dardo e na resistência ao rasgo Elmendorf dos filmes soprados com base nas três resinas foram atribuídas às diferenças nas distribuições de ramificações de cadeia curta, ao aumento das imperfeições na ordem cristalográfica e à diminuição da espessura lamelar com o aumento do comprimento da ramificação de cadeia curta [142].

Outros autores também investigaram os efeitos do tipo de SCB e do SCBD no impacto de dardo e resistência ao rasgo Elmendorf de filmes soprados de PEBDL baseados em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno que foram sintetizados utilizando catalisador Ziegler-Natta. Eles verificaram que para densidade e índice de fluidez semelhantes, as resinas à base de 1-buteno tiveram um desempenho inferior em comparação àquelas baseadas em 1-hexeno e 1-octeno, apesar de apresentarem um SCBD mais homogêneo. No entanto, a comparação de duas diferentes resinas à base de 1-octeno que diferiram em sua SCBD indicou melhor desempenho mecânico para a resina à base de 1-octeno que tinha uma SCBD mais homogênea. Não foi feito nenhum comentário sobre as quantidades relativas da ramificação de cadeia curta em cada uma das resinas, grau de cristalinidade ou orientação dos filmes soprados. No entanto, concluiu-se que a combinação do comprimento do SCB e uma SCBD mais homogênea leva a melhores propriedades mecânicas de filmes soprados de PEBDL [97].

### **5.9.2.3 Distribuição de SCB**

Autores verificaram que a SCBD exerce uma forte influência na tenacidade, sendo que a colocação preferencial das ramificações ao longo do componente de alta

massa molar favorece a propriedade. Para duas amostras de mesma DMM, reologia e quantidade total de ramificação, a energia de impacto para a amostra com SCB posicionado preferencialmente nas cadeias de maior massa molar é quase 10 vezes maior. No entanto, em massas molares suficientemente altas, a dependência da distribuição do SCB é diminuída [46].

Mas conforme citado anteriormente, devido utilização do mesmo catalisador e mesmo processo de produção para todas as amostras deste trabalho, não é esperada diferença na distribuição de SCB.

#### **5.9.2.4 Índice de fluidez/massa molar**

Comparando as amostras 754H e 554H, que possuem mesma densidade e mesmo comonômero utilizado (hexeno), mas diferentes índices de fluidez (ou massa molar), a amostra 554H, de menor IF, apresentou maiores resultados de impacto na tração em relação à 754H, devido à maior massa molar da primeira. Quanto maior a massa molar, maior a propensão em se formar no polímero uma região estendida com fibrilas dissipadoras de energia, que antecedem a ruptura do corpo-de-prova [126].

Afirma-se que o PEAD apresenta aumento na tenacidade com o aumento da massa molar porque isso também aumenta a concentração de moléculas de amarração [79, 101, 126]. O processo da fratura frágil é similar para os homopolímeros que demonstram aumento da tenacidade com a massa molar. [126].

Dentro de cada série avaliada, autores observaram que a energia de impacto a 25 °C aumenta com quantidades crescentes do componente de alta massa molar, com base na melhoria usual da capacidade de absorção de energia de polímeros com massa molar crescente [46].

Para polímeros de elevada massa molar, as cadeias mais longas são mais prováveis que tenham e mantenham emaranhamentos durante o processo de cristalização, de tal modo que uma determinada cadeia pode estar parcialmente em vários ou mesmo muitos cristalitos, atuando como molécula de amarração. Estas moléculas de amarração e as regiões amorfas em que são encontradas são consideradas uma boa parte da razão pela qual os homopolímeros de alta massa molar são menos frágeis do que as variedades de baixa massa molar. No entanto, mesmo para polímeros de alta massa molar, o impacto do material é melhorado se as

moléculas longas contiverem uma quantidade significativa de ramificações de cadeia curta. Estas tendem a aumentar o número de moléculas de amarração e reduzem o tamanho (espessura) dos cristalitos [90].

No PE a influência de aumentar a massa molar é aumentar a concentração de moléculas de amarração abrangendo as regiões amorfas [19]. Para os homopolímeros de baixa massa molar, uma pequena zona de dano é formada devido à combinação da alta tensão de escoamento com a pequena concentração de moléculas de amarração. Isso resulta em baixa tenacidade devido à inabilidade do material em formar fibrilas com força efetiva, e conseqüentemente, uma capacidade baixa de absorção de energia. Em altas massas molares, a formação de uma zona de dano é observada antes da iniciação da fissura. Isso leva à melhoria em relação a absorver a energia e confere aumento na tenacidade da fratura com o aumento da massa molar. Isto é devido à força das fibrilas na zona de dano que resulta do aumento da concentração das moléculas de amarração com a massa molar. A característica principal dos copolímeros é a presença de ramificações que reduzem a cristalinidade e aumentam a concentração de moléculas de amarração. A baixa cristalinidade leva à uma baixa tensão de escoamento, fazendo a iniciação da zona de dano mais fácil. Uma vez iniciada, a zona de dano cria fibrilas e a subsequente iniciação da fissura é dificultada. Isto é atribuído à força das fibrilas, que Huang e Brown [44] sugeriram depender da taxa de desemaranhamento das fibrilas, controlada pelas moléculas de amarração. Portanto mais energia será absorvida nessa zona e a resistência ao impacto irá aumentar, comparado com um homopolímero de massa molar similar. Baseado no processo para tenacidade descrito, poderia se esperar que um copolímero com altíssima quantidade de ramificações seria mais tenaz e também seria esperado que formasse uma grande zona de dano. No entanto, a observação do tamanho da zona de dano não mostrou isto. O fato é que resistências similares ao impacto foram obtidas da formação e quebra de zonas de dano com diferentes tamanhos, sugerindo que esses copolímeros requerem diferentes energias por volume para formar uma zona antes do início da fissura [126].

No geral, a resistência ao impacto aumenta com o aumento da MM [143-145] até um valor máximo, onde um aumento adicional não produz mais alterações [111]. Autores investigaram o PEAD moldado por compressão com um Mw de  $1 \times 10^5$  a  $4,5 \times 10^6$  g/mol e descobriram que a maioria das propriedades físicas atingia um platô

a  $1,75 \times 10^6$  g/mol que não se alterava com o aumento adicional de Mw. No entanto, quando avaliado o impacto na tração de acordo com ASTM D1822 usando barras de tração Tipo L, foi verificado que à medida que o Mw do PEAD aumentava, a resistência ao impacto melhorava, atingindo um máximo em um Mw de  $1,5 \times 10^6$  g/mol e diminuindo gradualmente com o posterior aumento do Mw. Discutiu-se a energia necessária para quebrar uma barra de tração do Tipo L que, embora fosse principalmente uma função da MM, também foi afetada pela capacidade do polímero de se deformar ou alongar sob carga súbita. Durante análise de impacto Izod também foi verificado aumento da resistência ao impacto até Mw  $3 \times 10^6$  g/mol e após esse ponto a resistência ao impacto começa a cair lentamente com o aumento adicional de Mw [111].

#### **5.9.2.5 Distribuição de massa molar**

Autores estudaram o efeito da DMM na resistência ao impacto usando o teste de impacto Izod com entalhe. Verificou-se melhores resultados de impacto para as resinas com DMM mais estreitas. Foi demonstrado que o Mw teve que ser aumentado de  $1,5 \times 10^5$  para  $2,75 \times 10^5$  g/mol para atingir o mesmo nível de tenacidade de quando se alterou de DMM ampla para estreita [143].

#### **5.9.2.6 Desempenho geral das amostras**

Olhando os resultados como um todo, todas as análises de resistência ao impacto na tração apresentaram maior valor para a amostra 554H, amostra de maior densidade e menor IF (maior Mw), e menor valor para a amostra 1251B, sendo que esta amostra apresentou o maior IF (menor Mw) de toda a série. Isto demonstra a forte influência da massa molar na tenacidade do PEAD.

#### **5.9.3 EWF**

A tenacidade do PEAD utilizado na aplicação de embalagens sopradas é uma propriedade chave e pode ser determinada por vários métodos de teste padronizados. No entanto, os dados de tenacidade dos polímeros só podem ser comparados se as

condições de preparação e teste da amostra forem exatamente as mesmas, o que raramente acontece. Em contraste, a tenacidade inerente de um determinado material pode ser determinada adaptando a mecânica da fratura. Os métodos da mecânica da fratura clássica enfocam no regime da propagação de trinca ao invés de todo o processo de fratura. A mecânica da fratura visa determinar a resposta de um material com uma fissura ou entalhe a uma carga aplicada e a oferecer métodos para medir a resistência. As abordagens relacionadas são agrupadas como mecânica de fratura elástica linear (LEFM - *linear elastic fracture mechanics*) no estado plano de deformação e mecânica de fratura elástica não-linear (NLEFM – *non-linear elastic fracture mechanics*) no estado plano de tensão. A NLEFM pode ser dividida em elasto-plástica (EPFM - *elastic-plastic fracture mechanics*) e mecânica de fratura pós-escoamento. A LEFM funciona para sistemas frágeis que falham pelo crescimento catastrófico da fissura depois de atingir um valor limiar de carga (tensão). Os critérios relacionados dependem do campo de tensão à frente da ponta da trinca (fator de intensidade de tensão ou tenacidade à fratura,  $K_{Ic}$ ) ou a liberação de energia durante a extensão da trinca (taxa de liberação de energia de tensão ou energia de fratura,  $G_c$ ). Os parâmetros  $K_{Ic}$  e  $G_c$  encontram aplicação em polímeros submetidos a fratura frágil no teste relacionado. Esse pré-requisito geralmente é válido para termofixos e compostos à base de termofixos, mas nem sempre aplicável a termoplásticos como o PEAD devido ao pronunciado comportamento plástico do material que invalida os pressupostos básicos do LEFM. Grande parte do fluxo de plástico na ponta do entalhe ou fissura não está diretamente envolvida no processo de fratura e depende da geometria da amostra e da configuração de carregamento. A Figura 40 demonstra a diferença básica entre as abordagens da LEFM e da NLEFM. Os métodos do J-Integral e trabalho essencial de fratura (EWF) são considerados parâmetros mais apropriados para avaliação das características de fratura do PEAD. O conceito do trabalho essencial de fratura foi estendido para cobrir a falha dúctil de materiais poliméricos que apresentam pescoço antes da fratura. A abordagem do EWF está ganhando aceitação para determinar a resposta de resistência de polímeros altamente dúcteis. A maior vantagem do EWF sobre o J-integral é que é feita uma clara distinção entre trabalhos de superfície (parte essencial) e volume (parte não essencial) [97, 137, 146-153].



