



TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

INFLUÊNCIA DE DIFERENTES CATALISADORES NA PROPRIEDADE DE RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Lucas Machado Notargiacomo

00275664

Orientadora: Ruth Marlene Campomanes
Santana

Coorientadora: Camila Pilatti Mainka

Setembro de 2022

“We are stardust brought to life, then empowered by the universe to figure itself out—and we have only just begun.”

Neil deGrasse Tyson

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e familiares, por me encorajarem sempre a perseguir aquilo que amo, e por me proporcionarem um ambiente e qualidade de vida próprios para tal com todo o seu trabalho e apoio emocional. Em especial, à minha mãe, Rosane, que esteve ao meu lado durante todo o tempo, chorando e vibrando cada conquista comigo.

À minha namorada, Ana Cláudia, por ter me apoiado durante todo o processo de escrita e apresentação deste trabalho, trazendo luz para os meus dias mais escuros.

A todos os amigos que me ouviram reclamando e me ajudaram a me acalmar. Em especial, ao meu eterno quarteto fantástico, meus amigos Ana, João e Marcele, por todo o amor, carinho e risadas que eu poderia precisar.

À minha psicóloga, Cleide, sem o apoio da qual o caminho até aqui teria sido muito mais turbulento e difícil. Obrigado por me ajudar a encontrar meu próprio potencial.

À Braskem, por permitir o desenvolvimento deste trabalho, me dando todo o suporte técnico e científico necessário. E a todos os colegas que me acompanharam e auxiliaram no meu desenvolvimento pessoal e profissional durante estes dois anos. Em especial à Camila, minha coorientadora e amiga, que em tantos momentos me ajudou a sanar dúvidas e acalmar ansiedades, além de me direcionar no que viria a ser este trabalho.

À minha orientadora, a professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana, por todo o apoio desde o início do trabalho, sempre me incentivando a dar o meu melhor na concepção do mesmo. Pessoas como a senhora são a prova de todo o potencial da pesquisa científica no Brasil, e eu não poderia ter tido melhor orientação.

A todos que participaram de forma direta ou indireta de cada etapa da vida que me trouxe até este trabalho, deixo meu muito obrigado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO:	3
2	OBJETIVOS	6
2.1	OBJETIVO GERAL	6
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1	POLIETILENO	7
3.1.1	PEAD E SEUS SISTEMAS DE SÍNTESE	15
3.2	MOLDAGEM POR SOPRO DE PEAD E ESCR	17
4	EXPERIMENTAL	23
4.1	MATERIAIS	23
4.2	MÉTODOS	24
4.2.1	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	24
4.2.1.1	Densidade	24
4.2.1.2	Índice de Fluidez	25
4.2.1.3	Inchamento	25
4.2.1.4	Reometria Rotacional	25
4.2.1.5	Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	26
4.2.1.6	Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN)	26
4.2.2	ENSAIOS MECÂNICOS	26
4.2.2.1	Ensaio de Tração	27
4.2.2.2	Módulo de Flexão	27
4.2.2.3	Resistência ao Tensofissuramento (ESCR)	27
4.2.2.4	Resistência ao Impacto na Tração	29
4.2.2.5	Dureza Shore D	30
4.2.2.6	Temperatura de Amolecimento Vicat	31
4.2.2.7	Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	32
5.1.1	REOMETRIA ROTACIONAL	33
5.1.2	MASSA MOLAR MÉDIA E POLIDISPERSÃO (GPC)	35
5.1.3	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	36
5.2	PROPRIEDADES MECÂNICAS	37
5.2.1	TRAÇÃO	37
5.2.2	RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO	40

5.2.3	DUREZA, MÓDULO DE FLEXÃO E RESISTÊNCIA AO IMPACTO NA TRAÇÃO.....	46
5.2.4	PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS	47
6	CONCLUSÕES.....	49
7	REFERÊNCIAS.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Divisão do mercado global de polímeros de acordo com o tipo de material em 2020. Adaptado de [8].....	4
Figura 2: Estrutura química do polietileno puro. (Adaptado de [11]).....	7
Figura 3: Tipos de moléculas possíveis nas regiões não-cristalinas do PE (adaptado de [11]).....	9
Figura 4: Estágios iniciais da fratura de polímeros semicristalinos. (Adaptado de [20]).	11
Figura 5: Estágios finais da fratura dúctil. (Adaptado de [20]).....	12
Figura 6: Etapa final da deformação frágil do PE (Adaptado de [20]).....	13
Figura 7: Distribuição de Massa Molecular de polímeros obtidos a partir dos três tipos de catalisadores, obtidas através da análise de cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC). Adaptado de [51].	17
Figura 8: Divisão do mercado global para resinas de PEAD em 2018. Adaptado de [59].	18
Figura 9: Processos contínuos de extrusão sopro. Em (A) um sistema com rotação de moldes na horizontal, e em (B) um sistema com rotação de moldes na vertical. Adaptado de [58].	19
Figura 10: Embalagens produzidas através do processo de extrusão sopro.	19
Figura 11: Métodos mais comuns de análise de tensofissuramento. Adaptado de [67].	22
Figura 12: Fluxograma das análises realizadas com os materiais estudados.....	24
Figura 13: Preparação das amostras para análise de ESCR. (A) Corpos de prova com (superior) e sem (inferior) entalhe; (B) corpos de prova alocados no grampo arqueador e (C) completamente deformadas para o ensaio.....	28
Figura 14: Amostras dos materiais (A) PA2 e (B) PB1 acondicionadas em tubos de ensaio de vidro e submersas na solução de agente tensoativo.	29
Figura 15: Etapas da análise de impacto na tração (A) antes do impacto e (B) depois do impacto. Adaptado de [71]	30
Figura 16: Varredura de frequência das amostras de PEAD, realizada a 190°C.	34
Figura 17: Distribuição de massa molar das amostras PA2 e PB2, obtidos pelo GPC.....	35
Figura 18: Quantificação de comonômeros buteno, hexeno e cadeias longas (LCB e C6+) obtidas pela análise de RMN das amostras PA2 e PB2.	36
Figura 19: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova da amostra PA2.	38
Figura 20: Resultados para as análises de ESCR dos materiais nas condições menos e mais agressivas.	41
Figura 21: Amostras de (A) PA2 e (B) PB2 após 24 h no ensaio de ESCR por tiras dobradas.	42
Figura 22: Amostras de (A) PA2 e (B) PB2 após 48 h no ensaio de ESCR por tiras dobradas.	43
Figura 23: Amostras de (A) PA2 e (B) PB2 após 72 h no ensaio de ESCR por tiras dobradas, já fora da solução ativa e secas.	44
Figura 24: Resultados da análise de impacto na tração para os materiais produzidos com CA e CB.	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos principais métodos de análise de ESCR. Adaptado de [67]	23
Tabela 2: Nomenclatura adotada para as amostras	23
Tabela 3: Resultados de densidade, Índice de Fluidez e inchamento das amostras.	32
Tabela 4: Parâmetros reológicos das amostras de PEAD obtido por reometria rotacional.	33
Tabela 5: Valores de massas molares médias e polidispersão obtidas para as amostras PA2 e PB2 através da análise de GPC.	35
Tabela 6: Resultados numéricos obtidos para os materiais PA2 e PB2 a partir do ensaio de tração.	38
Tabela 7: Resultados de Módulo de flexão e dureza das amostras.	46
Tabela 8: Resultados das análises de propriedades termomecânicas dos materiais.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AlEt ₃	Trietil alumina
CA	Catalisador A
CB	Catalisador B
C6+	Cadeias com mais do que seis carbonos
C6+/LCB	Comonômeros/ramificações com mais do que seis carbonos
DMM	Distribuição de massa molar
DPM	Distribuição de peso molecular
ESC	<i>Environmental stress cracking</i> (estresse ambiental ou tensofissuramento)
ESCR	<i>Environmental stress cracking resistance</i> (resistência ao estresse ambiental ou tensofissuramento)
F50	Tempo estimado em que ocorre a falha de 50% dos corpos-de-prova
FNCT	<i>Full notch creep test</i>
GPC	<i>Gel permeation chromatography</i> (cromatografia de permeação em gel)
HDT	<i>Heat deflection temperature</i> (temperatura de deflexão térmica)
IF	Índice de fluidez
IP	Índice de polidispersão
LCB	Ramificações de cadeia longa
MES	Moldagem por extrusão sopro
MIS	Moldagem por injeção sopro
MM	Massa molar
M _n	Massa molar média numérica
M _w	Massa molar média ponderal
M _w /M _n	polidispersão de massas molares
M _z	Massa molar média Z
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PET	Poli(etileno tereftalato)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinila)
RMN	Ressonância magnética nuclear de carbono 13
SCB	<i>Short chain branching</i> (ramificações de cadeia curta)
TiCl ₄	Tetracloro de titânio
η ₀	Viscosidade newtoniana

RESUMO

O polietileno (PE) é um material polimérico semicristalino cujas propriedades permitem uma ampla gama de aplicações. Dentre as suas aplicações, uma das mais importantes comercialmente é para o segmento de embalagens produzidas por moldagem sopro. Nesta aplicação, os materiais de polietileno são diversas vezes utilizados como recipientes para diversos fluidos, de forma que a propriedade de resistência ao tensofissuramento (ESCR) se torna de extrema importância para a resina. O ESCR, por sua vez, depende da microestrutura do polímero, a qual depende de diferentes parâmetros do material, mas, em especial, do sistema de síntese do material. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da utilização de dois catalisadores diferentes durante o processo de polimerização nas propriedades de ESCR e demais propriedades do polietileno de alta densidade. Foram obtidos cinco materiais utilizando dois catalisadores diferentes, CA e CB. Das análises realizadas, foi possível confirmar que todas as amostras apresentaram densidades próximas, indicando similaridades na cristalinidade dos mesmos. O mesmo pôde ser também observado sobre as respostas pseudoplásticas dos materiais, que apresentam alta similaridade, sendo a pseudoplasticidade do materiais PA levemente maior que a dos materiais PB. No entanto, os materiais produzidos com o CA apresentaram distribuição de massa molecular mais estreita que aqueles produzidos com o CB, indicando uma maior presença de ramificações de cadeia longa nos materiais produzidos com o CA. Apenas duas das propriedades mecânicas analisadas apresentaram diferenças: a resistência ao impacto na tração e ao tensofissuramento (ESCR). As amostras do tipo PA apresentaram maior resistência ao impacto. Já no ESCR, as amostras do tipo PB alcançaram uma média que é mais do que o triplo da média dos materiais PA na condição menos agressiva, e mais do que seis vezes maior na condição de maior agressividade. Com base na análise dos resultados obtidos, foi possível concluir que o catalisador exerce grande influência sobre a microestrutura e, desta forma, sobre as propriedades finais do material. Mesmo materiais com catalisadores do mesmo tipo, mas de fontes diferentes, podem apresentar diferenças chave em suas propriedades, de forma a ditar a viabilidade de sua utilização em determinadas aplicações.

ABSTRACT

Polyethylene (PE) is a semicrystalline polymeric material whose properties allow for a wide range of applications. One of the most important of said applications is for the blow molding process for packaging. In this application, polyethylene materials are often used as containers for a multitude of fluids, in a way that environmental stress cracking resistance (ESCR) becomes a highly important for the resin. ESCR, in turn, is dependent of the polymer's microstructure which in turn depends on multiple of the material's parameters, but especially from the synthesis system. This work's main objective is to investigate the influence of the catalyst on HDPE's ESCR e overall properties. For this, five materials were obtained using two different catalysts, CA, and CB. From the analysis performed, it was possible to confirm that all samples presented similar density, indicating similarities in their crystallinities as well. The same was observed with their pseudoplastic responses, with PA material presenting a slightly higher pseudoplastic response than the PB materials. However, materials produced with CA presented a wider molar mass dispersity than that presented by materials produced with CB, indicating a higher presence of long chain branching in materials produced with CA. Only two of the analyzed mechanical properties presented differences in the results for both material types: impact resistance and ESCR. The PA samples presented a higher impact resistance. In the case of ESCR, however, the CB samples achieved average resistance that is more than three times higher than that achieved by the PA samples in less aggressive conditions, and more than six times in more aggressive conditions. Based on the results obtained, it was possible to conclude that the catalyst promotes changes in the microstructure of the material, leading into changes in the products final properties. This way, materials produced with the same catalysts type, from different sources, can achieve key differences in their properties, in a way to make their use in certain applications possible or not.

1 INTRODUÇÃO:

A descoberta dos materiais poliméricos e seu avanço tecnológico exponencial durante o último século e meio permitiram a obtenção de produtos com as mais variadas propriedades. Esta grande gama de propriedades permite a inserção dos materiais poliméricos nas mais diversas aplicações, desde embalagens descartáveis até aplicações de engenharia [1]. Com a crescente disponibilidade de materiais poliméricos variados, tanto em questões de propriedades quanto em questões de processamento, faz com que o mercado busque cada vez mais estes materiais em substituição aos materiais metálicos e cerâmicos em diversas aplicações [2].

Dentre os materiais poliméricos, uma classe recebe bastante destaque, as Poliolefinas. São chamados de poliolefinas todos os materiais poliméricos compostos por monômeros olefínicos, contendo apenas carbonos e hidrogênios e apresentando pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono em sua composição. Dentre as razões para a popularidade destes materiais, se encontram o baixo custo de produção em relação a outros materiais - poliméricos ou não -, baixas densidades e pesos de peças finais, e alta resistência física e química [3]. Outra característica importante das poliolefinas é o seu ciclo de vida – produção, processamento, aplicação e destino final – mais limpo em comparação a outros materiais. Isto se deve ao fato de que estes materiais podem ser facilmente reciclados e reinseridos no início de seu ciclo de vida, num modelo de economia circular, uma grande tendência do mundo moderno [4]. Este conjunto de propriedades e ciclo de vida mais limpo é o que torna as poliolefinas materiais desejados para aplicações variadas, como embalagens descartáveis, setor agrícola, eletrodomésticos, eletrônicos, setor de construção, setor automotivo etc. Estima-se que o mercado de poliolefinas tenha movimentado cerca de 240 bilhões de dólares em 2020, e projeta-se um aumento para mais de 400 bilhões de dólares em 2030 [5, 6].

Dentre as poliolefinas se encontra o polietileno (PE), que tem como monômero majoritário o eteno [7]. Conforme a Figura 1, o PE, em suas diversas formas, é o material polimérico de maior movimentação no mercado – seguido pelo polipropileno (PP) e o poli(cloreto de vinila) (PVC) –, representando 30,3% do mercado de polímeros mundial.

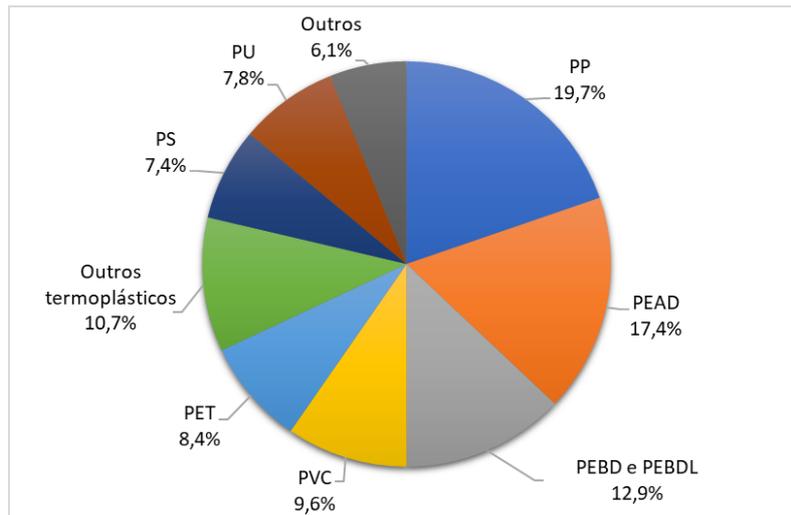


Figura 1: Divisão do mercado global de polímeros de acordo com o tipo de material em 2020. Adaptado de [8].

A existência de uma grande disponibilidade de eteno nos países da América do Norte e Oriente Médio gera um baixo custo na obtenção desta matéria-prima por parte destes países, o que, em geral, gera um cenário de aumento de produção nestas regiões, seja por investimentos externos ou internos. A região do Nordeste Asiático, mais especificamente da China continental, tem sido uma das regiões com maior recebimento de capital para expansões de produção de PE, conforme o relatório de mercado *Polyethylene 2022*, pela agência IHS Markit [9].

O alto volume de PE comercializado se deve, primeiramente, ao seu custo relativamente baixo e elevada versatilidade, sendo um material que pode ser utilizado em diversas aplicações com necessidades de propriedades bastante distintas; é utilizado para produção de filmes e sacolas, para revestimentos de diferentes materiais, brinquedos, tampas, tubos para fluidos variados, dentre outros [9, 10].

Este potencial adaptativo do PE e suas propriedades se deve à natureza semicristalina da morfologia do mesmo, a qual pode ser ajustada através do controle de diferentes variáveis de processo ou pela manipulação molecular de sua estrutura [11]. Dada esta grande variação de propriedades possíveis, os principais atributos utilizados na classificação dos polietilenos são a densidade, o índice de fluidez e a natureza do comonomero [10]. No entanto, existem diversas formas de homopolímeros e copolímeros de eteno, de forma que o mais usual é a classificação do PE inicialmente pela sua densidade, em 3 grandes categorias principais [9]: polietileno de baixa

densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) e polietileno de alta densidade (PEAD).

O PEAD, conforme demonstrado no gráfico da Figura 1, é o polímero de etileno que representa a maior fração de produção e comercialização e o segundo mais comercializado em geral. Esta classe de material apresenta densidades maiores do que $0,940 \text{ g/cm}^3$ e menores do que $0,97 \text{ g/cm}^3$, além de dureza elevada [11].

O PEAD homopolímero, ou seja, sem copolímeros introduzidos em sua cadeia, e de elevada linearidade apresenta elevada rigidez e baixa resistência ao tensofissuramento (ESCR). A forma mais comum de contorno a este problema é a incorporação de pequenas quantidades de α -olefinas como (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno) comonômero, de forma a diminuir a cristalinidade do material, diminuindo também sua rigidez e densidade, mas gerando o aumento desejado do ESCR [10, 11].

