



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
ENGENHARIA DE MATERIAIS



---

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE MASTERBATCH NAS PROPRIEDADES DE PEÇAS  
INJETADAS DE PEAD

Taíne Bianca Dalla Nora

Matrícula: 182112

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ruth Marlene Camponanes Santana

PORTO ALEGRE

DEZEMBRO, 2016

---

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e à minha irmã pelo amor incondicional e pela compreensão nos meus momentos de ausência.

À minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Ruth Marlene Campomanes Santana por me aceitar como aluna, pelos ensinamentos e confiança no desenvolvimento deste trabalho.

À Braskem e ao Centro de Tecnologia e Inovação (CTI) pela disponibilização de recursos para a realização do presente trabalho.

Ao Júlio Lotterman, meu líder na Braskem, pelo incentivo em todos os momentos, por acreditar na minha capacidade e por ser o exemplo de profissional que pretendo seguir.

Ao Leandro Fiorin, pela idealização deste trabalho.

Ao Ronaldo Bollinelli pela parceria, apoio e oportunidades de discussão.

A todo pessoal do CTI, em especial ao Alexandre Ozório, à Ecléia e à Tamara pelo auxílio com as amostras e análises.

À Beplast e ao Alexandre Melhado, pela disponibilização de materiais e conversas enriquecedoras.

A todos amigos e pessoas que de alguma forma me incentivaram ao longo da minha vida.

Agradeço a Deus por ter colocado todas essas pessoas no meu caminho.

---

---

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	7
2. OBJETIVOS.....	9
2.1. Objetivos Gerais.....	9
2.2. Objetivos Específicos.....	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
3.1. Polietileno.....	10
3.1.1. Polietileno de alta densidade (PEAD).....	11
3.2. Cristalinidade de polímeros.....	12
3.3. Propriedades mecânicas de polímeros.....	12
3.4. Masterbatch .....	14
3.5. Degradação.....	17
3.5.1. Efeito da radiação – Envelhecimento.....	22
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	25
4.1. Materiais utilizados .....	25
4.2. Metodologia .....	25
4.2.1. Preparação dos compostos por extrusão .....	26
4.2.2. Injeção .....	27
4.3. Caracterização .....	28
4.3.1. Análise termogravimétrica (TGA) .....	28
4.3.2. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	28
4.3.3. Ensaio de Impacto .....	29
4.3.4. Módulo de Flexão secante a 1%.....	29
4.3.5. Ensaio de Tração .....	30
4.3.6. Resistência ao stress-cracking.....	30
4.3.7. Colorimetria .....	32
4.3.8. Envelhecimento Acelerado .....	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	34
5.1. Propriedades térmicas dos grânulos .....	34
5.2. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	37
5.3. Resistência ao Impacto.....	40
5.4. Módulo de Flexão secante a 1%.....	41

---

---

5.5. Resistência sob Tração .....	44
5.6. Resistência ao stress-cracking .....	47
5.7. Propriedades colorimétricas e ópticas antes e após o envelhecimento .....	48
6. CONCLUSÕES.....	52
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	53
8. REFERÊNCIAS .....	54

---

---

## RESUMO

A elucidação das variações das propriedades que ocorrem com o polietileno ao longo do tempo é muito importante para o entendimento do desempenho final do material. A influência do masterbatch e o modo como o aditivo afeta as propriedades físicas, térmicas e mecânicas do polietileno de alta densidade, PEAD, foram alvo do presente trabalho. Neste trabalho foram utilizados o PEAD e duas amostras de masterbatch (amarelo e vermelho). Os compostos PEAD + masterbatch foram processados em uma extrusora dupla rosca e injetados, a fim de obter corpos de prova para avaliação das propriedades mecânicas (resistência ao impacto Izod, módulo de flexão secante a 1%, e resistência à tração), resistência ao stress-cracking e variação da cor. Nos grânulos foram avaliadas as propriedades térmicas dos materiais (temperatura de cristalização, temperatura de fusão e temperatura inicial de degradação térmica). Os corpos de prova foram submetidos ao envelhecimento acelerado em câmara UV e as suas mudanças de propriedades físicas, térmicas e mecânicas foram avaliadas. Resultados dos ensaios mostraram que os compostos com adição de 3% de masterbatch apresentaram um acréscimo nas propriedades mecânicas quando comparado ao PEAD, destacando-se na amostra com masterbatch vermelho. Enquanto o PEAD puro apresentou variação nas propriedades após o envelhecimento, os compostos com masterbatch apresentaram maior estabilidade de resultados para as propriedades mecânicas.