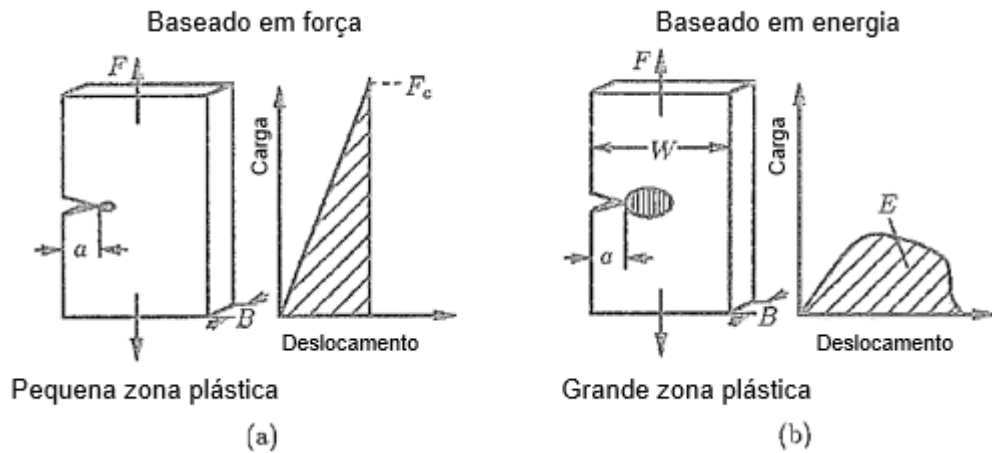


Figura 40 – Avaliação da tenacidade pelas técnicas da mecânica de fratura elástica linear (a) e não-linear (b) (adaptado de [137]).

Os seguintes requisitos devem ser atendidos antes que o método EWF seja aplicado para avaliar a tenacidade: escoamento completo do ligamento antes da iniciação da fissura; curvas de carga-deslocamento semelhantes, isto é, as curvas dos corpos de prova em diferentes comprimentos de ligamento podem ser “unificadas” por transformação linear e condição de estado plano de tensão prevalente [146]. O pré-requisito básico que o ligamento do corpo de prova deve ter escoado completamente antes do início da propagação da fissura raramente acontece [154], uma vez que em vários dos polímeros testados o escoamento do ligamento ocorre junto com o crescimento da fissura. Mas o aparecimento do completo escoamento do ligamento permite distinguir entre a estrutura inicial (antes do escoamento) e a alteração induzida pelo carregamento (após o escoamento) [155].

Nos testes com corpos de prova tipo DENT, a transição da fratura no estado plano de tensão para a fratura no estado misto plano de tensão/plano de deformação pode ser facilmente detectada pelo desvio da linha de tendência linear no gráfico de trabalho específico de fratura versus comprimento do ligamento [156]. A transição do estado plano de tensão para o estado plano de deformação (também referida como um estado de tensão de modo misto) ocorre quando o tamanho do ligamento se torna comparável a espessura da amostra. Isto é acompanhado por uma forte restrição plástica na ponta do entalhe. No entanto, o estado de tensão do modo misto será puramente no estado plano de deformação em  $l = 0$  [146]. Autores observaram que para o PEAD a fratura no estado plano de tensão pode ocorrer com  $L_0$  (comprimento inicial do ligamento) de até no mínimo  $2,4 t_0$  (espessura inicial do ligamento) [157].

Portanto, os corpos de prova DENT utilizados neste trabalho foram projetados para ter  $L_0$  variando de 6,5 a 17,5 mm (correspondendo a 3,25 e 8,75 vezes de  $t_0$ ). O foco no estado plano de deformação no trabalho específico essencial da fratura foi motivado pela hipótese de que esse valor representa a tenacidade intrínseca e está relacionado às características moleculares do polímero. A abordagem do EWF é considerada inadequada quando os pares obtidos pela curva  $wf$  vs.  $l$  resultarem em intercepção negativa ( $w_e$ ) ou inclinação negativa ( $\beta_{wp}$ ) [158]. Estes comportamentos ocorrem quando há mudança no estado de tensão (plano de deformação ou plano de tensão) e/ou no modo de falha (dúctil-frágil) dos corpos de prova. Quanto menor a dispersão nos parâmetros do EWF listados (isto é,  $w_e$  e  $\beta_{wp}$ ), mais adequado é o material correspondente para o ensaio de EWF [146].

Para polímeros com ductilidade limitada, a deformação plástica não gera endurecimento (*strain-hardening*) suficiente para estabilizar o processo de desenvolvimento do pescoço. Neste caso espera-se que os corpos de prova DENT fraturem no início do pescoço. Para polímeros com alta ductilidade, como o PEAD, na condição de estado plano de tensão, o endurecimento significativo diminui a formação de fissuras e permite a ocorrência de propagação do pescoço antes da fratura final. Em vista da diferença significativa no comportamento de deformação entre o início do pescoço e os estágios de propagação do pescoço no teste DENT, autores observaram que o  $w_e$  do PEAD não é constante durante o teste, mas varia com os mecanismos de deformação envolvidos no crescimento das fissuras. Antes da transição da taxa de queda de carga os mecanismos de deformação incluíam o início do pescoço em toda a seção do ligamento e a propagação do pescoço dentro da distância das pontas do entalhe. Após esse ponto, a deformação é dominada pela propagação do pescoço na zona plástica ativa. O valor de  $w_e$  medido pelo método convencional pode ser considerado como um valor médio para a tenacidade à fratura [156].

Os parâmetros do EWF são frequentemente correlacionados com os de outros testes de tenacidade, mesmo que as suas taxas de deformação diferissem significativamente do teste do EWF. Foi relatada uma boa correlação entre os dados de EWF estático vs. impacto dinâmico (Charpy, Izod, queda de peso) [146]. Tentativas também foram feitas para correlacionar os resultados do EWF com outras propriedades que não são diretamente relacionadas à tenacidade. Por exemplo, a expectativa de vida dos materiais de tubos de PEAD foi prevista considerando os

resultados do EWF [148]. Para a modelagem das propriedades de impacto de queda de contêineres de PE cheios de fluido, os resultados do EWF foram considerados como parâmetros de entrada importantes do material [159].

O método EWF é geralmente aplicado na caracterização do comportamento de fratura de materiais na forma de filmes finos ou chapas finas. Uma vez que as embalagens obtidas pelo processo de extrusão-sopro normalmente possuem paredes finas, é uma hipótese bastante justificada assumir que o material funciona sob um estado plano de tensão [148, 159-161].

Conforme expresso acima, o trabalho total de fratura pode ser dividido em dois componentes: o trabalho essencial de fratura consumido na zona do processo de fratura interna para criar uma nova superfície e o trabalho não essencial (ou plástico) realizado na zona de deformação “plástica” externa. Na Figura 41, as regiões marcadas como "1" e "2" representam a zona do processo de fratura (FPZ) e a zona plástica externa (OPZ), respectivamente. Apenas o trabalho dissipado na zona de processo de fratura (FPZ) é uma constante de material. O trabalho essencial de fratura é, portanto, o necessário para formar o pescoço e, subsequentemente, iniciar o rompimento do pescoço. E o trabalho não essencial de fratura é a energia necessária para escoar o material na OPZ e que depende da geometria da amostra testada [97, 146, 150, 156].

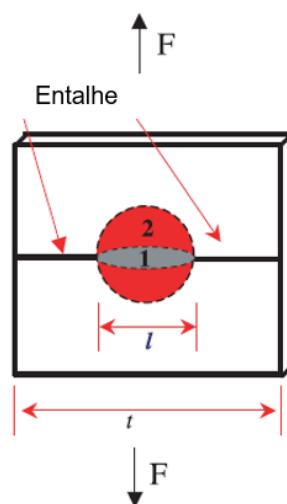


Figura 41 – Geometria utilizada no ensaio de EWF (DENT). As zonas marcas como 1 e 2 indicam a zona de processo de fratura (FPZ) e a zona plástica externa (OPZ), respectivamente (adaptado de [97]).