Uma vez que estas propriedades estão correlacionadas com os parâmetros moleculares, como massa molar e sua distribuição, características da cadeia polimérica (como ramificações), e estas são alteradas de acordo com o ambiente catalítico da reação de polimerização, o foco deste trabalho é avaliar as diferenças estruturais e de propriedades de dois materiais de PEAD produzidos em condições catalíticas diferentes, mantendo-se constantes os demais parâmetros reacionais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da utilização de diferentes catalisadores durante o processo de polimerização nas propriedades de resistência ao tensofissuramento e demais propriedades do polietileno de alta densidade.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Produção de duas resinas de PEAD com a utilização de dois catalisadores distintos, de mesma natureza, e sem variação no restante da aditivação;
- ii. Caracterização dos materiais produzidos quanto às suas propriedades físico-químicas, reológicas, mecânicas e térmicas;
- iii. Avaliação da influência do meio catalítico nas propriedades do material.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão revisados os conceitos teóricos que fundamentam o escopo deste trabalho. Primeiramente, serão apresentadas as características gerais do PE, com maior detalhamento para o PEAD e sua estrutura molecular. A partir disto, serão apresentados os sistemas de síntese conhecidos para este material, com foco nos tipos de catalisadores e suas particularidades. Por fim, será explicado o processamento por extrusão sopra para o PEAD e a importância da propriedade de ESCR para os produtos produzidos com este processamento.

3.1 POLIETILENO

Dentre as olefinas, a molécula de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) se apresenta como a mais simples, podendo ser polimerizada para dar origem a um dos materiais mais versáteis conhecidos na atualidade, o polietileno [12].

Em sua forma mais simples, a molécula de polietileno pode ser descrita como uma longa cadeia principal contendo um número par de átomos de carbonos ligados a dois hidrogênios cada, finalizada em suas duas extremidades por grupos metil, conforme a Figura 2.

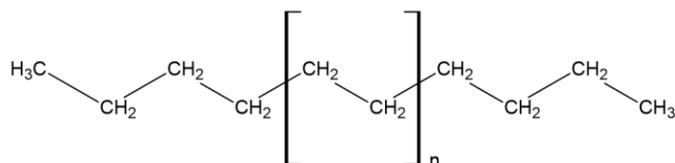


Figura 2: Estrutura química do polietileno puro. (Adaptado de [11]).

Esta forma simplificada e pura de resina de PE corresponde a alcanos de fórmula $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}$, onde “n” se refere ao grau de polimerização do polímero, ou seja, o número de monômeros de etileno polimerizados para formar a cadeia principal [11]. No entanto, dada a composição relativamente simples do PE, a organização real das moléculas é extremamente mais complexa, podendo apresentar ramificações em quantidades e comprimentos diversificados, gerando um número quase infinito de estruturas moleculares possíveis. Esta grande variedade de estruturas complexas é o fator principal para gerar resinas de PE com propriedades tão diversificadas e singulares entre si, permitindo que o mesmo se apresente como duro ou macio, rígido ou flexível, com alta ou baixa resistência química etc. [13].

Sendo um material semicristalino, é impossível a preparação industrial de um material de PE sólido que seja apenas amorfo ou apenas cristalino em sua totalidade. Todos os materiais comercializados de PE na atualidade são semicristalinos, por menor que seja sua a fração cristalina ou amorfa, sendo as propriedades do material ditadas pela proporção relativa, tamanho, forma, orientação e conectividade destas duas frações [11]. Quando observamos sua estrutura de forma microscópica, o PE consiste em um sistema onde cristais lamelares, semelhantes a fitas, são mantidos separados uns dos outros por camadas não-cristalinas, havendo cadeias de polímero trespassantes entre diferentes fases cristalinas e não-cristalinas [14, 15].

A fase cristalina é composta por cristais de proporções submicroscópicas, chamados de cristalitos, e se encontra disposta na matriz polimérica envolta por uma fase amorfa de interface - na qual as cadeias apresentam ordenamento apenas parcial, em diversos graus - que transiciona a uma fase sem ordenamento, a fase amorfa. Os cristalitos de amostras de PEAD moldadas podem apresentar espessura média entre 80 e 200 Å, com dimensões planares que podem chegar a vários micrômetros; enquanto os cristalitos de PEBD e PEBLD se apresentam tipicamente mais finos e com menores dimensões laterais. Da mesma forma, as regiões amorfas que separam um cristalito de outro apresentam espessura média que varia entre 50 e 300 Å.

As cadeias poliméricas de PE, por outro lado, apresentam comprimentos médios de mais de 10.000 Å, o que excede com grande margem as espessuras de ambas as fases. Sendo assim, torna-se mais claro que os segmentos de uma mesma molécula de PE devem perpassar a espessura de uma ou mais fases diversas vezes. Este fenômeno é responsável por originar as moléculas de amarração, alças soltas (ou *loops*), alças emaranhadas e extremidades soltas de cadeia (ou *cilia*) [11]. Na Figura 3 estão exemplificados estes 3 tipos de moléculas presentes na fase amorfa do PE.

As extremidades soltas ou ciliadas são cadeias cujo final se encontra saindo de uma lamela sem voltar a adentrar a mesma ou outra lamela adjacente. As moléculas de alças soltas ou *loops*, por sua vez, são moléculas que saem de uma lamela apenas para reentrar a mesma em outro ponto da estrutura cristalina, formando alças na mesma, podendo estar emaranhadas a outras alças ou não. Já as moléculas de amarração (do

inglês *tie molecules*) são cadeias que se iniciam em uma lamela e perpassam pelo menos uma lamela adjacente a esta, “unindo” as duas [11, 16, 17].

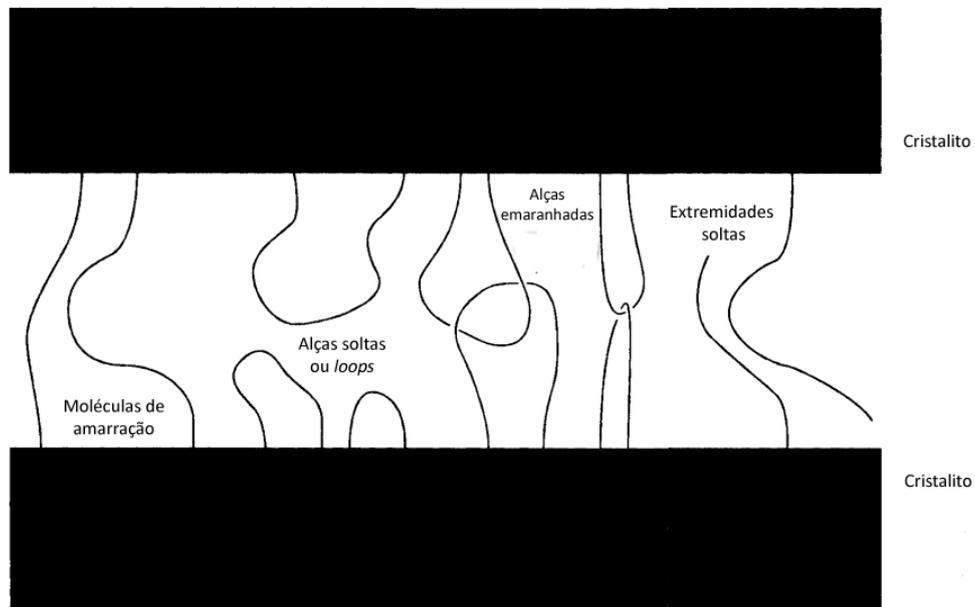


Figura 3: Tipos de moléculas possíveis nas regiões não-cristalinas do PE (adaptado de [11]).

A organização da fase cristalina em lamelas, e a presença de alças soltas gerando uma fase de transição cristalino-amorfo no polímero é há muito conhecida; o conceito de moléculas de amarração, no entanto, é bastante recente, tendo sido primeiramente utilizado por Brown [18] em suas conclusões durante um estudo sobre a falha por estresse ambiental (ESC) de materiais de polietileno, em 1978. Este conceito foi mais profundamente desenvolvido por Brown e Ward [19] em 1983, em um estudo da fratura frágil do polietileno. Os autores definem a existência de dois tipos de ligações interlamelares que apresentam participação no suporte de carga na fase amorfa do polietileno: ligações covalentes provenientes das moléculas de amarração; e ligações de Van der Waals entre as cadeias amorfas e de ligação fisicamente emaranhadas [16, 20]. A tensão de ruptura frágil do polímero passa a ser então descrita pela soma destas duas componentes [16, 21, 22].

A existência destas moléculas de conexões moleculares rege, em grande parte, as propriedades mecânicas dos polímeros semicristalinos. Sem a existência destas estruturas, os cristalitos seriam mantidos coesos por meio das ligações fracas de Van der Waals ou hidrogênio, de forma que o deslizamento de umas sobre as outras com

facilidade, ou seriam separadas sob a ação de tensões. Estes efeitos resultariam em um comportamento frágil do material [14].

Assim como os emaranhamentos e as interfaces parcialmente ordenadas cristalino-amorfo – e possivelmente a percolação parcial da fase cristalina –, as moléculas de amarração geram e participam de uma rede molecular. Tal rede apresenta papel essencial na transmissão de tensões aplicadas sobre o material para todas as lamelas cristalinas presentes no material [23]. Desta forma, quando presentes na rede molecular, essas estruturas atuam como transmissores ou divisores de tensão, distribuindo as tensões aplicadas ao material entre os diversos cristalitos, de forma a aumentar a resistência do material à propagação de fissuras [24, 25, 26].

Conforme explicado, as moléculas de amarração são cadeias que cruzam interfaces de camadas cristalinas, de forma a adicionar ligações covalentes fortes no sentido de unir as camadas. Desta forma, torna-se virtualmente impossível de separar uma lamela cristalina da camada amorfa adjacente à mesma, fazendo com que as duas fases (amorfa e cristalina) só possam deformar de forma simultânea e consistente, mantendo a continuidade do material. Todo caso que ocorra fora desta condição conduz ao início de processos de fratura, que levarão à falha rápida do material.

Por sua vez, cada fase exerce ainda efeitos sobre a deformação do outro componente, de forma a gerar restrições na deformação da mesma e sofrer restrições impostas pela primeira, de forma mútua, não podendo esta relação ser ignorada em modelos de predição [14, 27, 28]. Da mesma forma, os emaranhamentos de cadeias poliméricas presentes na fase amorfa – compostos pelas alças soltas, alças emaranhadas e extremidades soltas de cadeias – desempenham um papel importante na deformação do material [16]. Apesar de representarem forças mais fracas de ligação, conforme comentado, cálculos estatísticos demonstram que a ocorrência de emaranhamentos é mais elevada que a de moléculas de amarração [29], tornando-as tão importantes quanto para o comportamento do polímero.

Em tensões inferiores à tensão de escoamento do material, a fração cristalina do material apresenta um papel quase constante na resistência à deformação, enquanto o papel da fração amorfa é crescentemente mais importante. Nos estágios iniciais, as cadeias da fração amorfa – incluindo as cadeias de amarração – distribuem os esforços

aplicados ao material entre os cristalitos presentes, de forma a dissipar parte desta energia pelo seu processo de cisalhamento (deslizamento interlamelar), sendo responsáveis, portanto, pela maior parcela de deformação do material neste estado. Com o acréscimo de tensão, todavia, a rede molecular amorfa passa a se tornar cada vez mais orientada, diminuindo o efeito de dissipação da tensão, até que a tensão transferida aos cristais se torne suficientemente alta para deformar os cristalitos através de deslizamentos nos planos cristalinos [14, 16].

Dependendo da forma como as tensões são aplicadas sobre o material e do arranjo molecular do mesmo, o polietileno pode falhar de forma dúctil ou frágil. A falha dúctil pode ser observada quando a tensão é aplicada de tal forma que o material apresente estágios de fluência, estiramento e tensão.

Durante a deformação dúctil, a carga de tração é aplicada de forma normal à face das lamelas, de forma a esticar as moléculas de amarração, indo do estado apresentado na Figura 4a para aquele representado na Figura 4b. Com a continuidade da tensão, as lamelas cristalinas se afastam até chegar ao ponto máximo suportado pelas moléculas de amarração (Figura 4c), ao ultrapassarem este ponto, ocorre a divisão das lamelas cristalinas em unidades menores, chamadas de “blocos de mosaico” (Figura 5a) [30, 31, 32] e são incorporadas a uma nova morfologia (Figura 5b).

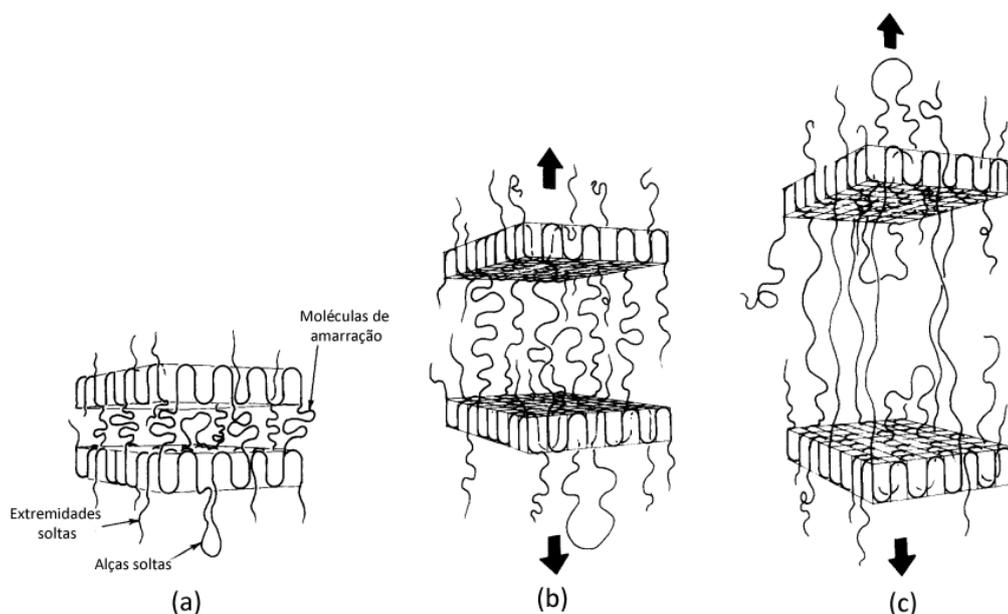


Figura 4: Estágios iniciais da fratura de polímeros semicristalinos. (Adaptado de [20]).

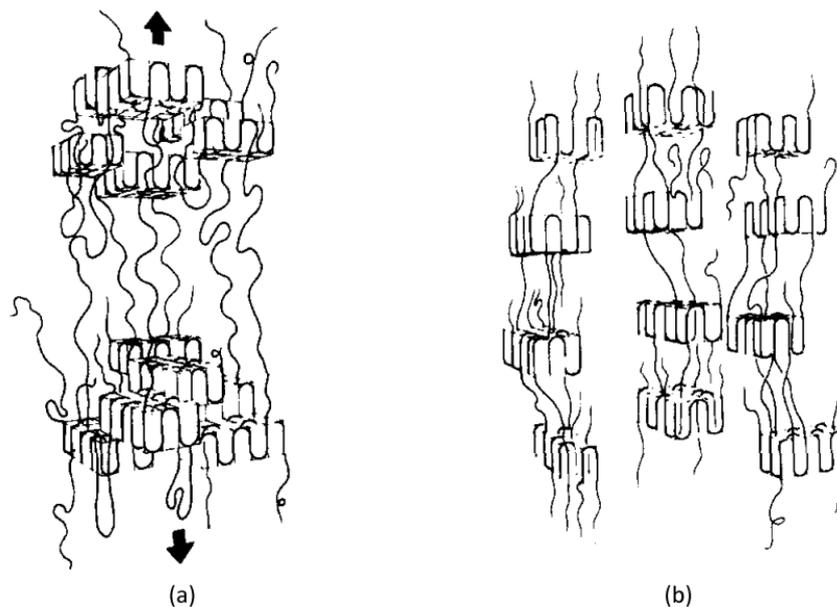


Figura 5: Estágios finais da fratura dúctil. (Adaptado de [20]).

Já a fratura frágil ocorre quando uma carga baixa (10% da tensão de escoamento, por exemplo) é aplicada durante um longo tempo sobre o material. A quebra sobre tensão ambiental ou tensofissuramento (*Environmental Stress Cracking – ESC*) é um exemplo de caso em que ocorre a falha de forma frágil do material polimérico [16, 18, 33]. O processo se inicia de forma semelhante à demonstrada na Figura 4, no entanto, a tensão aplicada não é suficiente para que ocorra a quebra das lamelas em unidades menores. Em um intervalo de tempo finito neste estado distendido e de baixa tensão, no entanto, pode ocorrer o relaxamento das moléculas de amarração e aglomerados de cadeia, de forma que a densidade de cadeias suportando tensão diminui, e aquelas que restam são incapazes de suportar o esforço aplicado. Este fenômeno gera a fratura frágil do material, assumindo o estado presente na Figura 6.

Alguns parâmetros da estrutura molecular exercem papel determinante sobre a rede de moléculas de amarração, emaranhados e fração cristalina. Dentre estes, se destacam a massa molar (MM), a distribuição de massa molar (DMM), quantidade de ramificações de cadeia curta (SCB, do inglês *short chain branching*), comprimento do SCB, posição do SCB em relação à distribuição de massa molar [20, 34, 35, 36]. Além disso, é possível identificar a contribuição da história térmica do material na formação da rede, mas esta apresenta um papel secundário aos demais parâmetros citados [37].

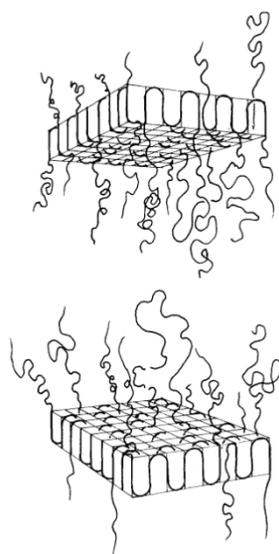


Figura 6: Etapa final da deformação frágil do PE (Adaptado de [20]).

A quantidade exata de moléculas de amarração é bastante difícil de ser precisada, contudo, uma equação para determinação da fração da região amorfa ocupada por moléculas de amarração em função da massa molar média ponderal (M_w) do polímero foi desenvolvida por Huang e Brown [38]. Foi observado pelos autores que existe uma massa molar crítica para a formação de moléculas de amarração na fração amorfa, abaixo da qual nenhuma molécula pode ser encontrada. Esta massa molar é de 18.000 g/mol, sendo que quanto maior a massa molar do polímero, maiores serão as cadeias do mesmo, e maior será a ocorrência de moléculas de amarração efetivas [16, 34, 35, 39]. O número de moléculas de amarração pode ainda aumentar com a quantidade de SCB presente no polímero [16, 20].