Palavras chave: PEAD; masterbatch; cor; propriedades mecânicas; envelhecimento acelerado.

---

---

## ABSTRACT

The changes elucidation in properties that occur with polyethylene over time is very important for understanding the ultimate performance of the material. The influence of the masterbatch and the way the additive affects the physical, thermal and mechanical high-density polyethylene, HDPE, have been the subject of this paper. In this work were used HDPE and two samples of masterbatch (yellow and red). HDPE + masterbatch compounds were processed in a twin screw extruder and injected in order to obtain specimen for evaluation of mechanical properties (Izod impact strength, flexural modulus secant 1%, and tensile strength), resistance to stress cracking and color variation. The thermal properties of polymer granules (crystallization temperature, melting temperature and the initial temperature of thermal degradation) were evaluated. The samples were subjected to accelerated aging in UV chamber and its changes of physical, thermal and mechanical properties were measured. The tests results showed that compounds with addition of 3% masterbatch present an increase in mechanical properties when compared to HDPE, especially the sample with red masterbatch. While pure HDPE showed variation in properties after aging, masterbatch compounds showed greater stability results for mechanical properties.

Keywords: HDPE; masterbatch; color; mechanical properties; accelerated aging.

---

---

## 1. INTRODUÇÃO

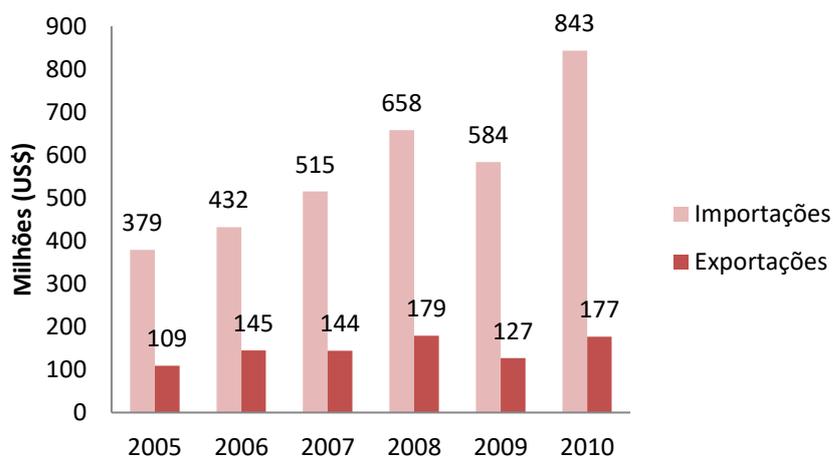
Polímeros são materiais compostos por longas cadeias moleculares de átomos ligados covalentemente. Eles são formados a partir de um monômero e são compostos por uma grande quantidade de meros (unidade repetida). Seu comportamento mecânico é mais complexo do que o observado em metais e cerâmicas, mas seu processamento é mais fácil e mais barato. Polímeros são mais resistentes quimicamente que os metais, porém, a luz ultravioleta e alguns solventes, em condições específicas, podem causar sua degradação [1].

Segundo a Abiplast, analisando por tipo de resina, a demanda brasileira segue os padrões europeu e americano. Em 2011, o polietileno foi o mais consumido (2,3 milhões de toneladas), seguido pelo polipropileno (1,48 milhões de toneladas) e depois pelo policloreto de vinila (PVC) (1,12 milhões de toneladas), perfil que se manteve em 2015 [2,3].