O valor  $w_e$  (ou mais exatamente seu valor crítico sob condição de estado plano de deformação) deve representar a resistência à iniciação da fissura. Por outro lado, a inclinação da curva, isto é, o parâmetro  $\beta_{wp}$ , é uma medida direta da resistência à propagação da fissura. A resistência à iniciação da fissura, isto é,  $w_e$ , depende da estrutura inicial. O  $w_e$  é aumentado pela ordem da estrutura cristalina e pelo aumento da densidade das moléculas de amarração (transferindo a tensão da fase amorfa para a fase cristalina). Em contraste, a resistência à propagação da fissura, isto é,  $\beta_{wp}$ , é controlado pelo processo de redistribuição de tensão na zona plástica, fortemente influenciado pelas possíveis mudanças induzidas pela carga na morfologia local. Assim, o comportamento do crescimento das fissuras depende do modo e da taxa de rearranjos morfológicos e moleculares na zona plástica [146, 155].

Quando as condições de estado plano de tensão prevalecem para todos os comprimentos do ligamento, o valor de  $w_e$  é uma propriedade do material (uma constante) para uma determinada espessura, sendo independente da geometria e da natureza do corpo de prova e do modo de teste [97, 146, 150, 151, 162].

O parâmetro  $\beta_{wp}$  é dependente da deformação plástica e da geometria do corpo de prova [46]. Ele é conectado à plasticidade do material na região externa e, portanto, correlaciona-se com a ductilidade da resina, ou seja, resinas com maiores valores de  $\beta_{wp}$  são mais dúcteis. Autores observaram que amostras com os maiores resultados de  $\beta_{wp}$  apresentaram modo de fratura dúctil durante o processo de ruptura, com alta deformação plástica ao redor da fratura. Já amostras com fratura essencialmente frágil ou com pouca deformação apresentam valores do parâmetro  $\beta_{wp}$  relativamente baixos [66, 67, 148].

Para a avaliação do PEAD utilizado para aplicação em tubos, autores verificaram que o fator de dissipação de trabalho plástico,  $\beta_{wp}$ , é o parâmetro indicado para avaliar o desempenho destas resinas. Foi observada relação entre o resultado do  $\beta_{wp}$  com propensão à fratura frágil e o ponto de transição dúctil-frágil, sendo que resinas com maior  $\beta_{wp}$  foram menos propensas à fratura frágil e a sua transição dúctil-frágil ocorreu depois, ou até mesmo nem foi observada [148, 163].

O parâmetro  $\beta_{wp}$ , relativo à capacidade de deformação plástica do material, mostrou ser uma informação extremamente relevante para a caracterização do PVC. Autores analisaram o trabalho essencial de fratura para amostras de tubos de PVC tenacificado com modificador de impacto MBS. Amostra com baixo teor de MBS

apresentou fratura essencialmente frágil, claramente identificada pela análise de EWF e refletindo em baixo valor de  $\beta_{wp}$ . O autor sugeriu que o método de análise de EWF aparenta distinguir melhor os materiais que exibem um modo de fratura misto, dúctil e frágil, que as análises baseadas na LEFM [164]. Outros autores verificaram relação entre o  $\beta_{wp}$  com o comportamento de fratura dúctil-frágil do PVC. Os resultados do EWF mostraram que amostras de PVC com baixo grau de gelificação exibem uma fratura predominantemente frágil, enquanto o aumento progressivo do grau de gelificação promove o aumento da contribuição da parte dúctil no mecanismo de fratura das amostras ( $\beta_{wp}$ ) [67].

Como dito anteriormente, o  $\beta_{wp}$  geralmente depende da geometria da amostra. Como consequência, as classificações obtidas das resinas podem, em princípio, também depender da espessura da amostra DENT e ser bem diferente do que seria observado para o material em serviço. Pode-se argumentar, no entanto, que a tenacidade deverá depender linearmente da espessura, desde que todo o ligamento seja submetido a um estado de plano de tensão e enquanto a microestrutura do material permanecer a mesma. Pode-se esperar também que, se a forma da zona plástica for invariante,  $\beta_{wp}$  não deve variar significativamente com a espessura da amostra [148-150].

Para a análise de EWF dos materiais gerados neste trabalho, em torno de 35 corpos de prova foram testados para cada amostra, com diferentes comprimentos de ligamento. As curvas individuais resultantes de força-deslocamento, como a apresentada na Figura 42 (o programa plota no máximo 25 dados por gráfico), foram integradas por um programa de computador para calcular a energia total da fratura. Esta então foi normalizada pela área do ligamento para fornecer a energia de fratura específica ( $w_f$ ) e então plotada contra o comprimento do ligamento ( $l$ ). De acordo com a equação (1), apresentada na página 37, foi calculada para cada amostra a regressão linear de  $w_f$  em função do comprimento de ligamento para obtenção do trabalho específico essencial de fratura específico,  $w_e$ , e o parâmetro  $\beta_{wp}$ , correspondentes ao coeficiente linear e ao coeficiente angular da equação, respectivamente. Adicionalmente, foi obtido o coeficiente de determinação,  $R^2$ , que quantifica e qualifica o ajuste da regressão linear aos pontos. A Figura 43 exemplifica a regressão linear para a amostra 1251H, em que se obteve a equação  $w_f=78,4+9,8 \cdot l$ , bem ajustada aos pontos ( $R^2=97\%$ ), sendo que  $w_e=78,4 \text{ kJ/m}^2$  e o parâmetro  $\beta_{wp}=9,8 \text{ MJ/m}^3$ .

As análises de regressão linear das amostras apresentaram satisfatórios ajustes aos pontos, calculados pelo  $R^2$ , sendo que este variou de 88 a 97% de relação. Outros autores verificaram que se obtém melhores correlações para amostras que apresentaram modo de fratura dúctil. As amostras que apresentaram modo de fratura frágil apresentaram valores de  $R^2$  menores e a variabilidade pode ser inerente ao próprio modo de falha, pois é esperado que para amostras com modo de fratura puramente frágil a energia essencial específica,  $w_e$ , seja independente do comprimento do ligamento. Portanto, é razoável sugerir que amostras que apresentem modo de fratura misto, mas essencialmente frágil, reflitam em baixa correlação entre  $w_e$  e o comprimento de ligamento,  $l$  [67]. Porém, no caso do presente trabalho, a amostra que apresentou pior relação ( $R^2=88\%$ ) foi a de menor densidade e menor cristalinidade dentro de todo o universo de amostras. Desta forma não é de se esperar que esta amostra tenha apresentado fratura frágil em comparação com as demais.

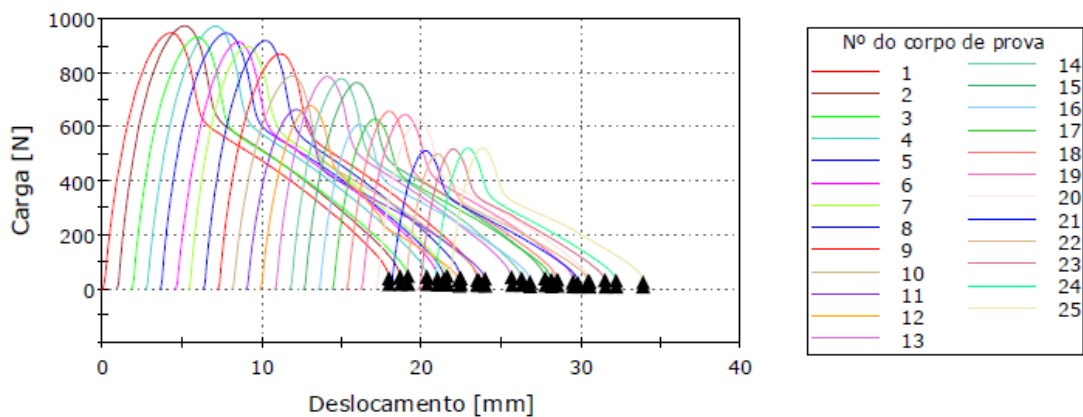


Figura 42 – Curva da carga pelo deslocamento obtida na análise de EWF para a amostra 1247B.

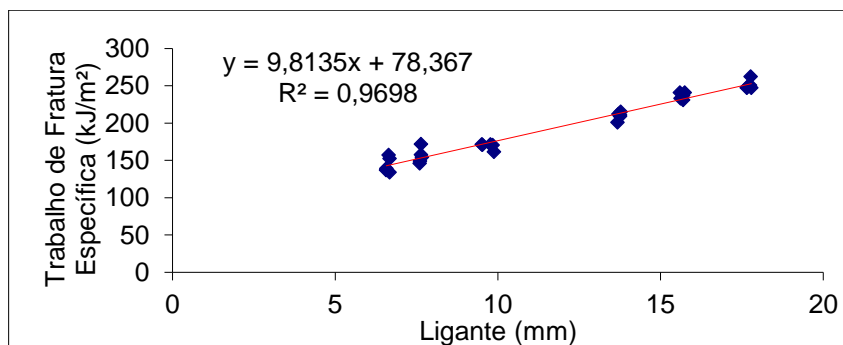


Figura 43 – Regressão linear para a correlação entre  $w_f$  e o comprimento de ligamento  $l$  para a amostra 1251H.