Este fenômeno se deve ao fato de que a cristalinidade de um material se relaciona de forma inversamente proporcional à quantidade de comonômeros α -olefinas incorporada ao polímero [39]. Estas moléculas mais curtas, ao serem inseridas no material não participam das regiões lamelares altamente empacotadas, gerando impedimentos para a cristalização das regiões onde se encontram e, conseqüentemente, reduzindo a cristalinidade e a densidade do material [40, 41, 42]. Com isso, os SCB estão presentes apenas nas regiões amorfas, podendo então interagir com as demais cadeias desta fase agindo como moléculas de amarração ou aglomerados

de cadeias, e um aumento de SCB – até determinado limite – resultará num aumento da probabilidade de formação de moléculas de amarração e aglomerados. [16, 38, 42, 43].

Além disso, o tipo de comonômero α -olefina e sua forma de distribuição entre as cadeias de diferentes MM exerce também influência sobre a formação de moléculas de amarração. De forma geral, SCB maiores [29, 16, 39], e a presença de maior proporção de SCB em cadeias de maior MM levam a maior probabilidade de moléculas amarração [44, 45, 46, 47]

Conforme apresentado, a presença – ou falta – de moléculas de amarração é um dos fatores críticos para determinar se um polímero semicristalino (acima de sua temperatura de transição vítrea) se comportará de forma dúctil ou frágil [34] ao viabilizarem a deformação cooperativa de ambas as fases do polímero. Um polietileno constituído apenas por cristalitos seria um material frágil e quebradiço, enquanto uma amostra amorfa se apresentaria como um fluido altamente viscoso [11]. A Fase cristalina, em suma, proporciona ao material rigidez e alta temperatura de amolecimento, enquanto a fase amorfa proporciona a flexibilidade e alta resistência ao impacto [48].

Autores analisaram a dependência da tensão de escoamento com o conteúdo de moléculas de amarração através do modelo proposto por Huang-Brown, e uma relação linear foi encontrada entre as duas variáveis [45]. Com esta grande importância nas características de falha frágil dos polímeros semicristalinos, materiais com altas concentrações de moléculas de amarração e emaranhamentos moleculares tendem a apresentar maior resistência a processos de fratura frágil [20].

Dentre os tipos de fratura frágil possíveis se encontra o tensofissuramento, ao qual um aumento do teor de moléculas de amarração e emaranhamentos demonstrou aumentar a resistência do material [16, 23]. Mais sobre essa propriedade será tratado nas seções seguintes.

Diversos fatores não diretamente relacionados com a microestrutura da cadeia podem também influenciar nas propriedades finais do PE, dentre elas a história térmica do material, a temperatura de processamento e a pressão de moldagem. Essas variáveis estão geralmente relacionadas a mudanças na morfologia do cristal ou a defeitos superficiais [39, 49, 50]. Desta forma, podem ser criadas resinas que se adequem aos

mais diversos tipos de processamentos e nichos de aplicação a partir do controle da massa molar, da distribuição de massa molar, das características de ramificação da cadeia e dos fatores externos comentados [11].

3.1.1 PEAD E SEUS SISTEMAS DE SÍNTESE

Existem diversos tipos de homopolímeros e copolímeros de eteno, geralmente classificados em uma de três grandes categorias: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) [13].

Dentre estes, o PEAD é o que quimicamente mais se assemelha a estrutura de um polietileno “puro”. O mesmo consiste primariamente de moléculas com cadeias principais pouco ramificadas e apresentando poucos “defeitos” que dificultem a sua organização em lamelas cristalinos. Desta forma, o mesmo pode alcançar elevados graus de cristalinidade, resultando em materiais com maiores densidades. As resinas de PEAD apresentam densidades na faixa entre 0,94 e 0,97 g/cm³ [11, 13]. Algumas resinas de PEAD podem ainda ser copolimerizadas com 1-alcenos (como 1-buteno e 1-hexeno), o que gera uma leve diminuição de sua cristalinidade [11, 13].

Conforme comentado previamente, o PEAD é a resina de PE mais consumida no mundo (Figura 1 na introdução), devido à sua aplicabilidade nas mais diversas áreas [9]. Devido à sua maior cristalinidade, o PEAD é um material com maior rigidez e menor permeabilidade quando comparado aos demais PEs, o que possibilita a sua aplicação em embalagens domésticas e industriais de pequeno, médio e grande volume, como garrafas para envases dos mais diversos fluidos (leite, iogurte, detergente, amaciante, óleo lubrificante, água sanitária etc.); além disso, ainda apresenta elevada resistência ao tensofissuramento, que permite seu uso em embalagens de fármacos, cosméticos, produtos químicos e agroquímicos. Outras aplicações do PEAD incluem ainda produtos moldados por injeção (como copos, caixas, baldes, brinquedos, potes e recipientes para armazenagem de alimentos) [9, 10, 11, 13].

Em 1953, de forma quase simultânea nos Estado Unidos e na Alemanha – através de um grupo de pesquisa da *Phillips Petroleum Company* e pelos trabalhos de Karl Ziegler e seu time, respectivamente – surgiram duas formas diferentes de catalisadores para

polimerizações de eteno, obtendo pela primeira vez na história PEAD. Estes dois trabalhos deram origem a duas das famílias de catalisadores mais utilizados atualmente na catálise de processos de polimerização de PEAD, os catalisadores Phillips e os catalisadores Ziegler-Natta [10].

Atualmente, existem diversos catalisadores comercialmente disponíveis para a produção de PEAD, os quais podem ser classificados entre três grupos: (a) catalisadores do tipo Phillips, (b) catalisadores do tipo Ziegler-Natta e (c) catalisadores do tipo metallocenos ou de sítio-único (*single-site catalysts*) [51].

Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta (ZN), de forma básica, consistem em um composto de coordenação formado por um alquilo ou halogeneto metálico com sais de metais de transição. Um exemplo bastante conhecido e utilizado é o complexo formado por tetracloreto de titânio (TiCl_4) e trietil alumina (AlEt_3) como cocatalisador [11, 52]. Os principais atributos destes catalisadores são a sua alta atividade e rápida resposta ao hidrogênio, sendo típico de polímeros produzidos com este tipo de catalisadores uma estreita distribuição de peso molecular (DPM) e um baixo teor de solúveis [52, 53].

Os catalisadores do tipo Phillips, por sua vez, apresentam uma estrutura mais simples, consistindo em espécies contendo cromo hexavalente suportadas em um veículo de alta área superficial e porosidade, composto por materiais como sílica, alumina, titânia, aluminofosfatos ou combinações destes [51, 53]. Este tipo de catalisador gera materiais de DPM mais larga que aqueles obtidos por polimerização com catalisadores do tipo Ziegler-Natta, assim como propriedades mecânicas mais elevadas, como elasticidade e resistência ao impacto [52, 54].

Catalisadores metallocenos ou sítio-único são uma família de catalisadores que incluem diversos tipos de moléculas. De forma geral, estes compreendem compostos mononucleares de metais [52]. Originalmente, eram compostos apenas por metais do Grupo IV (Ti, Zr, Hf e Rf) [11], mas recentemente foram realizados estudos de sucesso utilizando complexos de níquel, cromo e vanádio para o mesmo fim [55]. Estes catalisadores permitem um controle mais fino sobre características moleculares do polímero, como a massa molecular, a distribuição de massas moleculares e a estereoregularidade do polímero [56, 57].

Os três tipos de catalisadores diferem bastante entre si, especialmente quanto aos materiais que estes produzem. Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta tendem a produzir polímeros com índice de polidispersão (IP, calculado por M_w/M_n) de 4, enquanto os produzidos com catalisadores do tipo Phillips apresentam IP que pode variar de 4 a mais de 100. Os produzidos catalisadores de sítio-único, por sua vez, tendem a apresentar IP próximo de 2 [51]. Desta forma, os três catalisadores geram materiais que podem servir aos mais diversos mercados de aplicações do PEAD, podendo ou não impor concorrência um a outro. Um exemplo desta concorrência ocorre, por exemplo ocorre nos setores de filmes de PEAD e canos para aplicações técnicas, onde os catalisadores do tipo Phillips e Ziegler-Natta são utilizados. É necessário aos catalisadores Ziegler-Natta, no entanto, múltiplos reatores para gerar um material bimodal para estas aplicações, enquanto os catalisadores Phillips podem fazer o mesmo em um único reator [53]. Na Figura 7 são apresentados os gráficos genéricos de DMM de materiais feitos com cada um dos três tipos de catalisadores e o IP comum de cada um.

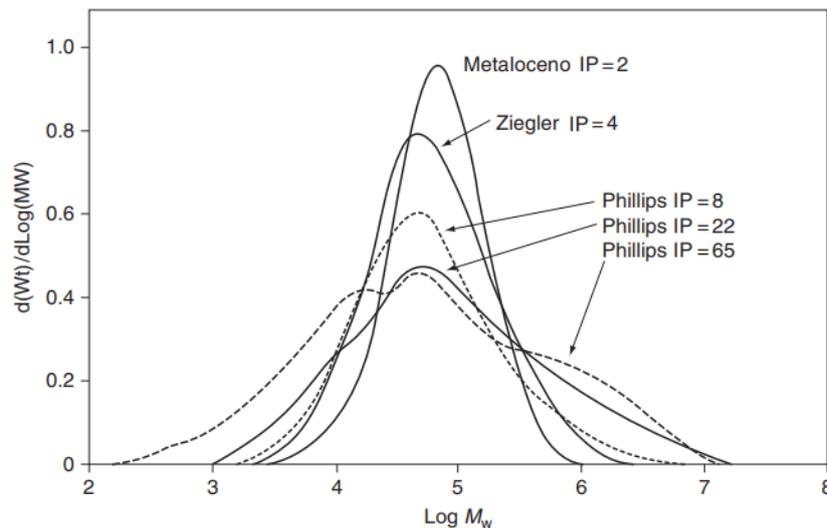


Figura 7: Distribuição de Massa Molecular de polímeros obtidos a partir dos três tipos de catalisadores, obtidas através da análise de cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC). Adaptado de [51].

3.2 MOLDAGEM POR SOPRO DE PEAD E ESCR

O ramo de embalagens rígidas sopradas é o segundo maior dentre as aplicações de resinas de PEAD, ficando atrás apenas do mercado de filmes e placas, conforme demonstrado na Figura 8. Esse tipo de aplicação é bastante comum principalmente para

o envase de produtos químicos, mas apresenta também aplicações na produção de brinquedos, peças automotivas e componentes de engenharia [58, 59]. Para tais aplicações, tanto a propriedade de ESCR quanto as propriedades de resistência mecânica são desejáveis, sendo necessário encontrar o melhor balanço possível para as condições de obtenção do material.

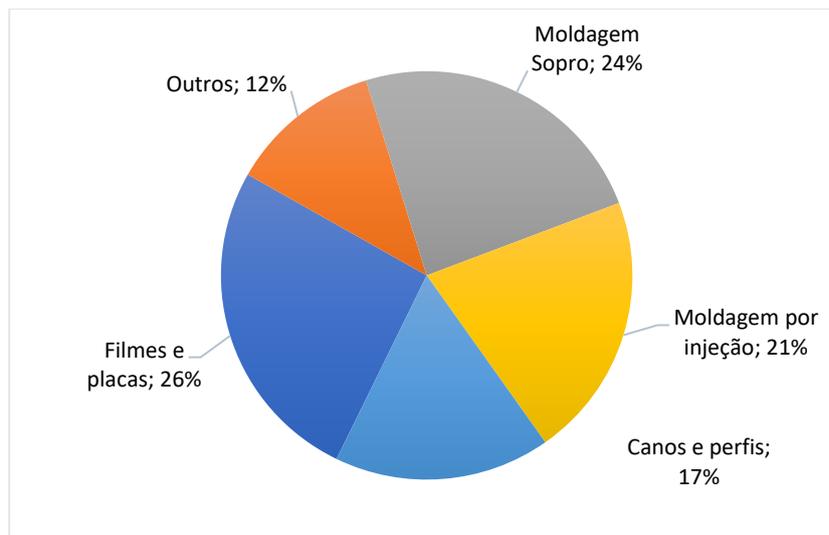


Figura 8: Divisão do mercado global para resinas de PEAD em 2018. Adaptado de [59].

O processo de moldagem por sopro de materiais poliméricos é um processamento de transformação extremamente versátil, capaz de produzir uma vasta gama de diferentes produtos. O processo consiste, de forma básica, na injeção de ar em uma pré-forma (*parison*) no interior de um molde oco, de forma que o *parison* é expandido, dando origem a uma peça oca [11]. Existem dois processos básicos de moldagem por sopro: a extrusão-sopro e a injeção-sopro [11, 58].

A moldagem por extrusão-sopro (MES) é o processo de fabricação de garrafas mais antigo conhecido [60], e consiste basicamente na extrusão de um *parison* de um determinado comprimento no interior de um molde multipartido (por exemplo bipartido). Este processo de extrusão costuma ocorrer de forma a aproveitar a força gravitacional para deslocar o *parison* para o interior do molde, de forma que o controle dimensional da peça é um ponto de atenção do processo [61]. Após a extrusão no molde, ar comprimido é injetado no *parison* através de um tubo, inflando o mesmo de forma que esse possa preencher o interior do molde por inteiro, assumindo sua geometria final [58]. A Figura 9 exemplifica dois tipos de processamento por extrusão

sopro, o processo de rotação horizontal e o processo de rotação vertical, ambos processos contínuos.

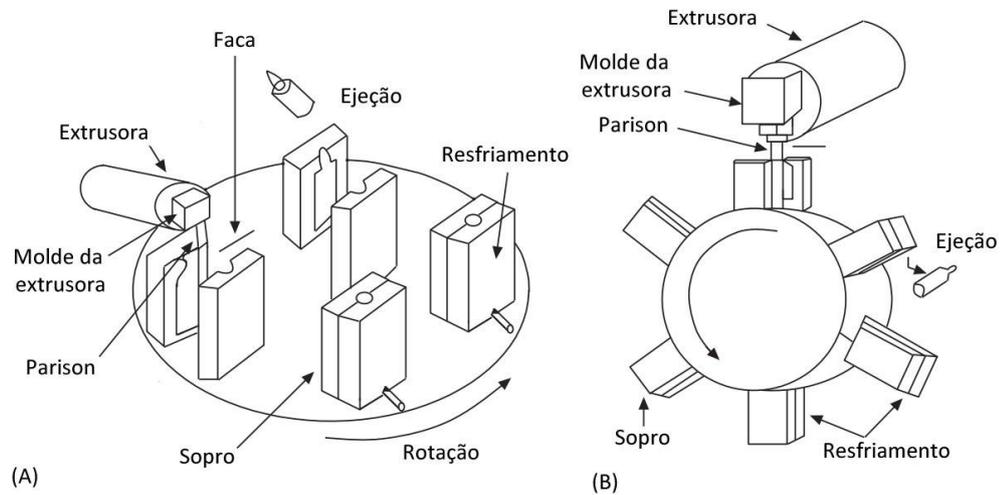


Figura 9: Processos contínuos de extrusão sopro. Em (A) um sistema com rotação de moldes na horizontal, e em (B) um sistema com rotação de moldes na vertical. Adaptado de [58].

Este é um processo bastante econômico e rápido, podendo gerar embalagens dos mais diversos tamanhos variando de poucos mililitros a diversas centenas de litros, assim como peças com geometrias complexas, contendo pescoços e alças [62]. Na Figura 10 estão apresentados alguns exemplos de peças produzidas a partir do processo de extrusão sopro. Como pode ser observado, são produzidas peças com as mais diversas geometrias e dimensões.



Figura 10: Embalagens produzidas através do processo de extrusão sopro.

Já na moldagem por injeção-sopro (MIS) é um processo combinado, que consiste na injeção prévia de um *parison* em um molde comum de injeção, e sua posterior movimentação a um molde de sopro. Esta movimentação é realizada com a ajuda de um pino metálico em seu interior, através do qual é injetado ar comprimido na peça, de forma a expandi-la [61]. Por conta do processo inicial de injeção, este procedimento permite um controle maior da espessura das paredes da peça, permitindo também a produção de peças com paredes homogêneas, mas de geometrias menos simétricas do que as obtidas pela MES [62]. No entanto, devido a esta divisão em duas etapas, a MIS tende a apresentar custos de implementação e uso mais elevados que aqueles da MES [58].

As maiores diferenças entre os dois processos se encontram no tipo de peças obtidas, nas operações secundárias de produção e na capacidade produtiva de cada técnica. No processamento por MES, peças finais com múltiplas camadas de diferentes materiais poliméricos podem ser obtidos, porém na maior parte das vezes é necessária uma operação secundária de aparamento de rebarbas da peça após o sopro. No processamento por MIS, por outro lado, as peças produzidas costumam ser de monomaterial, mas podem apresentar geometrias mais complexas e de alta resistência devido à maior homogeneidade de espessura das paredes, além de não ser necessário um processamento secundário em grande parte dos casos.

Outra grande diferença se dá no custo de implementação e de maquinário, onde a MES se destaca por apresentar custos mais baixos, já que seus moldes podem ser feitos de alumínio, por serem submetidos a pressões mais baixas. Desta forma, em processos em que se deseje produzir menor volume de peças, o processamento por MES tende a ser mais atrativo [63].

Independente do processamento escolhido, os materiais produzidos através da moldagem por sopro apresentam vasta aplicação no ramo das embalagens, canos e aplicações estruturais. Nestas aplicações, um longo tempo de vida e de serviço são características determinantes da qualidade do produto [64]. Além disso, é extremamente comum a utilização destas embalagens e demais produtos em contato com fluidos (em movimento ou em repouso), de forma que é importante o conhecimento da resistência destes materiais ao tensofissuramento.

Tensofissuramento (em inglês *environmental stress cracking* – ESC) é a falha frágil e prematura de um material polimérico devido à ação de tensões ou deformações, inferiores ao limite de resistência do material, quando em contato com um fluido específicos [65]. De forma básica, o tensofissuramento é um processo superficialmente iniciado de falha em polímeros multiaxialmente tensionados quando em contato com fluidos surfactantes. Estes fluidos geram um aceleração do processo de fraturas frágeis no polímero, o que pode ser evidenciado pelo surgimento de microtrincas superficiais no material [66].