Agentes de cor ou colorantes são aditivos utilizados para mudar a forma como os materiais poliméricos interagem com a luz, ou seja, conferir tonalidades de cor aos produtos. No setor de polímeros, os colorantes podem ser fornecidos em várias formas físicas, uma delas são os concentrados sólidos (masterbatches): Pigmento previamente disperso em um veículo. O veículo deve ser o mesmo do material a ser pigmentado ou outro de compatibilidade adequada e fácil dispersão no meio [4]. A coloração de um produto tem associação direta com a aparência, o valor final e com a aceitação deste pelo público consumidor. O reconhecimento dessa ferramenta comercial leva à intensificação de estudos sobre a cor e, conseqüentemente, a especialização nos métodos de coloração [5]. Para identificar um corante, muitas vezes comercializado com diferentes nomes, utiliza-se o Colour Index (CI), publicação da American Association of Textile Chemists and Colorists e da British Society of Dyers and Colorists [6].

O polietileno de alta densidade tem uma cor leitosa translúcida, podendo ser modificada acrescentando pigmento antes de seu processamento ou usando um concentrado de cor (masterbatch). A última opção, utilização de um masterbatch, representa a forma mais econômica e fácil de colorir um polímero [7]. A Figura 1 mostra os valores relativos à importação e exportação de agentes colorantes no Brasil.

---



**Figura 1.** Importações e exportações brasileiras de corantes, pigmentos e branqueadores ópticos de 2005 a 2010 [6].

Muitas vezes os artigos poliméricos são utilizados ao ar livre e esta exposição pode provocar a sua degradação, com conseqüente aparecimento de trincas na superfície do material e mudanças em suas propriedades físicas e mecânicas, entre outras. Com o intuito de se estudar estes efeitos, é realizado o envelhecimento dos polímeros em câmaras de envelhecimento acelerado onde são simuladas as situações reais, acelerando-se o processo de degradação e assim é possível obter um diagnóstico mais rápido [8].

## **2. OBJETIVOS**

### 2.1. Objetivos Gerais

Determinar as variações das propriedades de PEAD decorrentes da adição de masterbatches colorantes, avaliando também as variações após o processo de envelhecimento acelerado.

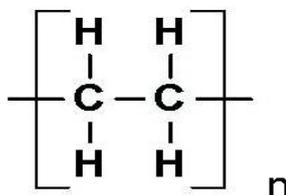
### 2.2. Objetivos Específicos

- i. Analisar a influência da presença do masterbatch nas propriedades térmicas dos compostos de PEAD;
  - ii. Analisar a influencia da presença do masterbatch nas propriedades mecânicas dos compostos de PEAD;
  - iii. Analisar a influencia da presença do masterbach na resistência ao stress-cracking dos compostos de PEAD;
  - iv. Avaliar a estabilidade das propriedades física e mecânicas dos compostos de PEAD após o envelhecimento acelerado.
-