As curvas carga-deslocamento dos corpos de prova DENT para todas as amostras mostram boa autossimilaridade e os formatos das curvas obtidas para os PEADs estão de acordo com os observados na literatura [92, 148, 156], sendo esta a forma típica das curvas de deslocamento de carga dos testes DENT na condição de estado plano de tensão. Assim como observado por outros autores, as curvas dos testes DENT indicam claramente que os corpos de prova utilizados neste estudo fraturaram em dois estágios, entre os quais a transição causou a mudança da taxa de queda de carga. O primeiro estágio foi iniciado logo após a carga máxima ter sido alcançada, que é equivalente ao estágio de início do pescoço. O segundo estágio foi iniciado após a mudança da taxa de queda de carga, sendo este equivalente ao estágio de propagação do pescoço.

### **5.9.3.1 Densidade/teor de SCB**

Comparando as amostras 1247B e 1251B, que possuem mesmo IF e mesmo comonômero utilizado (buteno), mas apresentam diferentes densidades devido aos teores distintos de comonômero incorporado, verifica-se maiores resultados de  $w_e$  e menores resultados de  $\beta_{wp}$  para a amostra 1247B, de menor densidade, em relação à 1251B.

Foi estabelecido que o trabalho essencial ( $w_e$ ) aumenta, enquanto que o trabalho não-essencial ( $\beta_{wp}$ ) diminui com a redução da cristalinidade e redução da massa molar média entre os emaranhamentos físicos da estrutura da rede. Essa tendência foi explicada pela morfologia inicialmente mais rígida que, no entanto, pode ser facilmente destruída pelo desemaranhamento formando uma zona plástica confinada [155].

O resultado de um estudo de J-integral sobre o PEAD utilizado para produção de tubos foi que  $J_c$  dependia da espessura das lamelas, da concentração da cadeia lateral e do grau de ordem na região cristalina [45]. A ordem na fase cristalina parece aumentar o valor de início da fissura, mas afeta negativamente a propagação [155]. Os dados de propagação de trincas por fratura demonstram uma competição entre cristalinidade, espessura lamelar e densidade das moléculas de amarração [165].

O desempenho de fratura do polímero semicristalino depende da perfeição do cristal na região cristalina e da quantidade de moléculas de amarração na região

amorfa, sendo que essas características geralmente são conflitantes entre si [166]. Para a perfeição do cristal na região cristalina, existe uma tendência de fragmentos cristalizáveis formarem lamelas mais perfeitas. Enquanto na região amorfa, um certo grau de conteúdo não-cristalizável assegura a quantidade de moléculas de amarração. Tais comportamentos de cristalização contribuem para o desempenho da fratura das blendas avaliadas pelos testes do EWF. Na avaliação de blendas de PEAD e PEBDL, os autores verificaram os melhores resultados de  $w_e$  para as blendas com 30, 50 e 70% de PEAD em comparação com os resultados do PEAD e do PEBDL puros, sendo o menor valor para o PEBDL puro dentro de toda a série. Isso ocorre devido ao fato de que nessas blendas a existência de componentes ramificados asseguram que as amostras tenham um número suficiente de moléculas de amarração, além da tendência de formar lamelas mais espessas que garantem que as misturas tenham alto grau de perfeição cristalina. Nenhuma mudança clara e regular dos valores de  $\beta_{wp}$  pode ser observada para todas as amostras. Ao todo, o comportamento de cocrystalização de sistema de misturas de PE de “distribuição de ramificação de cadeia bimodal” pode promover a resistência à fratura de maneira eficaz [92].

### **5.9.3.2 Tamanho do comonômero**

Comparando as amostras 1251B e 1251H, que possuem mesmo IF e mesma densidade, porém diferentes comonômeros utilizados, buteno e hexeno, respectivamente, verifica-se resultados expressivamente maiores de  $w_e$  e menores resultados de  $\beta_{wp}$  para a amostra 1251H, de comonômero de maior cadeia, em relação à 1251B.

Autores estudaram o efeito da ramificação de cadeia curta no EWF de PEBDLs. Verificou-se aumento na tenacidade com o aumento do comprimento do SCB, provavelmente devido a uma alteração semelhante na densidade da molécula de amarração [97].

Outros autores investigaram o comportamento de deformação de filmes moldados por compressão e soprados (resfriados rápida e lentamente) produzidos com PEBDLs essencialmente idênticos, mas baseados em 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, analisando seu trabalho essencial de fratura em um regime controlado bem



definido. Para os filmes soprados resfriados rapidamente, constatou-se que o trabalho essencial da fratura ( $w_e$ ) aumentava sistematicamente com o aumento do comprimento da ramificação de cadeia curta. Para os filmes moldados por compressão, os filmes à base de 1-hexeno e 1-octeno apresentaram melhor desempenho que os filmes de 1-buteno. No entanto, dentro dos limites do erro experimental, os resultados do EWF dos filmes resfriados lentamente não indicam uma forte dependência do comprimento do SCB. Com relação à origem do efeito da diferença no comprimento do SCB nas propriedades mecânicas quando medido em altas taxas de deformação, os autores não atribuem à fase amorfa, em vista da baixa percentagem molar de ramificações e do fato de que o comportamento reológico no estado fundido não apresentar diferenças significativas. Acredita-se que a origem do efeito da diferença no comprimento do SCB nas propriedades mecânicas é acoplada à sua influência no comportamento de deformação da fase cristalina. A teoria de aumento das moléculas de amarração com o tamanho da cadeia de SCB parece não explicar porque para os filmes com resfriamento lento o trabalho essencial da fratura não foi observado como sendo fortemente dependente do comprimento do SCB. Para as três séries de filmes investigados, moldado por compressão, filme soprado resfriado rápida ou lentamente, este último tinha a menor taxa de cristalização e, portanto, a maior oportunidade de formar uma estrutura de equilíbrio termodinamicamente desejável. Os autores então postulam que durante o processo de deformação a altas taxas (1 m/s), o comprimento da ramificação de cadeia curta pode ter um papel importante quando é puxado para dentro e potencialmente através das regiões lamelares dobradas quando se deformam. A magnitude da resistência oferecida por uma ramificação de cadeia curta menor sofrendo deformação através das regiões cristalinas poderia ser menor do que aquela experimentada por uma ramificação de cadeia curta mais longa. Além disso, para os PEBDLs que possuem baixo teor de SCB (<5 mol%), é possível que esse efeito seja pronunciado em taxas mais altas de deformação. Isso ocorre porque, em taxas mais baixas de deformação (0,0004 m/s), as cadeias poliméricas têm uma escala de tempo maior para responder à deformação e, conseqüentemente, a resistência oferecida pela ramificação durante a deformação pode ser independente de seu comprimento. Entretanto, embora esta explicação seja uma hipótese que possa explicar os fenômenos observados, os autores ressaltam que ela ainda está para ser confirmada.

### 5.9.3.3 Índice de fluidez/massa molar

Comparando as amostras 754H e 554H, que possuem mesma densidade e mesmo comonômero utilizado (hexeno), mas diferentes índices de fluidez (ou massa molar), verifica-se resultados muito próximos dos parâmetros  $w_e$  e  $\beta_{wp}$  entre as amostras. Mas como tendência, a amostra HS5405, de menor IF (maior massa molar) apresentou resultados maiores para ambos os parâmetros  $w_e$  e  $\beta_{wp}$ .

Autores avaliaram o EWF de amostras de PP-BC (PP copolímero em bloco) e relataram que o  $w_e$  muda linearmente com o número médio da MM e o  $\beta_{wp}$  diminui com o aumento do  $M_z$  médio [167].

### 5.9.3.4 Desempenho geral das amostras

Olhando os resultados como um todo, a amostra 1251H apresentou o maior resultado de  $w_e$  e o menor resultado de  $\beta_{wp}$ , enquanto que a amostra 1251B apresentou o menor resultado de  $w_e$  e o maior resultado de  $\beta_{wp}$  de toda a série. No geral os parâmetros do trabalho essencial e não-essencial de fratura mostram tendências opostas, conforme verificado na Figura 44.

Outro autor concluiu que existe uma correlação inversa entre  $w_e$  e  $\beta_{wp}$  e, portanto, a resistência à iniciação e ao crescimento de fissuras envolve um compromisso para um determinado material [155].

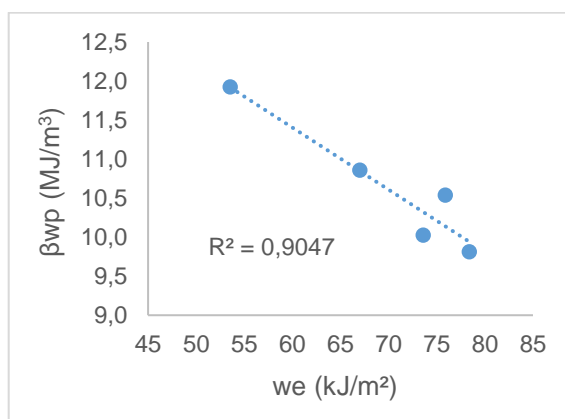


Figura 44 – Relação entre os parâmetros  $\beta_{wp}$  e  $w_e$  dos PEADs.

Para as amostras deste trabalho, também foram obtidos resultados semelhantes de  $w_e$  e  $\beta_{wp}$ , independente da variável manipulada. Isto indica que é possível realizar o desenho da resina para atingimento da propriedade final com diferentes características. Mas deve ser lembrado que essas características também alteram outras propriedades, como visto anteriormente.