Diversos fatores podem influenciar na resistência de um polímero ao tensofissuramento, podendo ser classificados em [66, 67]:

- i. Fatores relativos ao material: a natureza química do polímero, sua cristalinidade e estado de tensões internas, orientação molecular causada pelo processamento;
- ii. Fatores ambientais: natureza química e física do fluido (incluindo a umidade) e a temperatura do sistema;
- iii. Fatores da tensão: tipo de carga e tempo de aplicação da mesma;
- iv. Fatores geométricos da peça: formato da peça, homogeneidade da superfície (presença de trincas ou defeitos).

De forma interna ao polímero, no entanto, a resistência ao tensofissuramento é creditada primordialmente à presença de moléculas de amarração e emaranhados de cadeias, sendo que um maior número destes componentes gera uma maior resistência ao ESC [68]. O mecanismo através do qual ocorre a falha do material neste caso é o demonstrado na seção 3.1, onde o fenômeno de relaxamento e fratura das cadeias de amarração é explicado com maiores detalhes. Dada esta alta importância da propriedade e os diversos fatores que influenciam a mesma, existem diversos métodos normalizados para a análise desta propriedade em materiais poliméricos. Os três métodos mais utilizados na atualidade são: método de tensão constante (*full notch creep test* - FNCT), método das tiras dobradas (*bent strip method*) e método da impressão por bola ou dardo [66]. Um exemplo gráfico dos três ensaios pode ser observado em Figura 11.

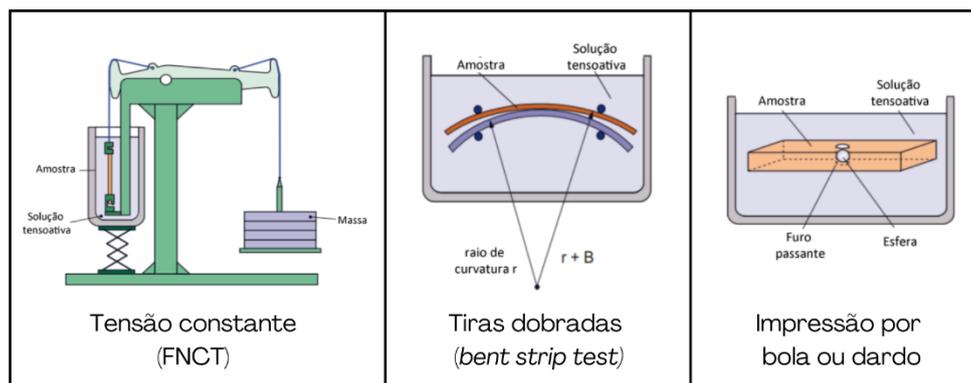


Figura 11: Métodos mais comuns de análise de tensofissuramento. Adaptado de [67].

No método da tensão constante, o corpo de prova é mantido sob uma tensão de tração constante enquanto submerso no fluido em uma determinada temperatura. Este esforço de tração é inferior ao limite de escoamento do material, e o ensaio é encerrado quando ocorre a fratura do material. Já no método das tiras dobradas, os corpos de prova são entalhados e posteriormente deformados e presos em um suporte fixo, de forma a manterem a sua deformação fletora constante. O suporte contendo as amostras é então submerso no fluido de ensaio, e os corpos de prova são analisados para determinar o surgimento de trincas próximas ao entalhe. Neste método, é possível alternar o raio de curvatura das amostras como forma de alterar a deformação exercida sobre a amostra. Por fim, no método da impressão, um orifício cilíndrico, de diâmetro conhecido é feito no corpo de prova, e uma esfera ou dardo de diâmetro maior que o do orifício é pressionado ao interior do mesmo. O corpo de prova é então submerso no fluido de ensaio, e a esfera ou dardo é trocada por uma peça de diâmetro consecutivamente maior, de forma a criar um estado de taxa de deformação constante no interior do material [66, 67].

Nos três tipos de ensaio, posterior avaliação mecânica pode ser realizada com o corpo de prova, de forma a quantificar a perda de propriedades, dando uma nova forma de análise de ESCR ao material ensaiado [66]. Na Tabela 1 é apresentada uma comparação entre os métodos e as principais vantagens e desvantagens de cada.

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos principais métodos de análise de ESCR. Adaptado de [67]

Método	Vantagem	Desvantagem
Tensão constante (FNCT)	<ul style="list-style-type: none"> • Estado simples de tensão • Medição definida dos valores de propriedade pela análise de dependências entre funções 	<ul style="list-style-type: none"> • Longo tempo de análise • Equipamento de análise de grandes proporções
Tiras dobradas (<i>bent strip test</i>)	<ul style="list-style-type: none"> • Setup simples de teste 	<ul style="list-style-type: none"> • A tensão sobre a peça é definida apenas no início, pois ocorre relaxamento de tensão
Impressão por bola ou dardo	<ul style="list-style-type: none"> • Setup simples de teste • Aplicável a corpos de prova irregulares • Baixa influência do acabamento superficial • Esforço multiaxial, semelhante ao da aplicação do produto 	<ul style="list-style-type: none"> • O estado de esforço não é bem definido • A área ativa de ensaio é pequena • A qualidade da perfuração é importante, gerando restrições ao ensaio

4 EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Para a realização deste estudo, foram utilizados dois catalisadores diferentes, porém de mesma natureza, para produção de dois materiais diferentes, utilizando-se da mesma aditivação. Estes catalisadores são identificados com as simbologias de CA e CB no escopo deste trabalho. A partir de CA foram produzidos 3 lotes do primeiro material, e a partir de CB foram produzidos 2 lotes do segundo, todos utilizando o mesmo pacote de aditivos. A Tabela 2 apresenta as nomenclaturas de cada uma das amostras utilizadas, de forma a facilitar a identificação durante a leitura.

Tabela 2: Nomenclatura adotada para as amostras

PEAD	Catalisador
PA1	
PA2	CA
PA3	
PB1	CB
PB2	

4.2 METODOS

Nesse item serão abordadas as metodologias de análise utilizadas para as caracterizações de microestrutura e avaliação das propriedades dos materiais estudados. A Figura 12 apresenta um fluxograma representando as análises realizadas e tipos de amostras utilizadas nas mesmas.

Detalhes de todas as metodologias utilizadas no escopo deste trabalho serão descritas nos itens subsequentes.

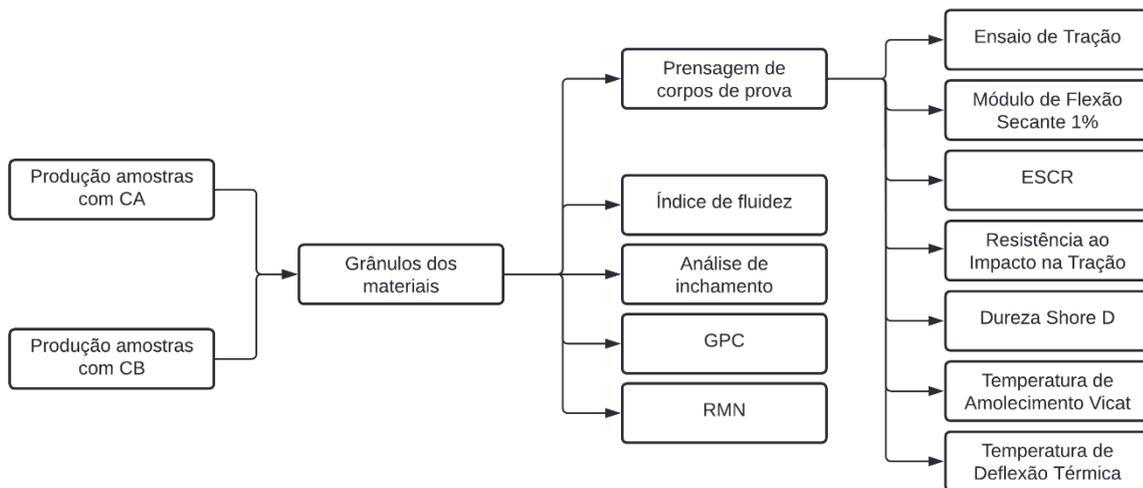


Figura 12: Fluxograma das análises realizadas com os materiais estudados.

4.2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Neste item são apresentadas as análises utilizadas para determinar as características intrínsecas do material.

4.2.1.1 Densidade

Para determinação da densidade dos materiais, a norma ASTM D792 – Anexo 1 (condições específicas para aplicação em polietileno) foi seguida. Inicialmente as amostras de PEAD, em forma de grânulos, foram prensadas com o auxílio de uma prensa hidráulica aquecida a 190°C para obtenção de placas de 3 mm de espessura, as quais foram resfriadas a taxa constante de 15 ± 2 °C/min. As placas foram então acondicionadas em sala climatizada a temperatura constante de 23 ± 2 °C e $50 \pm$ % de umidade relativa por um período mínimo de 40 horas. Foram então cortados 3 pedaços de regiões diferentes da placa de cada uma das amostras, com massa entre 0,5 e 5 g. A

análise foi então realizada em balança de deslocamento de líquido, modelo Toyo Seiki Densimetry H.

4.2.1.2 Índice de Fluidéz

A análise de índice de fluidéz das amostras foi realizada com a utilização do plastômetro INSTRON CEAST MF 30 à temperatura de $190 \pm 0,2$ °C e massas de 2,16 e 21,6 kg, conforme a norma ASTM D1238. As amostras foram devidamente compactadas no cilindro do barril do plastômetro, e após o tempo de pré-fusão e estabilização térmica, a carga foi liberada. O material escoado através do capilar foi pesado para determinar o índice de fluidéz, expresso em g/10 min.

4.2.1.3 Inchamento

A análise de inchamento foi realizada conforme instrução interna do laboratório. Nesta análise, a amostra de PE é fundida no interior do conjunto extrusor do equipamento, formando uma massa homogênea e extrudada até uma matriz de perfil cilíndrico, dando origem a um *parison*. O *parison* é então cortado com uma dimensão definida de $15,7 \pm 0,1$ cm, e pesado em uma balança. O inchamento ou taxa de inchamento de extrudado é dada pela relação entre o peso do *parison* e a área da secção da trefila por onde escoou a massa. O cálculo do inchamento é feito através da Equação 1.

$$IE = \left\{ \left(1,32 \times \frac{W}{L} \times At \right) - 1 \right\} \times 100 \quad (1)$$

Onde W é a média dos cinco corpos de prova, em gramas, L é a distância entre as tesouras e At é a área de trefila, em centímetros.

4.2.1.4 Reometria Rotacional

Com o intuito de avaliar a viscosidade das formulações em diferentes taxas de cisalhamento, bem como de outras propriedades viscoelásticas que auxiliam no entendimento do comportamento do polímero durante o seu processamento, foram realizadas análises de caracterização reológica via reometria rotacional. As análises reológicas de varredura de frequência foram realizadas em corpos de prova prensados na forma de disco, a partir de amostras de aproximadamente 5g de grânulos de cada

material. Foi utilizado um reômetro rotacional de placas paralelas modelo DHR3, da TA Instruments. O ensaio foi realizado a 200°C com frequência angular (ω) variando entre 0,06 e 628 rad/s, obtendo-se a curva de viscosidade complexa (η^*) pela taxa de cisalhamento para cada amostra.

4.2.1.5 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As massas molares (M_n , M_w e M_z), bem como a polidispersão (M_w/M_n) das amostras foram analisadas através da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). Foi utilizado o equipamento GPC-IR da PolymerChar com detector de infravermelho integrado do tipo IR5 MTC. Foi usado um conjunto de Quatro colunas Tosoh TSKgel GMHhr – H(S) HT com matriz de poliestireno-divinilbenzeno, com média de tamanho de partículas de 13 μm e limite de exclusão menor que 4×10^8 Da. As medidas foram realizadas a 140 °C usando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente a um fluxo de 1mL/min.

4.2.1.6 Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN)

A análise de RMN foi realizada em equipamento Bruker Avance III-HD 500 (125 MHz para ^{13}C), equipado com sonda resfriada a hélio gasoso (10K). As análises foram conduzidas a 120°C, sendo utilizadas amostras dos PEADs PA2 e PB2 em soluções contendo 10% de TCE-d e 90% de OCDB ou 1Cl-naftaleno em tubos de 10mm. A sequência de análise foi de pulso de 30°C para ^{13}C com tempo de aquisição de 2,5 segundos e relaxação de 10 segundos. A quantificação nos espectros foi realizada pela relação do sinal do carbono $\delta\delta$ em 30 ppm e do carbono 2B4.

4.2.2 ENSAIOS MECÂNICOS

Neste item são apresentadas as análises utilizadas para determinar o desempenho do material em sua aplicação destinada. Todas as análises apresentadas foram realizadas em corpos de prova obtidos a partir da prensagem de grânulos de amostra em prensa hidráulica a 190 °C, com posterior resfriamento à taxa de 15 ± 2 °C/min. As placas foram obtidas da prensagem foram acondicionadas em sala climatizada à temperatura de 23 ± 2 °C e 50 ± 10 % de umidade relativa por um período mínimo de

40h. A espessura e geometria dos corpos de prova de cada análise foi preparada conforme as especificações em norma descritas na sequência.

4.2.2.1 Ensaio de Tração

A resistência a tração para todas as amostras, bem como os dados de tensão e alongamento no escoamento e na ruptura, foram obtidos através da análise de tração em placas, realizada de acordo com a norma ASTM D638. A análise foi realizada em equipamento de teste da marca Instron, modelo 5900R 5581, com célula de carga de 5kN e velocidade de tracionamento de 50 mm/min, sendo utilizados cinco corpos de prova de 2mm de espessura para cada amostra.

4.2.2.2 Módulo de Flexão

Para a avaliação da rigidez das amostras, foi selecionada a propriedade de módulo de flexão secante a 1%, de acordo com a norma ASTM D790. O módulo de flexão secante a 1% é obtido da relação entre a carga aplicada sobre o corpo de prova e a correspondente deformação elástica apresentada pelo material. Pode ser representada no gráfico tensão versus deformação pela declividade da reta que une a origem ao ponto de deformação estipulada. Os ensaios para esta propriedade foram realizados na máquina de teste da marca Instron, modelo 5900R 5566, utilizando-se uma célula de carga de 1kN e velocidade de flexão de 13 mm/min até 5% de deformação do material. Foram utilizados cinco corpos de prova para cada amostra, todos com espessura de 3mm.

4.2.2.3 Resistência ao Tensofissuramento (ESCR)

A falha de um polímero por tensofissuramento ambiental, ou *stress-cracking*, é caracterizado pela formação de trincas, externas ou internas e de natureza frágil, causadas por tensões de tração inferiores à resistência mecânica de curta duração do material, acelerada pelo ambiente onde se encontra o material, caso haja a presença de álcoois, detergentes ou outros agentes umectantes [11, 65]. Estas substâncias atuam sobre o polímero como lubrificantes a nível molecular, facilitando o processo de desemaranhamento das cadeias poliméricas [69, 70].

A análise de resistência ao tensofissuramento das amostras foi avaliada através do método das tiras dobradas (*Bent strip test*). Nesta análise, tiras de polietileno contendo imperfeições controladas (entalhes) são mantidas curvadas e colocadas no interior de um tubo de ensaios em contato com uma solução contendo agente tensoativo específico. A curvatura das amostras gera um estado de deformação constante das mesmas, de forma a gerar tensão sobre os entalhes. O controle da análise é realizado conforme ocorrem falhas nas amostras, sendo anotado o tempo em que ocorre a falha de cada um dos corpos de prova.

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D1693, sendo seguida a condição B do teste, a qual é recomendada para PE com densidade acima de 0,925 g/cm³. Foram utilizados dez corpos de prova para cada amostras, os quais apresentam espessura entre 1,84 e 1,97 mm, com entalhe entre 0,30 e 0,40 mm. O banho foi realizado a 50 °C com a utilização de uma solução a 10% em volume de Igepal CO-630 (nonifenol etoxilado) como agente tensoativo.

Foram utilizados dez corpos de prova para cada amostra, os quais forma entalhados conforme a especificação, posicionados nas fendas do grampo de arqueamento e tensionados de forma automática pelo grampo durante 30 a 35 segundos. Na Figura 13 estão apresentados exemplos dos corpos de prova com e sem entalhe e do processo de deformação controlada dos mesmos.

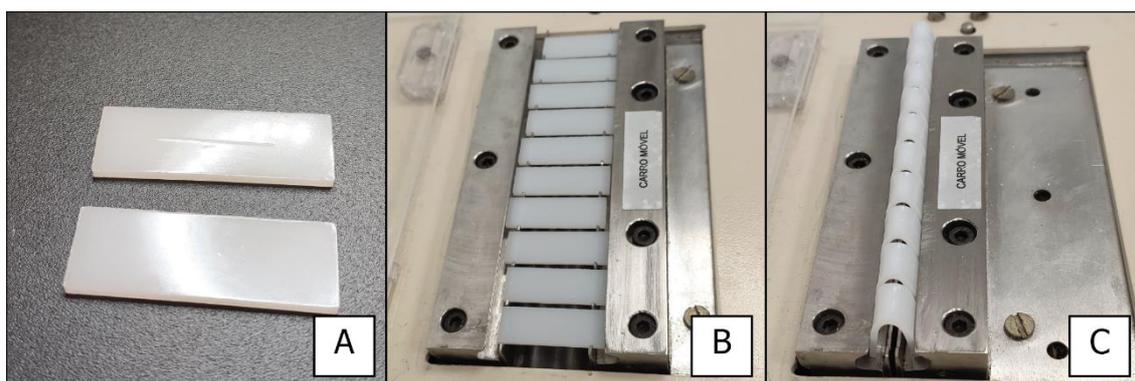


Figura 13: Preparação das amostras para análise de ESCR. (A) Corpos de prova com (superior) e sem (inferior) entalhe; (B) corpos de prova alocados no grampo arqueador e (C) completamente deformadas para o ensaio.

Após a deformação, estes foram alocados no interior de um tubo de ensaio de vidro e cobertos com o agente tensoativo. O tubo foi então lacrado com uma rolha envolta

em alumínio, e posteriormente foi imerso em um banho de água a 50 °C, sendo feita uma vistoria periódica das amostras para determinar a sua falha. O teste foi dado como encerrado quando todos os corpos de prova apresentaram falha. Na Figura 14 estão presentes as imagens dos corpos de prova já acondicionados nos tubos de ensaio e prontos para serem imersos no banho a 50 °C.