Para análise de EWF, é importante considerar que, nos polímeros, tanto os comportamentos de escoamento como os de pós-escoamento, bem como a própria tenacidade à fratura, são altamente dependentes da taxa de deformação e da temperatura [168]. Autores variaram a temperatura de teste e a taxa de deformação e chegaram nas seguintes conclusões: i) geralmente  $w_e$  aumenta com o aumento da taxa de deformação e diminui com o aumento da temperatura; a tendência oposta vale para  $\beta_{wp}$ , ii) na faixa da  $T_g$  e acima, a ductilidade do material é aprimorada, o que resulta no máximo para  $\beta_{wp}$  uma função da temperatura de teste. Também foi verificado que as dimensões do corpo de prova (comprimento, largura) não influenciam os resultados [144].

Não foi possível comparar os resultados obtidos de EWF para os PEADs deste trabalho com outros, pois não foram encontradas referências que usassem a mesma taxa de deformação.

## 5.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A Tabela 14 apresenta o compilado da influência individual de cada parâmetro molecular (densidade, tamanho do comonômero e IF) nas propriedades dos PEADs avaliados neste trabalho.

Tabela 14 – Relação das propriedades dos PEADs avaliados com cada parâmetro molecular variado.

	↑ Densidade	↑ Tamanho do comonômero	↑ Índice de fluidez
Temperatura de fusão	↑	-	-
Entalpia de fusão/ cristalinidade	↑	-	-
Tensão de escoamento	↑	-	-
Rigidez	↑	-	-
Resistência ao tensofissuramento	↓	↑	↓
Resistência ao impacto	↓	↑	↓
Trabalho específico essencial de fratura ( $w_e$ )	↓	↑	↓
Trabalho específico não- essencial de fratura ( $\beta_{wp}$ )	↑	↓	↓

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho buscou avaliar a influência isolada dos parâmetros moleculares nas propriedades do PEAD. Foi possível obter 5 resinas de PEAD com diferentes características moleculares. O trabalho realizado mostrou que os 3 parâmetros chaves do PE (densidade, tamanho do comonômero e IF) influenciam fortemente o seu desempenho.

A densidade dos PEADs obtidos se relacionou bem com o teor de comonômero incorporado. A temperatura de fusão e cristalinidade, apesar de variarem pouco dentro das faixas investigadas, aumentaram com o aumento da densidade. As propriedades de baixa deformação das amostras, isto é, módulo de flexão e tensão no escoamento também aumentaram com o aumento da densidade. As demais características influenciaram pouco essas propriedades.

As propriedades de falha frágil dos materiais, regidas pelo fenômeno de crescimento lento de fissuras (SGC), como o ESCR e a resistência ao impacto, mostraram influência de todos os parâmetros moleculares variados neste trabalho (densidade, tamanho do comonômero e IF). Essas propriedades de falha frágil são determinadas pela concentração das moléculas de amarração e dos emaranhados de cadeias na fase amorfa, e da espessura das lamelas e ordem do cristalito na fase cristalina. Com base na influência individual de cada parâmetro molecular nestas propriedades dos PEADs, no geral elas aumentaram com a redução da densidade (aumento do teor de comonômero), com o aumento do tamanho da cadeia do comonômero (de buteno para hexeno) e com a redução do IF (aumento da massa molar).

Os resultados do ESCR das amostras obtidos nas diferentes técnicas utilizadas, isto é, no método das tiras dobradas e no FNCT, apresentaram ótima correlação. Em relação aos ensaios para obtenção da tenacidade dos PEADs: a análise de impacto Charpy não ajudou a verificar a influência das características isoladamente; as análises impacto na tração mostraram os mesmos comportamentos para ambas as normas seguidas (ASTM e ISO) e nas diferentes temperaturas de ensaio (-30, 0 e 23 °C); os parâmetros  $w_e$  (trabalho específico essencial) e  $\beta_{wp}$  (trabalho específico não-essencial) obtidos na análise de EWF mostraram tendências opostas com a variação das características moleculares.

Além disso, também foi verificado que é possível alcançar resultados semelhantes e variar as propriedades de ESCR e resistência ao impacto independentemente da característica molecular manipulada. Isto indica que é possível realizar o desenho da resina para atingimento da propriedade final com diferentes características. Mas, conforme verificado neste trabalho, essas características também alteram outras propriedades; portanto, é necessária uma boa avaliação e balanço das características e propriedades do material.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Verificar a influência destes parâmetros moleculares nas propriedades de PEADs produzidos em mais de um reator (bimodais); verificar o efeito da distribuição de ramificação curta (SCBD).
- Testar outras técnicas para verificação das propriedades, por exemplo, ensaio de strain-hardening (SH) com a finalidade de reduzir o tempo para análise de ESCR do PEAD.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- [1] SPALDING, Mark A.; CHATTERJEE, Ananda (Ed.). Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets. John Wiley & Sons, 2017.
- [2] BAKER, John. Return to the basics? ICIS Special Supplement, Dez 2017. Disponível em: <<https://digital2.olivesoftware.com/Olive/ODN/ICISSP/#href=ICISSP/2017/11/20>>; acesso em: 19 Dez 2017.
- [3] Bioportfolio. Global polyolefin market forecast 2017-2025, Abr 2017. Disponível em: <<https://www.bioportfolio.co.uk/productpdf.php?params=81127>>; acesso em: 19 Dez 2017.
- [4] QIAO, Jinliang et al. Recent advances in polyolefin technology. Polymer Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1611-1623, 2011.
- [5] VASILE, Cornelia; PASCU, Mihaela. Practical guide to polyethylene. iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [6] IHS Markit. Polyethylene, Nov 2017, Edição 2018.
- [7] CHANG, Joseph. US set to become PE powerhouse. ICIS Special Supplement, Dez 2017. Disponível em: <<https://digital2.olivesoftware.com/Olive/ODN/ICISSP/#href=ICISSP/2017/11/20>>; acesso em: 19 Dez 2017.
- [8] IHS Chemical Week. IHS Chemical: Latin Americas's PE deficit to grow. Business Daily, 26 Mai 2016.
- [9] NAYLOR, Linda. European polymers calmer at year-end but PE imports promise disruption, ICIS, Dez 2017. Disponível em: <<https://www.icis.com/globalassets/documents/forms/ppf-pdf/european-polymers-calmer-at-year-end-but-pe-imports-promise-disruption.pdf>>; acesso em: 19 Dez 2017.
- [10] PEACOCK, Andrew. Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications. CRC Press, 2000.
- [11] YEH, J. T.; CHEN, C. Y.; HONG, H. S. Static fatigue behaviour of linear low-density polyethylenes. Journal of materials science, v. 29, n. 15, p. 4104-4112, 1994.
- [12] BRYDSON, John Andrew. Plastics materials. Elsevier, 1999.
- [13] KHOURY, F.; PASSAGLIA, E. The morphology of crystalline synthetic polymers. In: Treatise on solid state chemistry. Springer, Boston, MA, 1976. p. 335-496.
- [14] BARTCZAK, Zbigniew. Deformation of semicrystalline polymers—the contribution of crystalline and amorphous phases. Polimery, v. 62, 2017.
- [15] LUSTIGER, A.; MARKHAM, R. L. Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions. Polymer, v. 24, n. 12, p. 1647-1654, 1983.



- [16] CHENG, Joy J.; POLAK, Maria A.; PENLIDIS, Alexander. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. *Tunnelling and Underground Space Technology*, v. 26, n. 4, p. 582-593, 2011.
- [17] HUMBERT, S.; LAME, O.; VIGIER, G. Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity?. *Polymer*, v. 50, n. 15, p. 3755-3761, 2009.
- [18] SOARES, João BP; ABBOTT, R. F.; KIM, J. D. Environmental stress cracking resistance of polyethylene: The use of CRYSTAF and SEC to establish structure–property relationships. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 38, n. 10, p. 1267-1275, 2000.
- [19] BROWN, Norman; WARD, I. M. The influence of morphology and molecular weight on ductile-brittle transitions in linear polyethylene. *Journal of materials science*, v. 18, n. 5, p. 1405-1420, 1983.
- [20] GARCÍA, Rafael A. et al. Slow crack growth resistance in resin blends of chromium and metallocene catalyzed ethylene-hexene copolymers for pipe applications. *Polymer Engineering & Science*, v. 48, n. 5, p. 925-933, 2008.
- [21] HUBERT, L. et al. Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. I. Microstructure and crystallisation kinetics. *Polymer*, v. 42, n. 20, p. 8425-8434, 2001.
- [22] XIONG, Bijin et al. Amorphous phase modulus and micro–macro scale relationship in polyethylene via in situ SAXS and WAXS. *Macromolecules*, v. 48, n. 7, p. 2149-2160, 2015.
- [23] FODOR, Jeff S.; LAMBORN, Mark J.; DESLAURIERS, Paul J. Correlating polyethylene microstructure to stress cracking: Development of primary structure parameters. *Polymer*, 2018.
- [24] LEE, B. J.; PARKS, D. M.; AHZI, S. Micromechanical modeling of large plastic deformation and texture evolution in semi-crystalline polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 41, n. 10, p. 1651-1687, 1993.
- [25] LEE, B. J. et al. Simulation of large strain plastic deformation and texture evolution in high density polyethylene. *Polymer*, v. 34, n. 17, p. 3555-3575, 1993.
- [26] CHENG, Joy J.; POLAK, Maria A.; PENLIDIS, Alexander. A tensile strain hardening test indicator of environmental stress cracking resistance. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, v. 45, n. 8, p. 599-611, 2008.
- [27] BROWN, H. R. A theory of the environmental stress cracking of polyethylene. *Polymer*, v. 19, n. 10, p. 1186-1188, 1978.
- [28] GLENZ, W.; PETERLIN, A.; WILKE, W. Crystallite size in highly drawn polyethylene. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, v. 9, n. 7, p. 1243-1254, 1971.
- [29] PETERLIN, A. Morphology and fracture of drawn crystalline polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 8, n. 1-2, p. 83-100, 1973.

- [30] BARTCZAK, Zbigniew et al. Erosion of the molecular network in the amorphous layers of polyethylene upon high-strain deformation. *Polymer*, v. 99, p. 552-565, 2016.
- [31] BARTCZAK, Z.; KOZANECKI M.; Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part I. Stress–strain behavior. *Polymer*, v. 46, n. 19, p. 8210-8221, 2005.
- [32] BARTCZAK, Z. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part II. Strain recovery. *Polymer*, v. 46, n. 23, p. 10339-10354, 2005.
- [33] BARTCZAK, Z.; LEZAK, E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression. *Polymer*, v. 46, n. 16, p. 6050-6063, 2005.
- [34] LU, Xici; ISHIKAWA, Narumi; BROWN, Norman. The critical molecular weight for resisting slow crack growth in a polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 34, n. 10, p. 1809-1813, 1996.
- [35] JORDENS, K. et al. The influence of molecular weight and thermal history on the thermal, rheological, and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes. *Polymer*, v. 41, n. 19, p. 7175-7192, 2000.
- [36] LU, X. et al. The effect of annealing on slow crack growth in an ethylene-hexene copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 30, n. 8, p. 899-906, 1992.
- [37] HUANG, Yan-Ling; BROWN, Norman. The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers. *Journal of materials science*, v. 23, n. 10, p. 3648-3655, 1988.
- [38] BALTA-CALLEJA, F. J.; HOSEMANN, R. Distribution of chain defects and microstructures of melt crystallized polyethylene. II. Influence of defect size and of plastic deformation. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v. 18, n. 5, p. 1159-1165, 1980.
- [39] VANDERHART, D. L.; PEREZ, E. A carbon-13 NMR method for determining the partitioning of end groups and side branches between the crystalline and noncrystalline regions in polyethylene. *Macromolecules*, v. 19, n. 7, p. 1902-1909, 1986.
- [40] KURELEC, L. et al. Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene. *Polymer*, v. 46, n. 17, p. 6369-6379, 2005.
- [41] LUSTIGER, A.; ISHIKAWA, N. An analytical technique for measuring relative tie-molecule concentration in polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 29, n. 9, p. 1047-1055, 1991.
- [42] HOSODA, Satoru et al. Degree of branch inclusion into the lamellar crystal for various ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers. *Polymer*, v. 31, n. 10, p. 1999-2005, 1990.
- [43] HUANG, Yan-Ling; BROWN, Norman. The dependence of butyl branch density on slow crack growth in polyethylene: kinetics. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 28, n. 11, p. 2007-2021, 1990.

- [44] HUANG, Yan-Ling; BROWN, Norman. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: morphology and theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 29, n. 1, p. 129-137, 1991.
- [45] ZHOU, Zhiqiang; BROWN, Norman. Slow crack growth of blends of high density and linear low density polyethylenes as influenced by morphology. *Polymer*, v. 35, n. 17, p. 3619-3623, 1994.
- [46] KRISHNASWAMY, Rajendra K. et al. Effect of the distribution of short-chain branches on crystallization kinetics and mechanical properties of high-density polyethylene. *Macromolecules*, v. 41, n. 5, p. 1693-1704, 2008.
- [47] SOARES, João BP; KIM, Jung Dae; REMPEL, Garry L. Analysis and control of the molecular weight and chemical composition distributions of polyolefins made with metallocene and Ziegler–Natta catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 36, n. 4, p. 1144-1150, 1997.
- [48] BAWN, C. S. H. *Encyclopedia of polymer science and engineering: JI Kroschwitz, HF Mark, N. Bikales, CG Overberger and G. Menges (eds.) John Wiley and Sons, New York, 1985.*
- [49] CHOI, Byoung-Ho et al. Modeling of the fracture mechanism of HDPE subjected to environmental stress crack resistance test. *Polymer Engineering & Science*, v. 49, n. 11, p. 2085-2091, 2009.
- [50] BONTEN, Christan; SCHMACHTENBERG, Ernst. A new hypothesis to describe the mechanisms acting in a welded joint of semicrystalline thermoplastics. *Polymer Engineering & Science*, v. 41, n. 3, p. 475-483, 2001.
- [51] NITTA, Koh-Hei; TAKAYANAGI, Motowo. Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 37, n. 4, p. 357-368, 1999.
- [52] LU, Xici; WANG, Xuqing; BROWN, Norman. Slow fracture in a homopolymer and copolymer of polyethylene. *Journal of materials science*, v. 23, n. 2, p. 643-648, 1988.
- [53] LUSTIGER, A.; MARKHAM, R. L.; EPSTEIN, M. M. Environmental stress crack growth in medium-density polyethylene pipe. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 26, n. 3, p. 1049-1056, 1981.
- [54] STREBEL, J. J.; BENSON, M. The effect of processing variables on the environmental stress crack resistance of blow-molded polyethylene bottles. *Polymer Engineering & Science*, v. 36, n. 9, p. 1266-1271, 1996.
- [55] IHS Markit – Connect. Disponível em: <<https://connect.ih.com/dashboard>>; acesso em: 06 Out 2018.
- [56] NexantThinking™. PolyOlefins Planning Services: PolyOlefins Global Technology Analysis, Out 2014.
- [57] DAFTARIBESHELI, Majid. Comparison of catalytic ethylene polymerization in slurry and gas phase. University of Twente [Host], 2009.
- [58] KNUUTTILA, Hilikka; LEHTINEN, Arja; NUMMILA-PAKARINEN, Auli. Advanced polyethylene technologies—controlled material properties. In: *Long Term Properties of Polyolefins*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. p. 13-28.

- [59] SYED, Faisal; VERNON, William. Status of Low Pressure PE Process Licensing. Chemical Market Resources Inc., v. 7, n. 6, p. 18-27, Jun/Julio 2002.
- [60] XIE, Tuyu et al. Gas phase ethylene polymerization: Production processes, polymer properties, and reactor modeling. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 33, n. 3, p. 449-479, 1994.
- [61] BURDETT, Ian. New innovations drive gas phase PE technology. Hydrocarbon engineering, v. 13, n. 6, 2008.
- [62] SPEAKMAN, J. G. Process for the Gas Phase (Co)polymerization of Ethylene. Eur. Patent Appl. EP435515 A1, July 3, 1991.
- [63] Univation Technologies. Disponível em: <<http://www.univation.com/about.overview.php>>; acesso em: 03 Jan 2018.
- [64] WRIGHT, David C. Environmental stress cracking of plastics. iSmithers Rapra Publishing, p. 1-47, 1996.
- [65] LUSTIGER, Arnold. Understanding environmental stress cracking in polyethylene. Medical plastics: degradation resistance & failure analysis, p. 65-71, 1998.
- [66] WARD, A. L. et al. The mechanism of slow crack growth in polyethylene by an environmental stress cracking agent. Polymer, v. 32, n. 12, p. 2172-2178, 1991.
- [67] American Society of Testing Materials (ASTM). ASTM D 1693: Standard Test Method For Environmental Stress-Cracking Of Ethylene Plastics, West Conshohocken, PA, 2013.
- [68] International Organization for Standardization (ISO). ISO 16770-04: Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) of polyethylene – Full-notch creep test (FNCT), Geneva, 2004.
- [69] Tensile Impact - ISO 8256 Disponível em: <<https://plastics.ulprospector.com/properties/ISO8256>>; acesso em: 24 Nov 2018.
- [70] MOORE, David R.; WILLIAMS, J. G.; PAVAN, A. Fracture mechanics testing methods for polymers, adhesives and composites. Elsevier, 2001.
- [71] BROBERG, K. B. Critical review of some theories in fracture mechanics. International Journal of Fracture Mechanics, v. 4, n. 1, p. 11-19, 1968.
- [72] WU, J.; MAI, Y.W. The essential fracture work concept for toughness measurement of ductile polymers. Polymer Engineering and Science, v. 36, n. 18, p. 2275-2288, 1996.
- [73] LAURINI, Rafael Vilela et al. Avaliação da correlação entre o trabalho essencial de fratura (EWF) e o grau de gelificação de compostos de PVC rígido. 2011.
- [74] American Society of Testing Materials (ASTM). ASTM D 1238: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, West Conshohocken, PA, 2013.
- [75] FONTANILLE, Michel; GUYOT, Alain (Ed.). Recent advances in mechanistic and synthetic aspects of polymerization. Springer Science & Business Media, 2012.