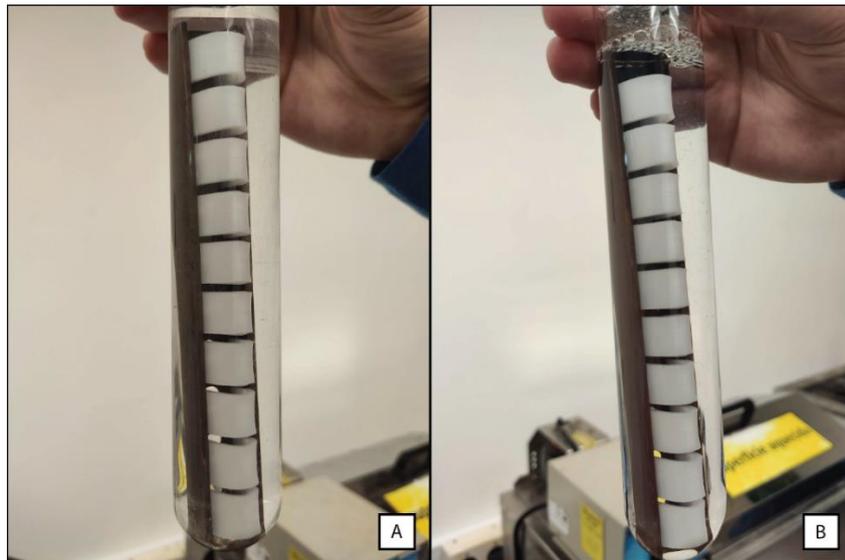


Figura 14: Amostras dos materiais (A) PA2 e (B) PB1 acondicionadas em tubos de ensaio de vidro e submersas na solução de agente tensoativo.

Os dados da análise foram então utilizados para plotar um gráfico de probabilidade de falha por logaritmo do tempo, e 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 F_{50} das amostras, ou seja, o tempo estimado para que 50% de todos os corpos de prova falharam.

4.2.2.4 Resistência ao Impacto na Tração

A resistência ao impacto é descrita como a energia requerida pelo material para criar duas novas superfícies. Dentre as diversas formas de medir esta propriedade para um material, foi escolhida a técnica de Resistência ao Impacto na Tração. A análise foi realizada conforme a norma ISO 8256, sendo utilizado um equipamento CEAST modelo Resil Impactor com pêndulo de 7,5 J de energia e velocidade de 3,7 m/s. Os ensaios foram realizados a 23 °C, sendo utilizados seis corpos de prova para cada análise, todos do Tipo 1 e com 4 mm de espessura, conforme a norma.

Para a realização do ensaio, o corpo de prova foi preso a uma mesa fixa por uma de suas extremidades, e ao “crosshead”, ou peso móvel, pela outra. Quando o pêndulo foi então liberado e se chocou com o *crosshead*, arremessando-o e gerando a falha do material. A Figura 15 ilustra as etapas do ensaio antes e depois do impacto. A energia necessária para gerar a fratura do corpo de prova é então obtida pelo equipamento em kJ/m^2 .

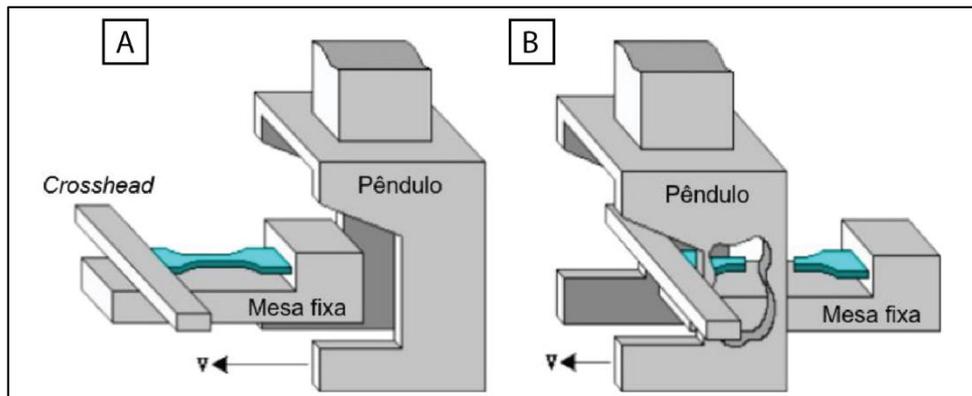


Figura 15: Etapas da análise de impacto na tração (A) antes do impacto e (B) depois do impacto. Adaptado de [71]

4.2.2.5 Dureza Shore D

Para medição de dureza do material, foi utilizada a análise de Dureza Shore, realizada conforme a norma ASTM D2240. A análise baseia-se na aplicação de força sobre um tipo específico de agulha para que esta penetre no material em condições específicas. A profundidade de penetração da agulha no material dá o indicativo da dureza do material. Para realização do teste, foi utilizado o durômetro portátil modelo HPE, da marca Bareiss, junto a um suporte de bancada modelo DU-3201, de mesma marca.

Os corpos de prova utilizados foram placas de 6mm de espessura, prensadas a partir de pellets dos materiais, e as mesmas foram condicionadas previamente a $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \pm 10 \%$ de umidade por 40 horas ininterruptas. Foram realizadas 5 medidas em posições diferentes com distância mínima de 6mm entre si e de 12 mm das extremidades em cada amostra, utilizando uma massa de 5 kg, sendo a média destas usada como resultado final para os materiais.

4.2.2.6 Temperatura de Amolecimento Vicat

A temperatura de amolecimento Vicat é a temperatura em que uma agulha de extremidade plana consegue penetrar um corpo de prova até uma profundidade de 1 mm estando sob uma carga específica. Esta propriedade reflete o ponto de amolecimento de um dado material, e é importante para materiais que serão utilizados em temperaturas relativamente elevadas. Os corpos de prova foram obtidos de placas prensadas com espessura entre 3 e 6,5 mm e apresentavam área de 10 mm x 10 mm. Todos passaram por condicionamento prévio em estufa de temperatura 23 ± 2 °C e umidade de 50 ± 10 % por 40 horas ininterrupta. O equipamento utilizado para análise foi o CEAST HDT300 VICAT, da marca Instron, e o ensaio foi realizado conforme a norma ASTM D1525.

4.2.2.7 Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Para realização desta análise, foi utilizado o equipamento CEAST HDT300 VICAT, da marca Instron. Nesta análise, os corpos de prova são imersas em um líquido de transferência de temperatura (óleo de silicone), provido de um medidor de aquecimento e é aplicado sobre ele uma tensão. O material é então aquecido, até que ocorra uma deflexão de 0,25 mm do corpo de prova. Para o ensaio deste trabalho, foi utilizada a tensão de 0,455 MPa e taxa de aquecimento de $2 \pm 0,2$ °C.min⁻¹, tendo os corpos de prova passado por processo prévio de condicionamento em estufa de temperatura 23 ± 2 °C e umidade de 50 ± 10 % por 40 horas ininterrupta.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das análises de densidade, índice de fluidez das amostras e inchamento do extrudado. De forma geral, os resultados de densidade obtidos para as amostras de cada catalisador apresentaram pouca variância entre si, sendo a variância entre as amostras de diferentes catalisadores também baixa. Da mesma forma os materiais apresentaram comportamento bastante similares em relação ao IF, tendo os materiais com o catalisador B apresentado IF ligeiramente maior tanto nos casos de alta carga, quanto nos de baixa carga.

Tabela 3: Resultados de densidade, Índice de Fluidez e inchamento das amostras.

PEAD	Densidade	IF	IF	Razão IF 190°C	Inchamento
	(g/cm ³)	190°C/2,16 kg (g/10min)	190°C/21,6 kg (g/10min)	(21,6kg/2,16 kg)	
PA1	0,954 ± 0,001	0,28 ± 0,01	27 ± 1	96 ± 2	146 ± 2
PA2	0,955 ± 0,001	0,28 ± 0,01	28 ± 1	100 ± 2	147 ± 2
PA3	0,954 ± 0,001	0,28 ± 0,01	27 ± 1	96 ± 2	150 ± 2
PB1	0,955 ± 0,001	0,29 ± 0,01	29 ± 1	100 ± 2	149 ± 2
PB2	0,953 ± 0,001	0,30 ± 0,01	30 ± 1	100 ± 2	150 ± 2

Foi calculada também a razão entre os IFs de todas as amostras, a qual é obtida ao dividirmos o IF em maior carga pelo IF em menor carga. Pesquisas sugerem que esta razão é um indicativo indireto da polidispersão ou distribuição de massa molar das amostras [72, 73]. Desta forma, os resultados sugerem uma DMM mais larga nas amostras PA2, PB1 e PB2, embora seja esperada uma diferença baixa. Este tópico será novamente abordado durante as discussões das análises de GPC e reologia.

Como pode ser observado, o mesmo comportamento foi analisado também no caso do inchamento, onde os 5 materiais se comportaram de forma altamente similar, apresentando inchamento próximo de 150%. Dado que ambos os catalisadores são de mesma natureza e utilizados para obtenção do mesmo tipo de produto – e que os processos de produção foram os mesmos e ocorreram nas mesmas condições – a obtenção de produtos com características básicas semelhantes era esperada.

5.1.1 REOMETRIA ROTACIONAL

Quando os materiais poliméricos fundidos são submetidos a baixas taxas de cisalhamento, sua viscosidade independe da mesma, comportando-se como um fluido newtoniano. A viscosidade nesta região é chamada de viscosidade newtoniana ou viscosidade em taxa de cisalhamento zero. Em alguns materiais, com o aumento da taxa de cisalhamento, ocorre a diminuição da viscosidade, efeito chamado de pseudoplasticidade (*shear-thinning*) [74]. Este comportamento é bastante comum em resinas de polietileno, sendo um fator benéfico ao processamento do material.

Assim, em zonas de alta taxa de cisalhamento, o material se torna menos viscoso, facilitando o processamento e diminuindo a temperatura de descarga, porém se torna novamente mais viscosa em regiões de menor cisalhamento, como quando esta sai do molde. Nesta região, a maior viscosidade dificulta o fluxo de material, gerando um maior impedimento à deformação prematura, por exemplo, em *parisons* em processamentos de extrusão sopra [10].

Na Tabela 4 estão apresentados os dados de viscosidade newtoniana (η_0) para todas as amostras, os quais foram coletados diretamente do visor do reômetro, bem como a razão calculada entre as viscosidades complexas em baixa e alta taxa de cisalhamento. Como pode ser observado, as amostras produzidas com o CA apresentam viscosidades newtonianas levemente mais elevadas que as amostras produzidas com o CB.

Tabela 4: Parâmetros reológicos das amostras de PEAD obtido por reometria rotacional.

PEAD	Viscosidade newtoniana (η_0)	Razão das viscosidades complexas
	(Pa.s)	(0,21rad/121rad)
PA1	84259	33
PA2	78920	32
PA3	84829	33
PB1	73680	29
PB2	69681	30

No que se diz respeito à razão das viscosidades complexas, esta dá uma ideia de dimensão da redução de viscosidade em altas taxas de cisalhamento. Quanto maior a razão, maior é a pseudoplasticidade do material. Essa maior queda de viscosidade das

resinas produzidas com o CA pode ser atribuída a diferenças moleculares entre os dois tipos de PEAD. Em geral, resinas com DMM mais ampla apresentam redução da viscosidade em função da taxa de cisalhamento mais acentuada do que resinas de menor DMM [75], sendo possível supor uma DMM mais ampla para os materiais produzidos com o CA.

Da mesma forma, resinas com maior presença de LCB apresentam maior resposta pseudoplástica a altas taxas de cisalhamento do que resinas lineares, pois as moléculas ramificadas apresentam perfil molecular mais compacto em altas taxas de cisalhamento [11, 76]. Desta forma, é possível supor também uma presença maior de LCB nas amostras produzidas com o CA do que naquelas produzidas com o CB. A presença de LCB e a polidispersão serão abordadas com mais detalhes no tópico de GPC.

No gráfico apresentado na Figura 16 se encontram as curvas de varredura de frequência das amostras, apresentando a relação entre viscosidade complexa e frequência angular. Conforme constatado nos valores numéricos anteriores, pode ser observado que todas as amostras apresentam comportamento pseudoplásticos, com as viscosidades diminuindo conforme são aumentadas as taxas de cisalhamento. É possível ainda observar que todas as amostras apresentam perfis de curva extremamente semelhantes.

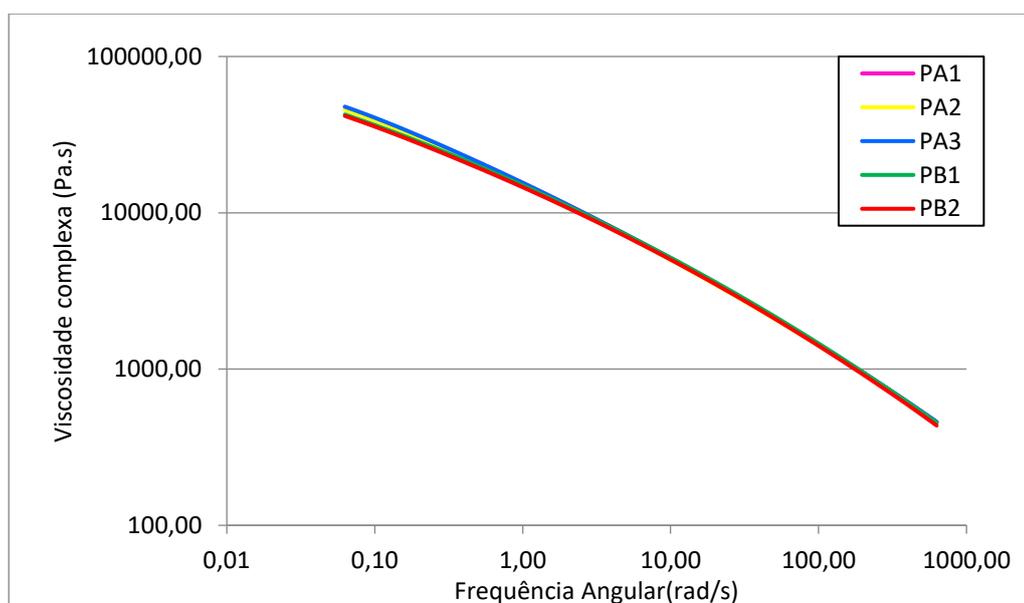


Figura 16: Varredura de frequência das amostras de PEAD, realizada a 190°C.

5.1.2 MASSA MOLAR MÉDIA E POLIDISPERSÃO (GPC)

Na Figura 17 estão apresentadas as curvas de polidispersão para as amostras PA2 e PB2, amostras com as propriedades físico-químicas e reológicas mais parecidas entre si, utilizadas como indicativos dos materiais produzidos com o CA e o CB, respectivamente.

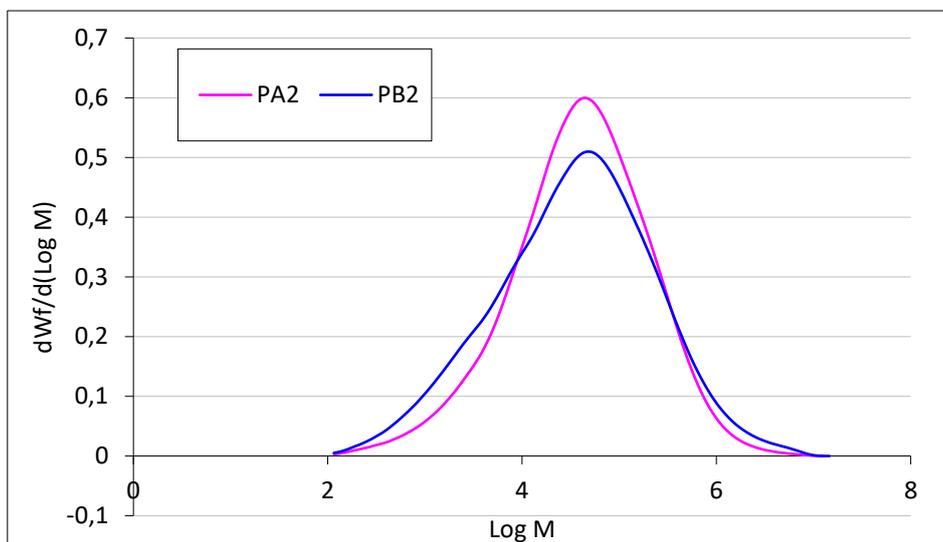


Figura 17: Distribuição de massa molar das amostras PA2 e PB2, obtidos pelo GPC.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de massa molar média numérica (M_n), ponderada (M_w) e Z (M_z), bem como a polidispersão de massas molares (M_w/M_n).

Tabela 5: Valores de massas molares médias e polidispersão obtidas para as amostras PA2 e PB2 através da análise de GPC.

PEAD	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
	(kg/mol)	(kg/mol)	(kg/mol)	(-)
PA2	8,6	129	964	15
PB2	5,8	169	1685	29

Como pode ser observado, diferente do suposto através da reometria, o material PA2 apresenta polidispersão mais estreita do que o material PB2. Isto pode ser constatado tanto pelo maior valor de M_w/M_n calculado para PB2 quanto pelos perfis das curvas da Figura 17, onde a curva apresentada por PB2 é mais larga que a apresentada por PA2. Quando os resultados de polidispersão obtidos pelas análises de reometria e GPC apresentam tendências contraditórias, já foi observada a tendência da presença de ramificações de cadeia longa (LCB) [51, 76]. Desta forma, os resultados

obtidos entre os dois materiais podem ser interpretados como uma tendência a maior presença de LCB nos materiais produzidos com o CA.

Para gerar emaranhamentos em um polímero e influenciar suas propriedades reológicas, uma ramificação deve apresentar um comprimento maior que o comprimento crítico de emaranhamento, que para o PE é de 140 carbonos [77, 78], sendo as ramificações que superam esta marca as chamadas de ramificações de cadeia longa. A presença de LCB afeta de maneira direta as propriedades viscoelásticas do polímero, aumentando a sua resistência do fundido e, conseqüentemente, sua resistência à cedência (*sag*) [79]. Além disso, a presença de LCB no PEAD pode gerar alterações importantes em propriedades chave para o mercado da extrusão sopro, como a redução do inchamento e da resistência ao tensofissuramento [76]. O inchamento das amostras, conforme analisado no Item 5.1, pouca diferença entre os materiais produzidos com o CA e o CB, não podendo ser verificado se houve ou não alguma influência da quantidade de LCB sobre a propriedade. Já a propriedade de ESCR será analisada em maior detalhe posteriormente.