- [76] SHIRAYAMA, Kenzo; KITA, Shin-Ichiro; WATABE, Hiroshi. Effects of branching on some properties of ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 151, n. 1, p. 97-120, 1972.
- [77] ARIAWAN, Alfonsius B. et al. Effects of molecular structure on the rheology and processability of blow-molding high-density polyethylene resins. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, v. 20, n. 1, p. 1-13, 2001.
- [78] MCDANIEL, Max P. A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization. In: *Advances in catalysis*. Academic Press, 2010. p. 123-606.
- [79] MCDANIEL, M. P.; ROHLFING, D. C.; BENHAM, E. A. Long chain branching in polyethylene from the Phillips chromium catalyst. *Polymer Reaction Engineering*, v. 11, n. 2, p. 101-132, 2003.
- [80] JANZEN, J.; COLBY, R. H. Diagnosing long-chain branching in polyethylenes. *Journal of Molecular Structure*, v. 485, p. 569-583, 1999.
- [81] FETTERS, L. J.; LOHSE, D. J.; COLBY, R. H. Chain dimensions and entanglement spacings. In: *Physical properties of polymers handbook*. Springer, New York, NY, 2007. p. 447-454.
- [82] DEVECI, Suleyman et al. Sensitivity of strain hardening modulus to molecular structure of polyethylene. Presented at Proceeding of the 19<sup>th</sup> Plastic Pipes Conference PPXIX, Las Vegas, NV, Setembro, 2018.
- [83] WOOD-ADAMS, Paula M. et al. Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene. *Macromolecules*, v. 33, n. 20, p. 7489-7499, 2000.
- [84] SPERATI, C. A.; FRANTA, W. A.; STARKWEATHER JR, H. W. The Molecular Structure of Polyethylene. V. The Effect of Chain Branching and Molecular Weight on Physical Properties<sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, n. 24, p. 6127-6133, 1953.
- [85] ENDRES, Luciano. Síntese e caracterização da PEAD obtido via catálise Ziegler-Natta em homo e copolimerização de eteno e 1-buteno. 2004.
- [86] SPĚVÁČEK, J. Short chain branching in high density polyethylene: <sup>13</sup>C nmr study. *Polymer*, v. 19, n. 10, p. 1149-1152, 1978.
- [87] DORMAN, D. E.; OTOCKA, E. P.; BOVEY, F. A. Carbon-13 observations of the nature of the short-chain branches in low-density polyethylene. *Macromolecules*, v. 5, n. 5, p. 574-577, 1972.
- [88] CUTLER, D. J. et al. Chain branching in high pressure polymerized polyethylene. *Polymer*, v. 18, n. 10, p. 1005-1008, 1977.
- [89] ALIZADEH, A. et al. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting behavior of polymers. 1. Ethylene/1-octene copolymers. *Macromolecules*, v. 32, n. 19, p. 6221-6235, 1999.
- [90] DESLAURIERS, Paul J.; ROHLFING, David C. Method for employing SEC-FTIR data to predict mechanical properties of polyethylene. U.S. Patent n. 7,803,629, 28 set. 2010.

- [91] ARNAL, M. L.; SANCHEZ, J. J.; MÜLLER, A. J. Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique. *Polymer*, v. 42, n. 16, p. 6877-6890, 2001
- [92] SHEN, Guanghao et al. Crystallization and fracture behaviors of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blends: The influence of short-chain branching. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 129, n. 4, p. 2103-2111, 2013.
- [93] KISSIN, Yu V. Kinetics of Olefin Polymerization with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts. In: *Isospecific Polymerization of Olefins*. Springer, New York, NY, 1985. p. 1-93.
- [94] RICHARDSON, M. J.; FLORY, P. J.; JACKSON, J. B. Crystallization and melting of copolymers of polymethylene. *Polymer*, v. 4, p. 221-236, 1963.
- [95] BAKER, C. H.; MANDELKERN, L. The crystallization and melting of copolymers II—variation in unit-cell dimensions in polymethylene copolymers. *Polymer*, v. 7, n. 2, p. 71-83, 1966.
- [96] ALAMO, Rufina G.; VIERS, Brent D.; MANDELKERN, Leo. Phase structure of random ethylene copolymers: a study of counit content and molecular weight as independent variables. *Macromolecules*, v. 26, n. 21, p. 5740-5747, 1993.
- [97] GUPTA, Pankaj et al. Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? An investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene synthesized by a single site metallocene catalyst. *Polymer*, v. 46, n. 20, p. 8819-8837, 2005.
- [98] DEVECI, Suleyman; PRESCHILLA, Nisha; ERYIGIT, Birkan. Effect of carbon black distribution on polyethylene pipes. Presented at Proceeding of the 19<sup>th</sup> Plastic Pipes Conference PPXIX, Las Vegas, NV, Setembro, 2018.
- [99] JANZEN, J.; REGISTER, D. F. Crystallinity Dependence of Modulus and Yield Properties in Polyethylenes. *Metallocene-catalyzed polymers: materials, properties, processing & markets*, p. 225, 1998.
- [100] JANZEN, Jay. Elastic moduli of semicrystalline polyethylenes compared with theoretical micromechanical models for composites. *Polymer Engineering & Science*, v. 32, n. 17, p. 1242-1254, 1992.
- [101] JANZEN, Jay. Crystallite elastic constants and macroscopic moduli of isotropic semicrystalline polyethylenes. *Polymer Engineering & Science*, v. 32, n. 17, p. 1255-1260, 1992.
- [102] HILL, R1. A self-consistent mechanics of composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 13, n. 4, p. 213-222, 1965.
- [103] BUDIANSKY, Bernard. On the elastic moduli of some heterogeneous materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 13, n. 4, p. 223-227, 1965.
- [104] PERKINS, William G.; CAPIATI, Numa J.; PORTER, Roger S. The effect of molecular weight on the physical and mechanical properties of ultra-drawn high density polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, v. 16, n. 3, p. 200-203, 1976.

- [105] KENNEDY, M. A. et al. Tensile properties of crystalline polymers: random copolymers of ethylene. *Macromolecules*, v. 28, n. 5, p. 1407-1421, 1995.
- [106] POPLI, Rakesh; MANDELKERN, Leo. Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 25, n. 3, p. 441-483, 1987.
- [107] PEACOCK, A. J.; MANDELKERN, L. The mechanical properties of random copolymers of ethylene: Force-elongation relations. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 28, n. 11, p. 1917-1941, 1990.
- [108] FAILLA, M. D.; LUCAS, J. C.; MANDELKERN, L. Supermolecular structure of random copolymers of ethylene. *Macromolecules*, v. 27, n. 6, p. 1334-1337, 1994.
- [109] KENNEDY, M. A.; PEACOCK, A. J.; MANDELKERN, L. Tensile properties of crystalline polymers: linear polyethylene. *Macromolecules*, v. 27, n. 19, p. 5297-5310, 1994.
- [110] PEACOCK, A. J. et al. The influence of the deformation temperature on the tensile properties of polyethylenes. *Journal of materials science*, v. 33, n. 9, p. 2255-2268, 1998.
- [111] NUNES, Ronald W.; MARTIN, John R.; JOHNSON, Julian F. Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers. *Polymer Engineering & Science*, v. 22, n. 4, p. 205-228, 1982.
- [112] SARDASHTI, Pouyan et al. Effect of temperature on environmental stress cracking resistance and crystal structure of polyethylene. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, v. 51, n. 3, p. 189-202, 2014.
- [113] LAGARÓN, José M.; PASTOR, José M.; KIP, Bert J. Role of an active environment of use in an environmental stress crack resistance (ESCR) test in stretched polyethylene:: A vibrational spectroscopy and a SEM study. *Polymer*, v. 40, n. 7, p. 1629-1636, 1999.
- [114] ADIB, Ali et al. The effect of microstructure on the slow crack growth resistance in polyethylene resins. *Polymer Engineering & Science*, v. 55, n. 5, p. 1018-1023, 2015.
- [115] BROWN, Norman; BHATTACHARYA, S. K. The initiation of slow crack growth in linear polyethylene under single edge notch tension and plane strain. *Journal of materials science*, v. 20, n. 12, p. 4553-4560, 1985
- [116] WARD, Ian M.; SWEENEY, John. *Mechanical properties of solid polymers*. John Wiley & Sons, 2012.
- [117] SCHILLING, M. et al. Environmental stress cracking of polyethylene high density (PE-HD) induced by liquid media—Validation and verification of the full-notch creep test (FNCT) Umgebungsinduzierte Spannungsrisbildung von Polyethylen-Werkstoffen hoher Dichte durch flüssige Medien—Validierung und Verifizierung des Kriechversuchs an Probekörpern mit umlaufender Kerbe. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, v. 48, n. 9, p. 846-854, 2017.
- [118] BROWN, N.; LU, X. A fundamental theory for slow crack growth in polyethylene. *Polymer*, v. 36, n. 3, p. 543-548, 1995.