5.1.3 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Na Figura 18 estão apresentados os resultados da análise de RMN das amostras. Foram analisados os teores dos comonômeros buteno, hexeno e também de comonômeros/ramificações com mais do que seis carbonos (C6+/LCB).

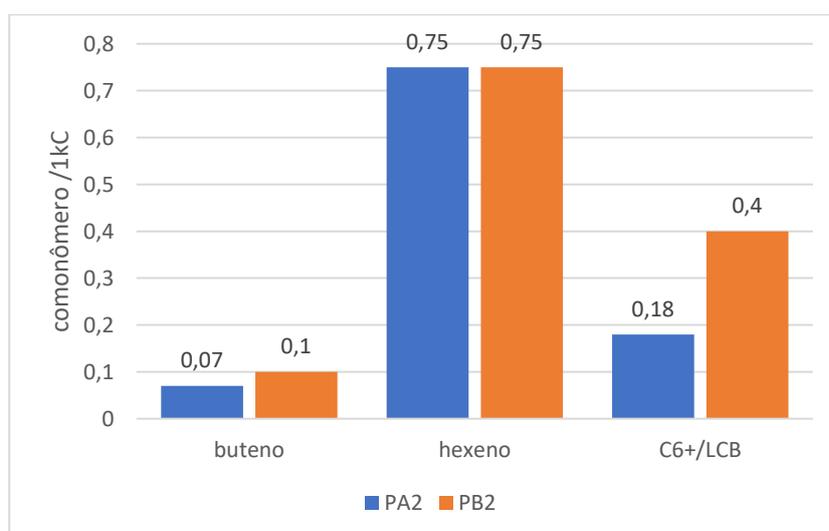


Figura 18: Quantificação de comonômeros buteno, hexeno e cadeias longas (LCB e C6+) obtidas pela análise de RMN das amostras PA2 e PB2.

Existem alguns desafios experimentais conhecidos para a determinação das ramificações em PEAD devido à concentração muito baixa de ramificações neste material. Enquanto o PEBD apresenta ramificações na ordem de 10 a 35 a cada 1000 carbonos da cadeia principal, o PEAD apresenta na ordem de 1 a 4, uma ordem de grandeza a menos [80, 81].

Conforme pode ser observado, os resultados para quantidade de comonômero buteno e hexeno apresentaram valores bastante próximos para as duas amostras. A adição de α -olefinas no PE tem como uma de suas funções a introdução de ramificações de cadeia curta (SCB) na cadeia polimérica. No caso específico, são adicionadas ramificações etil e butil pelos dois comonômeros, as quais não podem ser inseridas na fração cristalina do polímero, introduzindo-se então nas frações amorfas [81].

As SCB inseridas no polímero, favorecem então a formação de emaranhamentos de cadeias e facilitam a formação de moléculas de amarração. Porém, são também responsáveis por interromper a regularidade dos cristalitos, diminuindo a sua força e, conseqüentemente, reduzindo a cristalinidade do material [16].

Ao serem analisados os dados de cadeias com mais de 6 carbonos, dentro das quais se incluem as LCB, vemos que os polímeros com o CB apresentam um maior teor desta fração. No entanto, o método de análise por RMN apresenta baixa definição para moléculas acima de 6 carbonos, não podendo ser utilizado para diferenciar, por exemplo, comonômero octeno de LCB [82]. Desta forma, com base no comportamento discrepante entre a DMM do GPC e a razão das viscosidades complexas observados no item anterior, supõe-se que essa maior quantidade de cadeias longas apresentada por PB2 seja devido a comonômeros com mais de 6 carbonos, e não LCB.

5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

5.2.1 TRAÇÃO

Assim como na polidispersão, nos ensaios de propriedades mecânicas foram utilizadas apenas as amostras PA2 e BP2, que apresentam propriedades físico-químicas e reológicas mais semelhantes entre si, e por se entender que as amostras demonstram de forma representativa os comportamentos dos dois tipos de PEAD e por estas apresentarem as propriedades físico-químicas mais semelhantes dentre todas as

amostras. Na Figura 19 é apresentado o gráfico obtido para a amostra PA2, onde é possível ver que a amostra apresentou comportamento padrão na curva tensão-deformação para um PEAD.

É possível se analisar distintamente nas áreas indicadas: (a) região elástica do polímero, onde o aumento da deformação gera um aumento linear da tensão; (b) ponto de escoamento, tensão na qual o material passa a se comportar de maneira plástica e não mais elástica; (c) embrandecimento ou *strain softening*, quando ocorre uma queda acentuada da tensão; (d) crescimento do pescoço do corpo de prova, durante o qual a tensão se mantém quase constante com o aumento da deformação (*natural drawing*); (e) aumento linear da tensão devido ao endurecimento pela alta orientação das cadeias poliméricas do material (*strain hardening*); (f) ruptura da amostra ao se ultrapassar a tensão máxima suportada pela mesma [79, 83].

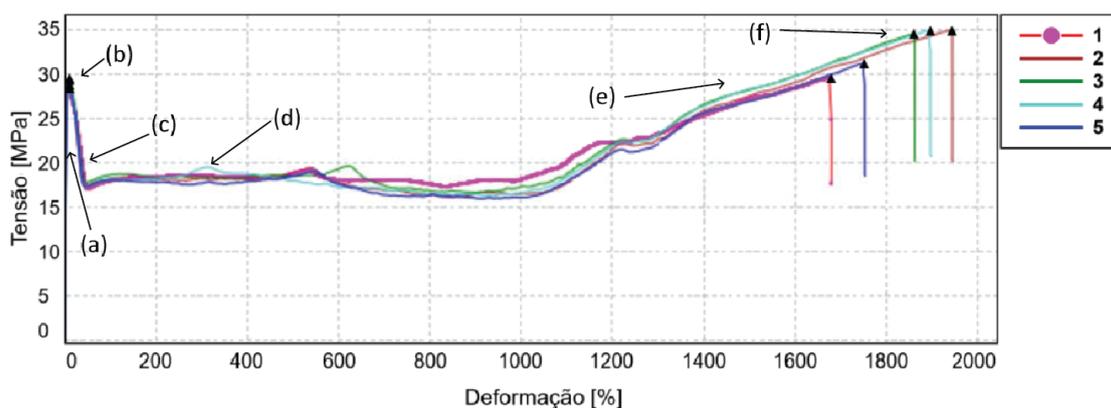


Figura 19: Curvas de tensão-deformação para os corpos de prova da amostra PA2.

Os resultados numéricos obtidos do ensaio de tração para os dois materiais estão apresentados na Tabela 6, junto dos desvios padrão de cada medida.

Tabela 6: Resultados numéricos obtidos para os materiais PA2 e PB2 a partir do ensaio de tração.

Propriedades	PEAD	
	PA2	PB2
Tensão no Escoamento (MPa)	29,1 ± 0,4	28,0 ± 0,1
Alongamento no Escoamento (%)	9,2 ± 0,2	10,0 ± 0,1
Tensão na Ruptura (MPa)	33,0 ± 2,6	39,0 ± 1,0

Alongamento na Ruptura (%)	1826 ± 108	2090 ± 50
-----------------------------------	------------	-----------

Considerando os valores obtidos e seus desvios, é possível perceber que ambos os materiais apresentam respostas mecânicas à tração muito semelhantes. Esta similaridade de respostas é verificada principalmente nas propriedades no escoamento, onde os materiais apresentaram diferenças ínfimas nas respostas. As propriedades dos materiais de PE no escoamento são exclusivamente relacionadas à densidade do material [47], de forma que esta resposta semelhante entre os materiais era já esperada, dada a similaridade entre suas densidades. Estas propriedades de baixa deformação, assim como o módulo de flexão – que será discutido em outro item – dependem de forma prioritária da cristalinidade, e da espessura das lamelas cristalinas de forma mais direta, de forma que o aumento da densidade resulta em seu aumento também [47, 84, 85, 86].

Da mesma forma, autores verificaram que essas propriedades de pequena deformação são relativamente independentes da massa molar ou da quantidade de ramificações de cadeia longa no material. Se a massa molar é alterada, mas a densidade é mantida, não há alteração na resposta do polímero [79]. Desta forma, pouco pode ser afirmado sobre a presença e a morfologia das ramificações dos materiais com base neste resultado. No entanto, é possível assumir que, assim como a densidade, o grau de cristalinidade dos materiais produzidos com o CA e o CB apresentam poucas diferenças.

Quanto às propriedades do polímero na ruptura, no entanto, existem divergências entre os autores quanto a quais parâmetros influenciam mais nestas propriedades. Parte dos autores atribui significância à massa molar e a densidade de LCB no polímero, porém independe da densidade/cristalinidade do mesmo [79]. Outra parte aponta que a densidade/cristalinidade apresenta sim importância para as propriedades de grande deformação, mas que esta é coadjuvante à importância da massa molar [35, 87, 88, 89].

É consenso entre ambas as partes a importância da massa molar sobre a tensão de ruptura do polímero, ou seja, é comum acordo que a mesma afeta a quantidade de tensão que um polímero é capaz de suportar além do seu ponto de escoamento. Acredita-se que o aumento da massa molar do polímero gera um aumento do número de moléculas de amarração interlamelares, desta forma permitindo que o polímero suporte tensões mais elevadas e tenha menor deformação. Além disso, foi constatado

a distribuição de SCB em cadeias de massa molar mais elevada aumenta a probabilidade de ocorrência de moléculas de amarração, gerando um aumento na tensão em que o material é capaz de suportar antes de falhar [47, 90, 91]. Desta forma, é possível inferir que as amostras formuladas com o CB, que apresentaram maiores médias nos valores de tensão e alongamento na ruptura, apresentam maior densidade de SCB em cadeias mais longas quando comparadas com as amostras produzidas com CA.

5.2.2 RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO

O tensofissuramento por estresse ambiental (ESC) é um mecanismo de falha conhecido, o qual leva à fratura frágil do material polimérico. Este tipo de falha ocorre em materiais submetidos a tensões abaixo de sua tensão de escoamento por períodos longos de tempo e em contato com um meio ativo [65]. Neste tipo de falha, o meio ativo é composto por um agente tensoativo, que age em princípios de trincas ou entalhes de forma a inchar e plastificar o material no entorno deste ponto de iniciação. Ocorre assim um aumento da mobilidade molecular no interior do material, de forma a facilitar o desemaranhamento parcial das cadeias poliméricas [92]. Ocorre assim a facilitação da propagação da trinca abaixo da tensão de falha usual do polímero, e em tempos menores do que o previsto para o tempo de vida do material [93].

Todos os materiais foram submetidos aos ensaios em condição mais agressiva (10% Igepal) e menos agressiva (100% Igepal), e os materiais PA2 e PB2 foram selecionados para serem inspecionados visualmente durante o ensaio na condição mais severa. Os resultados do ensaio de tiras dobradas estão apresentados na Figura 20.

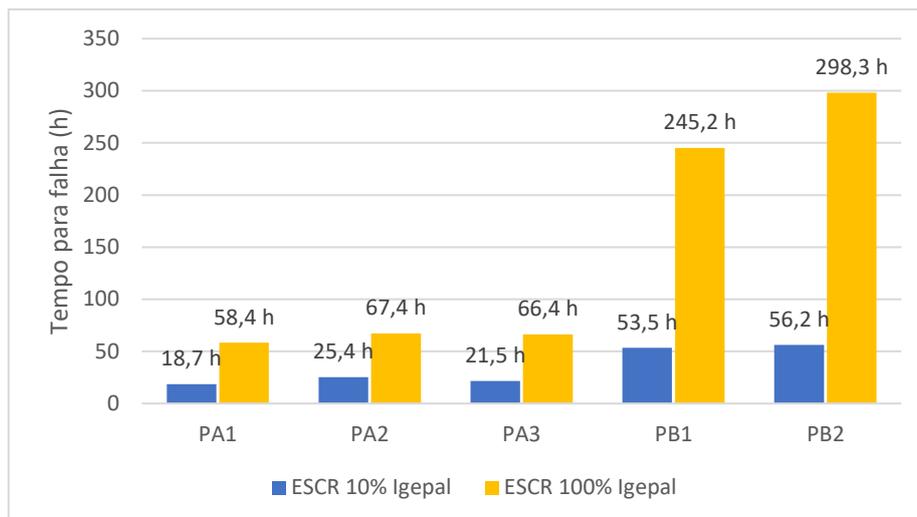


Figura 20: Resultados para as análises de ESCR dos materiais nas condições menos e mais agressivas.

Os materiais do tipo PA apresentaram resistência média de $21,9 \pm 2,4$ horas e $64,1 \pm 3,8$ horas para as condições 10% igeal de 100% igeal respectivamente. Enquanto isso, os materiais PB apresentaram valores médios de $54,8 \pm 1,4$ horas e $271,8 \pm 26,6$ horas para as condições 10% igeal de 100% igeal respectivamente. As amostras do tipo PB alcançaram uma média que é mais do que o dobro da média dos materiais PA na condição menos agressiva, e mais do que três vezes maior na condição de maior agressividade.

Conforme comentado, as amostras dos materiais PA2 e PB2 foram selecionadas para acompanhamento visual na condição mais agressiva, e, para tanto, uma segunda amostra destes materiais foi preparada para que as demais amostras não fossem removidas do banho com tanta frequência, dado que a temperatura gera variação nos resultados de tempo de falha [93]. No entanto, as amostras preparadas para a inspeção visual apresentaram valores de resistência menores do que as amostras originais. A amostra PA2 apresentou resistência de 11,5 horas, baixando a média dos materiais PA para $19,3 \pm 4,2$ horas. Já o material PB2 apresentou resistência de 25,6 horas, trazendo a média dos materiais PB para $45,1 \pm 13,0$ horas.

Acredita-se que estas diferenças sejam devido à variação de espessura das amostras, dado que a placa prensada para a realização do acompanhamento visual foi obtida com menos material do que as placas originais devido à escassez da amostra no momento. A espessura das placas obtidas ainda estava dentro da norma utilizada, porém autores verificaram que o intervalo utilizado pela norma pode ainda gerar

diferenças grandes de resultados de crescimento acelerado de trincas entre as amostras, e que um intervalo de espessuras mais altas seria mais indicado [94].

A Figura 21 traz as imagens das amostras de PA2 e PB2 depois de 24h de ensaio. Como pode ser observado, após 24h as amostras do tipo PA já apresentavam sinais acentuados de falha, apresentando trincas com espessuras que se equiparavam ou ultrapassavam a do entalhe original. Trincas estas que já muito maiores do que o necessário para considerar a falha do material.

As amostras do material tipo PB, por sua vez, ainda não apresentavam sinal de falha com 24h de análise. Neste ponto, a análise para as amostras do tipo PA já havia sido concluída, mas as amostras deste material foram mantidas no banho para que pudesse ser feita uma comparação mais fácil entre os dois materiais na resistência ao tensofissuramento.

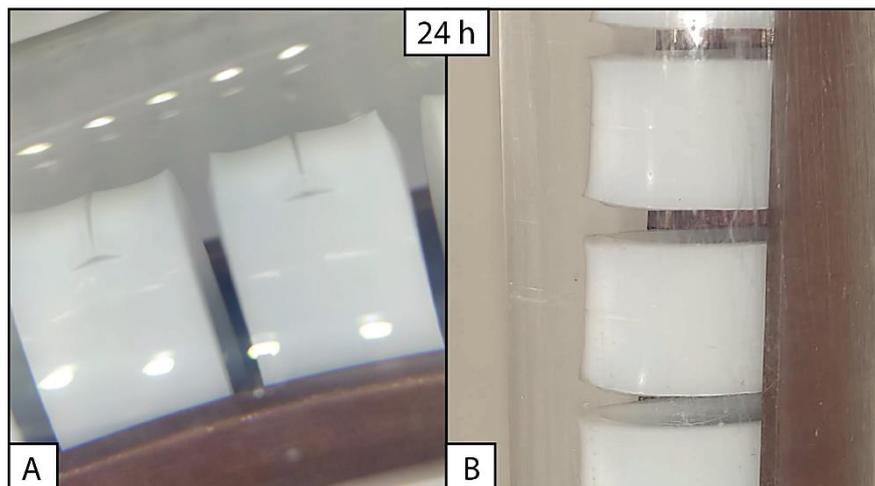


Figura 21: Amostras de (A) PA2 e (B) PB2 após 24 h no ensaio de ESCR por tiras dobradas.

É importante observar que as trincas, em sua maioria, se iniciam nas extremidades do entalhe, mas se propagam de forma transversal à trinca. Este processo se deve ao papel de concentrador de tensões exercido pelo mesmo, mas a propagação transversal no corpo de prova ocorre devido ao sentido em que a tensão está sendo imposta sobre o material pela sua deformação [11].

Na Figura 22 são apresentados os aspectos das amostras após 48h. As amostras PA neste ponto já apresentavam aspecto crítico de falha, algumas amostras estando próximas de romper por completo. Pode ser observado que a amostra apresenta uma trinca com aspecto de falha frágil em sua região mais central, mas que apresenta claras

regiões de alta deformação em suas extremidades. Este aspecto demonstra que, com o tempo, ocorre a transferência da tensão para uma área menor, de forma que esta ultrapassa o limite de escoamento, e a amostra deforma plasticamente [67].

As amostras PB, por outro lado, apesar de terem falhado por completo, ainda apresentavam falhas bastante sutis neste estágio. Na Figura 22.b há uma seta vermelha que indica uma das fraturas observadas no material. Esta também se encontra já maior do que o necessário para que seja decretada a falha do material, mas foi incluída por ser mais fácil de ser visualizada.

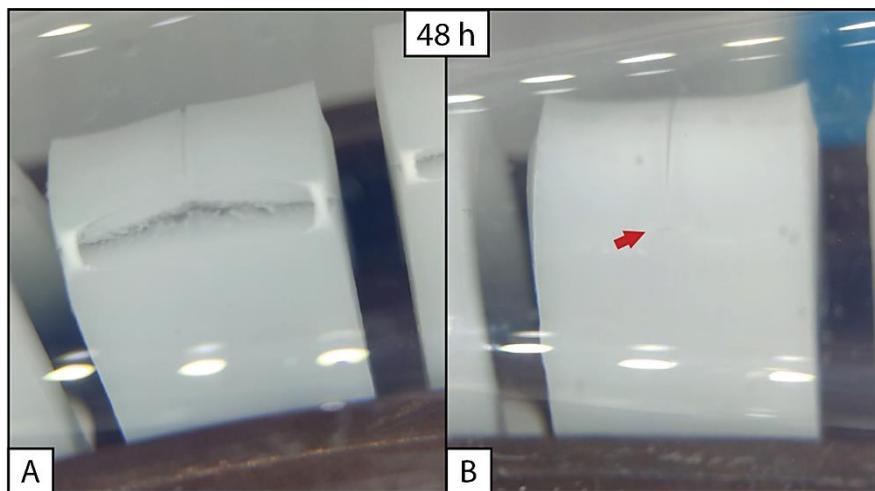


Figura 22: Amostras de (A) PA2 e (B) PB2 após 48 h no ensaio de ESCR por tiras dobradas.

Na Figura 23 são apresentadas as fotos das amostras após 72 horas, já retiradas da solução ativa, para encerrar a propagação acelerada da trinca.

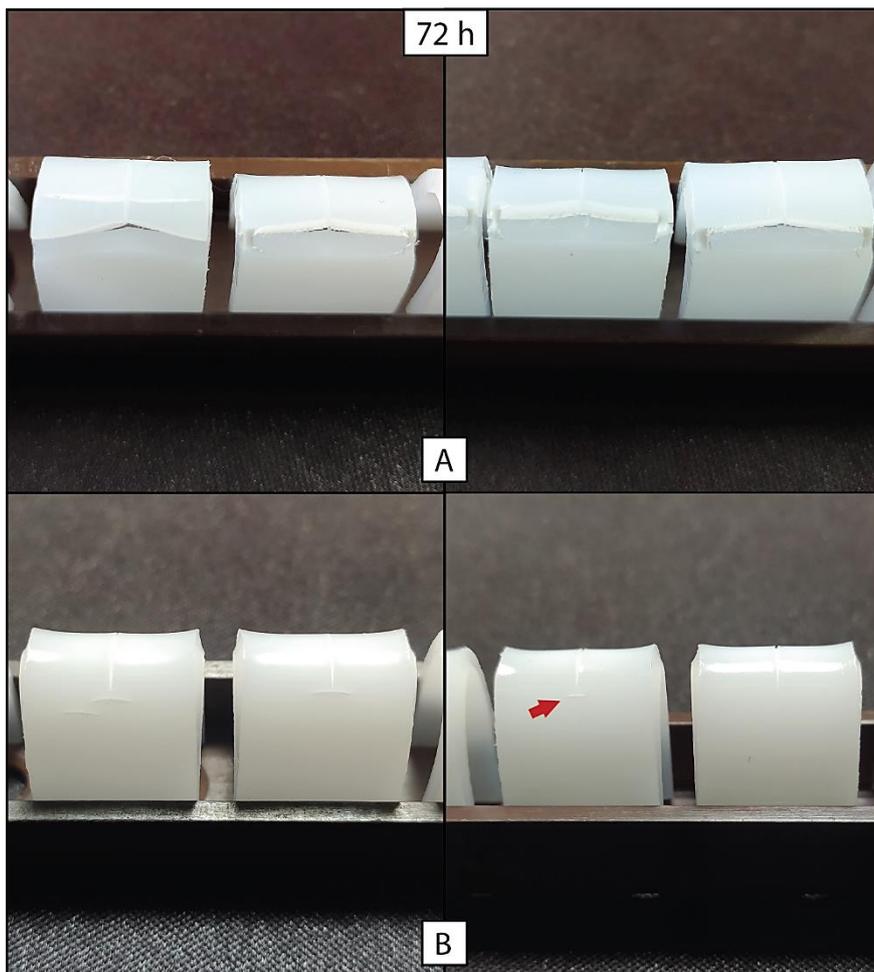


Figura 23: Amostras de (A) PA2 e (B) PB2 após 72 h no ensaio de ESCR por tiras dobradas, já fora da solução ativa e secas.

Todas as amostras do tipo PA2 apresentavam falhas que se estendiam de um pela totalidade da largura do corpo de prova, sendo possível enxergar através das trincas na maioria dos materiais. Já os materiais do tipo PB2 apresentavam trincas com tamanhos menores, mas com bastante variação entre as peças, algumas ainda mostrando trincas ínfimas e dificilmente visíveis a olho nu.

Com base nos resultados da análise para as amostras e no acompanhamento visual das amostras, é possível perceber que, apesar de apresentarem propriedades físicas e reológicas bastante similares, o comportamento dos materiais em condições de tensofissuramento é bastante diferente.

A resistência de um polímero ao tensofissuramento sofre influência de fatores externos, como o meio e a temperatura, mas é intrinsecamente regido pela microestrutura do material. A massa molar do material, a quantidade e distribuição de

suas ramificações de cadeias curtas e o nível de emaranhamento do material desempenham papel vital para esta propriedade [47, 95, 96].

Segundo autores, o alargamento da distribuição molecular de um PEAD pode gerar a diminuição do ESCR, devido ao aumento da quantidade de cadeias de baixa massa. Em polímeros altamente cristalinos, como o PEAD, quantidades relativamente pequenas de cadeias de baixa MM podem ser disputadas pelos cristalitos vizinhos ao final da cristalização. Esta competição gera o aparecimento de tensões residuais no interior do material, e quando estas alcançam valores iguais à força coesiva do material não cristalizado, há a formação de microtrincas, que atuam como concentradores de tensão e centros de adsorção para agentes ativos, facilitando a falha por ESC [91].

No entanto, podemos observar que mesmo apresentando a DMM mais larga, os produto PB apresentaram os maiores resultados, de forma que o efeito deste fator sobre a propriedade deva ser menor do que outro fator que aumente o ESCR. Um destes possíveis fatores é o teor de comonômero.

Conforme discutido sobre os resultados da análise de RMN na seção 5.1.3, as amostras produzidas com o CB apresentam uma maior concentração de comonômeros do tipo α -olefinas – uma parte destes sendo composto por cadeias de mais de 6 carbonos (C6+) – do que os materiais produzidos com o CA. Sabe-se que o aumento do teor de comonômeros gera um aumento do número de ramificações (SCB) por unidade de volume do polímero [83], e que a presença destas SCB gera uma melhora na resistência de ESCR do polímero ao formar ligações interlamelares, que dificultam o processo de desemaranhamento [16].

E não apenas a presença destas moléculas é importante, mas também a forma como as mesmas se distribuem nas cadeias poliméricas. A incorporação das SCB em moléculas poliméricas mais longas provou-se extremamente eficaz para o aumento do ESCR [33, 43, 97]. E um dos fatores determinantes para a forma como estas SCB serão distribuídas no polímero é o tipo de catalisador utilizado [16, 53]. Com base nos resultados de ESCR obtidos, é possível supor que o catalisador CB, apesar de ser um catalisador similar ao CA, produz um material com as SCB distribuídas principalmente nas cadeias de alta massa molecular, mesmo que o produto apresente uma DMM mais larga.

5.2.3 DUREZA, MÓDULO DE FLEXÃO E RESISTÊNCIA AO IMPACTO NA TRAÇÃO

Na Tabela 7 estão apresentados os resultados do módulo de flexão e análise de dureza do tipo Shore D realizados nas amostras PA2 e PB2.

Tabela 7: Resultados de Módulo de flexão e dureza das amostras.

Propriedades	PEAD	
	PA2	PB2
Módulo de Flexão Secante 1% (MPa)	1270 ± 11	1252 ± 35
Dureza Shore D	67 ± 1	65 ± 1

Diferentemente do observado com o tensofissuramento, as amostras produzidas com o CA e aquelas produzidas com o CB apresentaram resultados semelhantes em ambas as análises.

Assim como na análise de tração, as propriedades de módulo de flexão e dureza são regidas principalmente pela cristalinidade do polímero, tornando-as diretamente relacionadas também com a densidade do mesmo, conforme já analisado por outros autores [79, 91]. Em outros estudos, foi encontrada ainda a relação entre o módulo e a incorporação do comonômero, que demonstra que a adição de comonômeros do tipo α -olefinas gera a redução do módulo, independente do sistema catalítico utilizado [98].

Com base nisso, é possível reafirmar aquilo que foi discutido na análise de RMN dos materiais. Os valores de módulo secante 1% e dureza Shore D levemente mais baixos obtido para PB2 estão de acordo com a suposição de que o teor de cadeias C6+ neste material é devido à incorporação de comonômeros com mais de 6 carbonos, e não à maior presença de LCB no mesmo em comparação a PA2, dada a correlação das propriedades com a cristalinidade, e desta com o teor de comonômero.

Na Figura 24 são apresentados os resultados de impacto na tração para os PEADs analisados. Diferentemente das demais propriedades mecânicas, esta análise foi realizada para todas as amostras para que melhor se entendesse o comportamento do material para esta propriedade.

De forma geral, as amostras do tipo PA apresentaram uma maior resistência ao impacto na tração que as amostras do tipo PB. Na literatura são encontrados relatos de que o aumento da massa molar de um polímero leva ao aumento da tenacidade (neste

caso medida pela dureza) do material ao aumentar a presença de fibrilas dissipadoras de energia [99].

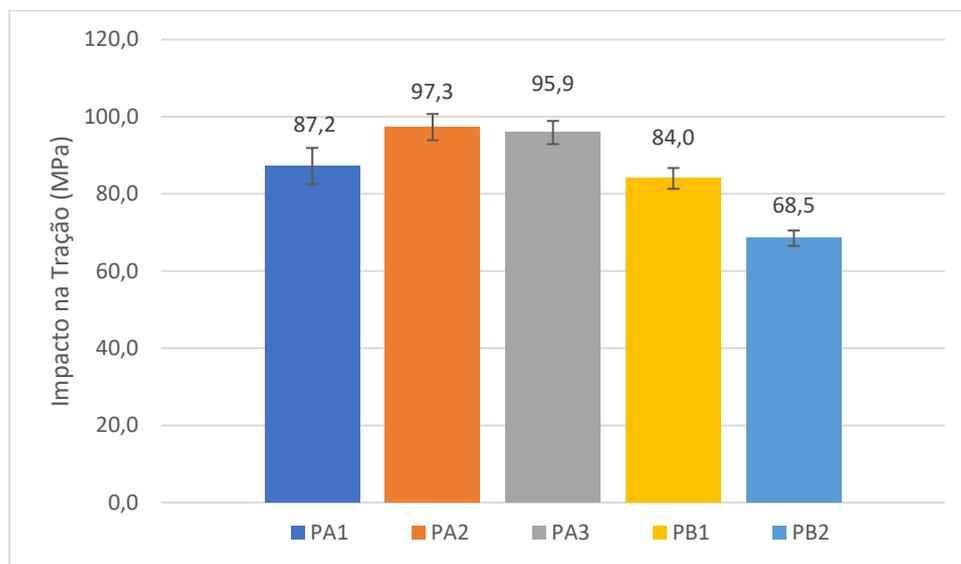


Figura 24: Resultados da análise de impacto na tração para os materiais produzidos com CA e CB.

À primeira vista, este resultado é contrário com o que foi comentado em seções anteriores, pois os materiais produzidos com o CB foram creditados como tendo maior presença de SCB em suas cadeias longas, de forma que era esperado que estes apresentassem maior resistência ao impacto. No entanto, é necessário lembrar que os materiais produzidos com o CA apresentaram DMM mais estreita. Existem na literatura estudos que demonstram a produção de materiais com maior tenacidade ao se obter uma DMM mais estreita [100].

5.2.4 PROPRIEDADES TERMOMECÂNICAS

A Tabela abaixo estão dispostos os dados das análises de temperatura de amolecimento Vicat e temperatura de deflexão térmica (HDT) das amostras PA2 e PB2.

Tabela 8: Resultados das análises de propriedades termomecânicas dos materiais.

Propriedade	PEAD	
	PA2	PB2
Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	126,6 ± 0,3	126,1 ± 1,0
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) (°C)	69,9 ± 0,5	69,0 ± 1,0

Estas análises são importantes para determinar a variação da rigidez do material com a variação da temperatura, indicando a performance do material nestas temperaturas [101]. As amostras apresentaram resultados bastante similares, ambas apresentando HDT entre 69 e 70 °C e temperatura de amolecimento Vicat entre 126 e 127 °C. Dado que essas propriedades são intrinsecamente ligadas à fração cristalina do material, especialmente ao módulo do material [11], esta similaridade dos resultados já era esperada, visto que os resultados obtidos para o módulo foram também bastante similares.

Conforme discutido anteriormente, as amostras apresentaram densidades bastante próximas, fazendo com que as propriedades que se relacionem com esta ou com a cristalinidade do material sejam exibam a mesma tendência a resultados similares [79, 91]. Estes resultados indicam que a mudança de catalisadores gerou mudanças na forma como as ramificações se distribuem pelo material, mas não geraram grandes alterações na cristalinidade e na organização dos cristalitos dentro do polímero, dado que a densidade se manteve próxima entre todas as amostras [75].

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da utilização de diferentes catalisadores durante o processo de polimerização nas propriedades de resistência ao tensofissuramento e demais propriedades do polietileno de alta densidade. Para tanto, foram obtidos cinco materiais utilizando dois catalisadores diferentes (CA e CB), sendo 3 amostras produzidas com CA e 2 produzidas com CB.

A densidade de todas as amostras se manteve no intervalo entre 0,953 e 0,955 g/cm³, e apresentaram também faixas de IF e inchamento muito próximas. Estes resultados indicam que os catalisadores geraram materiais com cristalinidades semelhantes.

Da análise de DSR das amostras foi possível perceber que ambos os materiais apresentam resposta pseudoplástica, o material PA apresentando uma resposta levemente mais pseudoplástica que PB. Deste resultado, foi proposto que PA teria uma DMM mais larga que PB, porém, ao ser realizada a análise por GPC, foi possível perceber o oposto: a DMM de PA é mais estreita. Desta forma, é possível assumir uma maior presença de ramificações de cadeia longa (LCB) nos materiais produzidos com o CA, o que explica sua maior pseudoplasticidade.

Da análise de RMN foi possível perceber que os dois materiais apresentam teores semelhantes de comonômeros do tipo buteno e hexeno, porém o material PB apresenta uma maior concentração de cadeias com mais de 6 carbonos (C6+). Ao cruzarmos este resultado com o obtido pelas análises de GPC e DSR, pode ser afirmado que estas cadeias C6+ dizem respeito não a LCB, mas sim a comonômeros com cadeias maiores que o hexeno (como o octeno), originadas pela oligomerização do eteno no reator.

Desta forma, as propriedades mecânicas intrinsecamente ligadas à cristalinidade e, conseqüentemente, à densidade do material – como as propriedades de tração, módulo de flexão, dureza, e termomecânicas – apresentaram resultados semelhantes.

Apenas duas propriedades dos materiais apresentaram certa divergência: a resistência ao impacto na tração e ao tensofissuramento (ESCR). A análise de resistência ao impacto demonstrou que os materiais PA apresentam resistência relativamente maior que a obtida para os materiais PB. Esta diferença é considerada um resultado da DMM mais estreita apresentada pelos materiais PA.

Os resultados de ESCR, por sua vez, demonstram que existe uma grande diferença nas resistências dos dois materiais ao tensofissuramento. Nesta análise, os materiais PB apresentaram uma resistência duas vezes maior nas condições mais agravadas de teste e mais do que quatro vezes maior em condições mais brandas. Esta grande diferença foi analisada em alinhamento com os demais resultados, pois a resistência de um polímero ao tensofissuramento sofre influência de fatores externos, como o meio e a temperatura, mas é intrinsecamente regido pela microestrutura do material.

A massa molar do material, a quantidade e distribuição de suas ramificações de cadeias curtas (SCB) e o nível de emaranhamento do material desempenham papel vital para esta propriedade.

Com base nisso, foi observado que o maior desempenho em ESCR dos materiais do tipo PB, apesar de sua DMM mais larga, é consequência de três fatores principais:

- i. Os materiais PB apresentam maior presença de comonômero nestes materiais, que introduz um maior número de SCB em sua estrutura, aumentando sua resistência ao ESC;
- ii. Os dois catalisadores apresentam formas diferentes de organizar as SCB na estrutura do material, sendo que o catalisador CB gera maior presença de SCB nas cadeias poliméricas de maior MM, o que gera um aumento do ESC;
- iii. Os materiais PA apresentam maior quantidade de LCB, o que tende a torna baixa a sua resistência ao tensofissuramento.

Assim, é possível concluir que o catalisador exerce grande influência sobre a microestrutura e, desta forma, sobre as propriedades finais do material. Mesmo materiais produzidos de forma semelhante, com catalisadores do mesmo tipo, mas de fontes diferentes, podem apresentar diferenças chave em suas propriedades, de forma a ditar a viabilidade de sua utilização em determinadas aplicações.

7 REFERÊNCIAS

- [1] D. Feldman, "Polymer History," *Designed Monomers and Polymers*, vol. 11, pp. 1 -15, 2008.
- [2] J. Baker, "Return to the basics?," 2017. [Online]. Available: <https://digital2.olivesoftware.com/olive/odn/icissp/?olv-cache-ver=20210615064613#href=ICISSP/2017/11/20>. [Acesso em 10 Junho 2022].
- [3] D. J. Lohse, "Polyolefins," em *Applied Polymer Science: 21st Century*, C. D. Craver e C. E. Carraher, Eds., Pergamon, 2000, pp. 73-91.
- [4] D. Jubinville, E. Esmizadeh, S. Saikrishnan, C. Tzoganakis e T. Mekonnen, "A comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. 25, 2020.
- [5] Precedence Research, "Polyolefin Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, Regional Outlook, and Forecast 2021 - 2030," 2020.
- [6] Bloomberg, "Polyolefins Market size worth \$ 348.60 Billion, Globally, by 2028 at 12.76% CAGR: Verified Market Research®," [Online]. Available: <https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-02-02/polyolefins-market-size-worth-348-60-billion-globally-by-2028-at-12-76-cagr-verified-market-research>. [Acesso em 14 Maio 2022].
- [7] C. Vasile e M. Pascu, *Practical Guide to Polyethylene*, Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.
- [8] Plastique Europe, "Plastics - the Facts 2021," 2021. [Online]. Available: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>. [Acesso em 14 Maio 2022].
- [9] IHS Markit, "Polyethylene Resins, High-Density (HDPE) 2020," 2020.
- [10] M. A. Spalding e A. M. Chatterjee, *Handbook of Industrial Polyethylene and Technolog: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets.*, Hoboken,: John Wiley & Sons, Inc, 2017.
- [11] A. J. Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*, New York: Marcel Dekker, Inc, 2000.
- [12] D. B. Malpass, *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes.*, Salem, Massachusetts: Scrivener Publishing LLC. & John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [13] J. A. Brydson, *Plastics Materials*, 7th ed., Woburn, Massachusetts: Butterworth-Heinemann, 1999.