- [119] BROWN, Norman; LU, Xici. PENT-Universal Test for Slow Crack Growth in Plastics. In: Limitations of Test Methods for Plastics. ASTM International, 2000.
- [120] CHENG, Joy J.; POLAK, Maria A.; PENLIDIS, Alexander. Polymer network mobility and environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 48, n. 12, p. 1252-1261, 2009.
- [121] DOMÍNGUEZ, Carlos et al. Evaluation and comparison of standard and accelerated slow crack growth determination methodologies: effect of the comonomer type influence. Presented at Proceeding of the 19<sup>th</sup> Plastic Pipes Conference PPXIX, Las Vegas, NV, Setembro, 2018.
- [122] BÖHNING, Martin et al. Influence of biodiesel sorption on temperature-dependent impact properties of polyethylene. *Polymer Testing*, v. 40, p. 133-142, 2014.
- [123] BÖHNING, M. et al. Impact of biodiesel sorption on tensile properties of PE-HD for container applications. *Polymer Testing*, v. 50, p. 315-324, 2016.
- [124] HATANO, H.; HANAI, T. International Symposium on Chromatography: The 35th Anniversary of The Research Group on Liquid Chromatography in Japan. In: International Symposium on Chromatography: The 35th Anniversary of The Research Group on Liquid Chromatography in Japan. 1995. p. 1-914.
- [125] DEBLIECK, Rudy AC et al. Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. *Polymer*, v. 52, n. 14, p. 2979-2990, 2011.
- [126] CHANNELL, A. D.; CLUTTON, E. Q. The effects of short chain branching and molecular weight on the impact fracture toughness of polyethylene. *Polymer*, v. 33, n. 19, p. 4108-4112, 1992.
- [127] WOLFE, A. R. Plastics pipes X: Plastics pipeline systems for the millennium, conference papers. 1998.
- [128] LU, Xici; ZHOU, Zhiqiang; BROWN, Norman. A sensitive mechanical test for slow crack growth in polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, v. 37, n. 11, p. 1896-1900, 1997.
- [129] HUBERT, L. et al. Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. II. Short-term creep of isotropic and drawn materials. *Journal of applied polymer science*, v. 84, n. 12, p. 2308-2317, 2002.
- [130] HOFFMAN, John D.; MILLER, Robert L. Test of the reptation concept: crystal growth rate as a function of molecular weight in polyethylene crystallized from the melt. *Macromolecules*, v. 21, n. 10, p. 3038-3051, 1988.
- [131] HOFFMAN, John D.; MILLER, Robert L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment. *Polymer*, v. 38, n. 13, p. 3151-3212, 1997.
- [132] DEVECI, Suleyman; FANG, Dongyu. Correlation of molecular parameters, strain hardening modulus and cyclic fatigue test performances of polyethylene materials for pressure pipe applications. *Polymer Testing*, v. 62, p. 246-253, 2017.



- [133] LANDEL, Robert F.; NIELSEN, Lawrence E. Mechanical properties of polymers and composites. CRC press, 1993.
- [134] KRISHNASWAMY, R. K. et al. Rapid crack propagation failures in HDPE pipes: Structure–property investigations. *Polymer Engineering & Science*, v. 46, n. 10, p. 1358-1362, 2006.
- [135] American Society of Testing Materials (ASTM). ASTM D 6110: Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics, West Conshohocken, PA, 2010.
- [136] MATSUO, M.; UEDA, A.; KONDO, Y. Fine structures and fracture processes in plastic-rubber two-phase polymer systems III. Temperature dependence of Charpy impact strength. *Polymer Engineering & Science*, v. 10, n. 5, p. 253-260, 1970.
- [137] KARGER-KOCSIS, J. Fracture and fatigue behaviour of semicrystalline polymers as a function of microstructural and molecular parameters. *NATO ASI SERIES E APPLIED SCIENCES*, v. 370, p. 163-182, 2000.
- [138] KARGER-KOCSIS, J.; WALTER, R.; FRIEDRICH, K. Annealing effects on the fatigue crack propagation of injection moulded PEEK and its short-fibre composites. *Journal of polymer engineering*, v. 8, n. 3-4, p. 221-256, 1988.
- [139] VAN DER WAL, A.; MULDER, J. J.; GAYMANS, R. J. Fracture of polypropylene: the effect of crystallinity. *Polymer*, v. 39, n. 22, p. 5477-5481, 1998.
- [140] SUKHADIA, A. M. et al. The effects of comonomer type on the blown film performance of LLDPE resins made using a metallocene single-site catalyst. In: *Ann Tech Conf Soc Plast Eng.* 2000. p. 1578-1582.
- [141] LIU, T. M.; BAKER, W. E. The effect of the length of the short chain branch on the impact properties of linear low density polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, v. 32, n. 14, p. 944-955, 1992.
- [142] KIM, Yong-Man; PARK, Jung-Ki. Effect of short chain branching on the blown film properties of linear low density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, v. 61, n. 13, p. 2315-2324, 1996.
- [143] COHEN, S. Balanced properties are key to development of new gas-phase HDPE polymers. *Modern Plastics*, v. 51, n. 4, p. 88-90, 1974.
- [144] PERRON, Peter J.; LEDERMAN, Peter B. The effect of molecular weight distribution on polyethylene film properties. *Polymer Engineering & Science*, v. 12, n. 5, p. 340-345, 1972.
- [145] RYAN, James T. Impact and yield properties of polycarbonate as a function of strain rate, molecular weight, thermal history, and temperature. *Polymer Engineering & Science*, v. 18, n. 4, p. 264-267, 1978.
- [146] BÁRÁNY, T.; CZIGÁNY, T.; KARGER-KOCSIS, J. Application of the essential work of fracture (EWF) concept for polymers, related blends and composites: A review. *Progress in Polymer Science*, v. 35, n. 10, p. 1257-1287, 2010.
- [147] PERES, Fabiano Moreno. Desenvolvimento de métodos alternativos para a avaliação da resistência à fratura por fluência de resinas de polietileno utilizadas para a extrusão de tubos de água. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

- [148] PERES, Fabiano Moreno; SCHÖN, Cláudio Geraldo. Application of the essential work of fracture method in ranking the performance in service of high-density polyethylene resins employed in pressure pipes. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 6, p. 1844-1850, 2008.
- [149] COTTERELL, B.; REDDEL, J. K. The essential work of plane stress ductile fracture. *International journal of fracture*, v. 13, n. 3, p. 267-277, 1977.
- [150] MAI, Yiu-Wing; POWELL, Peter. Essential work of fracture and j-integral measurements for ductile polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 29, n. 7, p. 785-793, 1991.
- [151] MAI, Yiu-Wing; COTTERELL, Brian. On the essential work of ductile fracture in polymers. *International Journal of Fracture*, v. 32, n. 2, p. 105-125, 1986.
- [152] MARCHAL, Yves; WALHIN, Jean-François; DELANNAY, Francis. Statistical procedure for improving the precision of the measurement of the essential work of fracture of thin sheets. *International Journal of Fracture*, v. 87, n. 2, p. 189-199, 1997.
- [153] KARGER-KOCSIS, József; CZIGÁNY, Tibor; MOSKALA, Eric J. Thickness dependence of work of fracture parameters of an amorphous copolyester. *Polymer*, v. 38, n. 18, p. 4587-4593, 1997.
- [154] KARGER-KOCSIS, József. For what kind of polymer is the toughness assessment by the essential work concept straightforward?. *Polymer Bulletin*, v. 37, n. 1, p. 119-126, 1996.
- [155] KARGER-KOCSIS, J. Towards understanding the morphology-related crack initiation and propagation behavior in polypropylene systems as assessed by the essential work of fracture approach. *Journal of Macromolecular Science—Physics*, v. 38, n. 5-6, p. 635-646, 1999.
- [156] KWON, H. J.; JAR, P.-YB. Application of essential work of fracture concept to toughness characterization of high-density polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, v. 47, n. 9, p. 1327-1337, 2007.
- [157] KWON, H. J.; JAR, P.-YB. Toughness of high-density polyethylene in plane-strain fracture. *Polymer Engineering & Science*, v. 46, n. 10, p. 1428-1432, 2006.
- [158] VU-KHANH, Toan. Impact fracture characterization of polymer with ductile behavior. *Theoretical and applied fracture mechanics*, v. 21, n. 2, p. 83-90, 1994.
- [159] KARAC, A.; IVANKOVIC, A. Modelling the drop impact behaviour of fluid-filled polyethylene containers. In: *European Structural Integrity Society*. Elsevier, 2003. p. 253-264.
- [160] WILLIAMS, J. G.; RINK, M. The standardisation of the EWF test. *Engineering fracture mechanics*, v. 74, n. 7, p. 1009-1017, 2007.
- [161] HASHEMI, S. Fracture toughness evaluation of ductile polymeric films. *Journal of materials science*, v. 32, n. 6, p. 1563-1573, 1997.
- [162] RODOLFO JR, Antonio. The essential work of fracture characterization of PVC pipes and its correlation to the degree of gelation. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2018.

- [163] FAYOLLE, B.; VERDU, J. EWF method to study long term fracture properties of cross-linked polyethylene. *Polymer Engineering & Science*, v. 45, n. 3, p. 424-431, 2005.
- [164] INGHAM, Edward John. The development of impact toughness and resistance to slow crack growth in modified polyvinyl chloride and polyethylene pipe grade polymers. 2003. Tese de Doutorado. Manchester Metropolitan University.
- [165] RUNT, J.; JACQ, M. Effect of crystalline morphology on fatigue crack propagation in polyethylene. *Journal of materials science*, v. 24, n. 4, p. 1421-1428, 1989.
- [166] VIANA, Júlio C.; CUNHA, Ermelinda M. Extensibility of the inter-lamellar amorphous layer and the mechanical behaviour of polyethylene. In: *Materials science forum*. Trans Tech Publications, 2006. p. 1186-1190.
- [167] SHENG, Bi-Ru et al. Influences of molecular weight and crystalline structure on fracture behavior of controlled-rheology-polypropylene prepared by reactive extrusion. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 1, p. 225-232, 2008.
- [168] DASARI, A.; MISRA, R. D. K. On the strain rate sensitivity of high density polyethylene and polypropylenes. *Materials Science and Engineering: A*, v. 358, n. 1-2, p. 356-371, 2003.