- [14] Z. Bartczak, "Deformation of semicrystalline polymers – the contribution of crystalline and amorphous phases," *Polimery*, vol. 62, pp. 787 - 798, 2017.
- [15] H. M. Baker e R. A. Bubeck, "The influence of branch length on the deformation and microstructure of polyethylene," *Polymer*, vol. 23, nº 11, pp. 1680 - 1684, 1982.
- [16] J. J. Cheng, M. A. Polak e A. Penlidis, "Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene," *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 26, pp. 582 - 593, 2011.
- [17] R. Seguela, "Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements.," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 43, pp. 1729 - 1748, 2005.
- [18] H. R. Brown, "A theory of the environmental stress cracking of polyethylene," *Polymer*, vol. 19, pp. 1186 - 1188, 1978.
- [19] N. Brown e I. Ward, "The influence of morphology and molecular weight on ductile-brittle transitions in linear polyethylene.," *Journal Of Materials Science*, vol. 18, pp. 1405 - 1420, 1983.
- [20] A. Lustiger e R. L. Markham, "Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions," *Polymer*, vol. 24, pp. 1647 - 1954, 1983.
- [21] R. A. García, A. Carrero, M. Aroca, M. Prieto e C. Domínguez, "Slow Crack Growth Resistance in Resin Blends of Chromium and Metallocene Catalyzed Ethylene-Hexene Copolymers for Pipe Applications," *Polymer Engineering and Science*, vol. 42, pp. 925 - 933, 2008.
- [22] "Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. I. Microstructure and crystallisation kinetics.," *Polymer*, vol. 42, pp. 8425 - 8434, 2001.
- [23] S. Humber, O. Lame e G. Vigier, "Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity?," *Polymer*, vol. 50, pp. 3755 - 3761, 2009.
- [24] J. S. Fodor, P. J. DesLauriers, M. J. Lamborn e S. U. Hamim, "Further investigation of the relationship between polymer structure and HDPE post yield properties," *Polymer*, vol. 180, 2019.
- [25] Z. Bartczak, "Effect of Chain Entanglements on Plastic Deformation Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 48, pp. 276 - 285, 2010.
- [26] B. Xiong, O. Lame, J.-M. Chenal, C. Rochas, R. Seguela e G. Vigier, "Amorphous Phase Modulus and Micro-Macro Scale Relationship in Polyethylene via in Situ SAXS and WAXS," *Macromolecules*, vol. 48, pp. 2149 - 2160, 2015.

- [27] B. J. Lee, A. S. Argon, D. M. Parks, S. Ahzi e Z. Bartczak, "Simulation of large strain plastic deformation and texture evolution in high density polyethylene," *Polymer*, vol. 34, nº 17, pp. 3555 - 3575, 1993.
- [28] B. J. Lee, D. M. Parks e S. Ahzi, "Micromechanical modeling of large plastic deformation and texture evolution in semi-crystalline polymers," vol. 41, nº 10, pp. 1651 - 1687, 1993.
- [29] J. T. Yeh e J. Runt, "Fatigue crack propagation in high-density polyethylene," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 29, nº 3, pp. 371 - 388, 1991.
- [30] "Crystallite Size in Highly Drawn Polyethylene," *Journal of Polymer Science: Part A-2*, vol. 9, pp. 1243 - 1254, 1971.
- [31] A. Peterlin, "Morphology and fracture of drawn crystalline polymers," *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, vol. 8, nº 1-2, pp. 83 - 100, 1973.
- [32] K.-H. Nitta e M. Takayanagi, "Role of tie molecules in the yielding deformation of isotactic polypropylene.," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 37, nº 4, pp. 357 - 368, 1999.
- [33] J. J. Cheng, M. A. Polak e A. Penlidis, "A Tensile Strain Hardening Test Indicator of Environmental Stress Cracking Resistance," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 45, nº 8, pp. 599 - 611, 2008.
- [34] X. Lu, N. Ishikawa e N. Brown, "The Critical Molecular Weight for Resisting Slow Crack Growth in a Polyethylene," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 34, pp. 1809 - 1813, 1996.
- [35] K. Jordens, G. L. Wilkes, J. Janzen, D. C. Rohlifing e M. B. Welch, "The influence of molecular weight and thermal history on the thermal, rheological, and mechanical properties of metallocene-catalyzed linear polyethylenes.," *Polymer*, nº 41, pp. 7175 - 7192, 2000.
- [36] R. A. Bubeck e H. M. Baker, "The influence of branch length on the deformation and microstructure of deformation and microstructure of," *Polymer*, vol. 23, pp. 1680 - 1684, 1982.
- [37] X. Lu, R. Qian, A. R. McGhie e N. Brown, "The effect of annealing on slow crack growth in an ethylene-hexene copolymer," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 30, nº 8, pp. 899 - 906, 1992.
- [38] Y.-L. Huang e N. Brown, "The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers.," *Journal of materials science*, vol. 23, nº 10, pp. 3648 - 3655, 1988.
- [39] J. B. P. Soares, R. F. Aboot e J. D. KIM, "Environmental stress cracking resistance of polyethylene: The use of CRYSTAF and SEC to establish structure-property relationship.," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 38, nº 10, pp. 1267 - 1275, 2000.

- [40] F. J. Baltá-Calleja e R. Hosemann, "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*, vol. 18, pp. 1159 - 1165, 1980.
- [41] D. L. Vanderhart e E. Perez, "A carbon-13 NMR method for determining the partitioning of end groups and side branches between the crystalline and noncrystalline regions in polyethylene.," *Macromolecules*, vol. 19, nº 7, pp. 1902 - 1909, 1986.
- [42] L. Kurelec, M. Teeuwen, H. Schoffeleers e R. Deblieck, "Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene.," *Polymer*, vol. 46, nº 17, pp. 6369 - 6379, 2005.
- [43] A. Lustiger e N. Ishikawa, "An analytical technique for measuring relative tie-molecule concentration in polyethylene.," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 29, nº 9, pp. 1047 - 1055, 1991.
- [44] Y.-L. Huang e N. Brown, "The dependence of butyl branch density on slow crack growth in polyethylene: kinetics.," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 28, nº 11, pp. 2007 - 2021, 1990.
- [45] Y.-L. Huang e N. Brown, "Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: morphology and theory.," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 1, pp. 129 - 137, 1991.
- [46] Z. Zhou e N. Brown, "Slow crack growth of blends of high density and linear low density polyethylenes as influenced by morphology.," *Polymer*, vol. 41, nº 17, pp. 3619 - 3623, 1994.
- [47] R. K. Krishnaswamy, Q. Yang, L. Fernandez-Ballester e J. A. Kornfield, "Effect of the Distribution of Short-Chain Branches on Crystallization Kinetics and Mechanical Properties of High-Density Polyethylene," *Macromolecules*, vol. 41, nº 5, pp. 1693 - 1704, 2008.
- [48] H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger e G. Menges, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, vol. 1, New York: John Wiley and Sons, 1985.
- [49] J. J. Strebel e M. Benson, "The Effect of Processing Variables on the Environmental Stress Crack Resistance of Blow-Molded Polyethylene Bottles," *Polymer Engineering & Science*, vol. 36, nº 9, pp. 1266 - 1271, 1996.
- [50] A. Lustiger, R. L. Markham e M. M. Epstein, "Environmental stress crack growth in medium density polyethylene pipe," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 26, nº 3, pp. 1049 - 1056, 1981.
- [51] M. P. McDaniel, "A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization," em *Advances in Catalysis*, vol 53, 2010, pp. 123 - 606.

- [52] G. Busca, "Polymerization Catalysts and Heterogenized Homogeneous Catalysts," em *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour*, Oxford, Elsevier B.V., 2014, pp. 421 - 428.
- [53] M. D. Jensen, "Catalysis in high density polyethylene (HDPE) manufacturing," *Applied Catalysis A: General*, vol. 542, pp. 389 - 390, 2017.
- [54] K. Tonosaki, T. Taniike e M. Terano, "Origin of broad molecular weight distribution of polyethylene produced by Phillips-type silica-supported chromium catalyst," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 340, pp. 33 - 38, 2011.
- [55] A. A. Antonov e K. P. Bryliakov, "Post-metallocene catalysts for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene: Recent advances," *European Polymer Journal*, vol. 142, p. 110162, 2021.
- [56] M. Qasim, M. S. Bashir, S. Iqbal e Q. Mahmood, "Recent advancements in α -diimine-nickel and -palladium catalysts for ethylene polymerization," *European Polymer Journal*, vol. 160, p. 110783, 2021.
- [57] R. A. Collins, A. F. Russel e P. Mountford, "Group 4 metal complexes for homogeneous olefin polymerisation: a short tutorial review," *Applied Petrochemical Research*, vol. 5, pp. 153 - 171, 2014.
- [58] M. Chanda, *Plastics Technology Handbook*, 5 ed., Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis, 2018.
- [59] Ceresana Market Research, "Polyethylene - HDPE Market Report 2018," 2019.
- [60] S. E. M. Selke e J. D. Culter, *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*, 3 ed., Cincinnati, Ohio: Hanser Publications, 2016.
- [61] A. Riley, "Plastics manufacturing processes for packaging materials," em *Packaging Technology*, Woodhead Publishing Ltd., 2012, pp. 310 - 360.
- [62] S. E. M. Selke e R. J. Hernandez, "Packaging: Polymers for Containers," em *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Inc., 2016, pp. 6646 - 6652.
- [63] M. T. MacLean-Blevins, "3 - Process selection— which plastics process to use?," em *Designing Successful Products with Plastics: Fundamentals of Plastic Part Design*, Kidlington, Oxford: William Andrew, 2018, pp. 51 - 77.
- [64] Y. Quin, V. Litvinov, W. Chassé, J. Sun e Y. Men, "Environmental stress cracking of polyethylene pipe: Changes in physical structures leading to failure," *Polymer*, vol. 252, 2022.
- [65] D. C. Wright, *Environmental Stress Cracking of Plastics*, Shrewsbury, Shropshire: iSmithers Rapra Publishing, 1996.

- [66] V. .. Altstädt, "The Influence of Molecular Variables on Fatigue Resistance in Stress Cracking Environments," *Advanced Polymer Science*, vol. 188, pp. 105 - 152, 2005.
- [67] W. Grellmann e S. Seidler, *Polymer Testing*, 2 ed., Munich: Hanser Publishers, 2013.
- [68] J. Cazenave, R. Seguela, B. Sixou e Y. Germain, "Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance," *Polymer*, vol. 47, pp. 3904 - 3914, 2006.
- [69] A. Lustiger, "Understanding environmental stress cracking in polyethylene," *Medical plastics: degradation resistance & failure analysis*, pp. 65 - 71, 1998.
- [70] A. L. Ward, X. Lu, Y. Huang e N. Brown, "The mechanism of slow crack growth in polyethylene by an environmental stress cracking agent," *Polymer*, vol. 32, nº 12, pp. 2172 - 2178, 1991.
- [71] *Plastics - Determination of tensile-impact strength - ISO 8256:2004*, 2004.
- [72] M. Fontanille, *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization*, A. Guyot, Ed., Springer Science & Business Media, 2012.
- [73] *ASTM D 1238: Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*, 2013.
- [74] G. Strobl, *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*, 3 ed., Springer, 2007.
- [75] C. Mainka, "Influência dos parâmetros moleculares nas propriedades do polietileno de alta densidade.," Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Orientadora: Ruth M. C. Santana, Porto Alegre, 2018.
- [76] M. P. McDaniel, D. C. Rohlfing e E. A. Benham, "Long chain branching in polyethylene from Phillips chromium catalyst," *Polymer Reaction Engineering*, vol. 11, nº 2, pp. 101 - 132, 2003.
- [77] J. Fetters, D. J. Lohse e R. H. Colby, "Chain Dimensions and Entanglement Spacings," em *Physical Properties of Polymers Handbook*, New York, AIP Press, 1996, pp. 447 - 454.
- [78] J. Janzen e R. H. Colby, "Diagnosing long-chain branching in polyethylenes," *Journal of Molecular Structure*, Vols. %1 de %2485 - 486, p. 569–584, 1999.
- [79] C. A. Sperati, W. A. Franta e H. W. Starkweather Jr, "The Molecular Structure of Polyethylene. V. The Effect of Chain Branching and Molecular Weight on Physical Properties1.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, nº 24, pp. 6127 - 6133, 1953.
- [80] D. E. Dorman, E. P. Otocka e F. A. Bovey, "Carbon-13 observations of the nature of the short-chain branches in low-density polyethylene.," *Macromolecules*, vol. 5, nº 5, pp. 574 - 577, 1972.

- [81] D. J. Cutler, P. J. Hendra, M. E. A. Cudby e H. A. Willis, "Chain branching in high pressure polymerized polyethylene," *Polymer*, vol. 18, nº 10, pp. 1005 - 1008, 1977.
- [82] R. N. Shroff e H. Mavridis, "Assessment of NMR and Rheology for the Characterization of LCB in Essentially Linear Polyethylenes," *Macromolecules*, vol. 34, nº 21, pp. 7362 - 7367, 2001.
- [83] S. Deveci, N. Preschilla e B. Eryigit, "Effect of carbon black distribution on polyethylene pipes.," em *Presented at Proceeding of the 19th Plastic Pipes Conference PPXIX*, Las Vegas, NV, 2018.
- [84] J. Janzen e D. F. Register, "Crystallinity dependence of modulus and yield properties in polyetylenes.," *Metallocene-catalyzed polymers: materials properties, processing & markets.*, p. 225, 1998.
- [85] J. Janzen, "Elastic Moduli of semicrystalline polyethylenes compared with theoretical micromechanical models for composites.," *Polymer Engineering & Science*, vol. 32, nº 17, pp. 1242 - 1254, 1992.
- [86] J. Janzen, "Crystallite elastic constants and macroscopic moduli of isotropic semicrystalline polyethylenes.," *Polymer Engineering & Science*, vol. 32, nº 17, pp. 1255 - 1260, 1992.
- [87] R. Popli e L. Mandelkern, "Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes.," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 25, nº 3, pp. 441 - 483, 1987.
- [88] A. J. Peacock e L. Mandelkern, "The mechanical properties of random copolymers of ethylene: Force elongation relations.," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 28, nº 11, pp. 1917 - 1941, 1990.
- [89] M. A. Kennedy, A. J. Peacock e L. Mandelkern, "Tensile properties of crystalline polymers: linear polyethylene.," *Macromolecules*, vol. 27, nº 19, pp. 5297 - 5310, 1994.
- [90] W. G. Perkins, N. J. Capiati e R. S. Porter, "The effect of molecular weight on the physical and mechanical properties of ultra drawn high density polyethylene.," *Polymer Engineering & Science*, vol. 16, nº 3, pp. 200 - 203, 1976.
- [91] R. W. Nunes, J. R. Martin e J. F. Johnson, "Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers.," *Polymer Engineering & Science*, vol. 22, nº 4, pp. 205 - 228, 1982.
- [92] N. BROWN e X. LU, "A fundamental theory for slow crack growth in polyethylene.," *Polymer*, vol. 36, nº 3, pp. 543 - 548, 1995.
- [93] M. Schilling, M. Böhning, H. Oehler, I. Alig e U. Niebergall, "Environmental stress cracking of polyethylene high density (PE-HD) induced by liquid media – Validation and verification of the full-notch creep test (FNCT).," *Materials Science & Engineering Technology*, vol. 48, nº 9, pp. 846 - 854, 2017.

- [94] N. Robledo, C. Domínguez e R. A. García-Munoz, "Alternative accelerated and short-term methods for evaluating slow crack growth in polyethylene resins with high crack resistance.," *Polymer Testing*, vol. 62, pp. 366 - 372, 2017.
- [95] P. J. Deslauriers e D. Rohlfing, "Method for employing SEC-FTIR data to predict mechanical properties of polyethylene." Patente U.S. Patent n. 7803629, 28 setembro 2010.
- [96] R. A. Deblieck, D. v. Beek, K. Remerie e I. M. Ward, "Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network," *Polymer*, vol. 52, nº 14, pp. 2979 - 2990, 2011.
- [97] G. Shen, H. Shen, B. Xie, W. Yang e M. Yang, "Crystallization and fracture behaviors of high-density polyethylene/linear low-density polyethylene blends: The influence of short-chain branching.," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, nº 13, pp. 2103 - 2111, 2013.
- [98] L. Endres, "Síntese e caracterização da PEAD obtido via catálise Ziegler-Natta em homo e copolimerização de eteno e 1-buteno," Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Orientadora: Maria Madalena de Camargo Forte, Porto Alegre, 2004.
- [99] A. D. Channell e E. Q. Clutton, "The effects of short chain branching and molecular weight on the impact fracture toughness of polyethylene.," *Polymer*, vol. 33, nº 19, pp. 4108 - 4112, 1992.
- [100] S. Cohen, "Balanced properties are key to development of new gas-phase HDPE polymers.," *Modern Plastics*, vol. 51, nº 4, pp. 88 - 90, 1974.
- [101] J. Rodríguez-Liébanaa, M. Martín-Larab, F. Navas-Martosa, A. Peñas-Sanjuana, V. Godoyb, S. Arjandasc e M. Calerob, "Morpho-structural and thermo-mechanical characterization of recycled polypropylene and polystyrene from mixed post-consumer plastic waste," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, nº 5, p. 108332, 2022.
- [102] P. Sardashti, A. J. Scott, C. Tzoganakis, M. A. Polak e A. Penlidis, "Effect of Temperature on Environmental Stress Cracking Resistance and Crystal Structure of Polyethylene," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, vol. 51, nº 3, pp. 189 - 202, 2014.