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

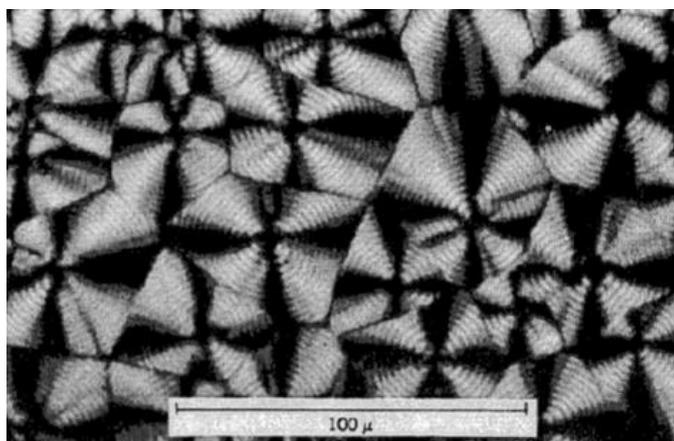
#### 3.1. Polietileno

O polietileno (PE) é um polímero termoplástico e sua estrutura é semicristalina, isto é, formada por regiões cristalinas (mais organizadas) e regiões amorfas. Este polímero é composto por longas cadeias moleculares de CH<sub>2</sub> ligados fortemente por ligações covalentes, possuindo ainda grupos terminais de CH<sub>3</sub> (metilas) ou de (-CH=CH<sub>2</sub>) (vinilas) [9]. Na Figura 2 está representada a unidade repetitiva do PE [9].



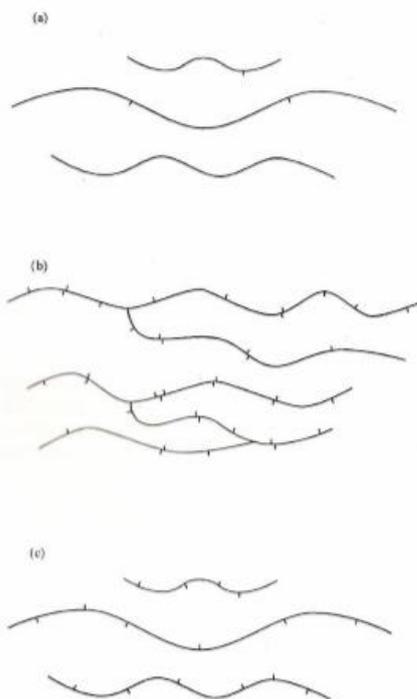
**Figura 2.** Unidade repetitiva do polietileno (PE).

O polietileno é formado por estruturas lamelares (cristalitos) que crescem radialmente num esferulito, preenchendo todo seu volume. Esses esferulitos têm um diâmetro típico na ordem de 10<sup>-6</sup> m e apresentam um padrão de cruz de malta [1]. A Figura 3 mostra uma foto dos esferulitos do polietileno.



**Figura 3.** Micrografia óptica com luz polarizada dos esferulitos do polietileno [10].

O polietileno é normalmente classificado quanto à sua densidade. Dessa forma, existem vários produtos comercializados levando em conta essa classificação. Os mais largamente comercializados são: o polietileno de baixa densidade (PEBD), o polietileno linear de baixa densidade e o polietileno de alta densidade (PEAD) [8]. Na Figura 4 são observadas as representações das estruturas de polietilenos.



**Figura 4.** Representação de estruturas de polietilenos: a) PEAD b) PEBD; c) PEBDL [11].

### 3.1.1. Polietileno de alta densidade (PEAD)

O PEAD é um polímero altamente cristalino e sua aparência natural é branca leitosa, com algumas regiões translúcidas em seções mais finas. Assim como ocorre com os outros polietilenos, a densidade, o peso molecular, a distribuição de peso molecular e a incorporação de aditivos são as variáveis que podem ser manipuladas, conferindo ao produto final uma gama bastante diversificada de aplicações [8]. Sua manufatura envolve o etileno, alfa-olefinas como comonômero e catalisadores. Utilizando-se catalisador tipo Phillis há a formação de um polímero com média a larga distribuição de peso molecular, enquanto usando o sistema titânio/álcalis de alumínio (Ziegler-Natta), obtém-se uma resina com estreita distribuição [12].

---

O PEAD possui estrutura linear com baixo teor de ramificações, o que o torna um polímero com valores de cristalinidade de até 95% [13].

### 3.2. Cristalinidade de polímeros

Uma importante propriedade dos materiais poliméricos que deve ser considerada no estudo da sua degradação é o grau de cristalinidade. Diferentemente de moléculas de baixa massa molar ou de metais, os polímeros não formam sólidos cristalinos ou amorfos, eles formam sólidos com uma fase cristalina e outra amorfa. A relação estequiométrica entre elas é chamada de grau de cristalinidade, que é expresso em porcentagem. Nestas fases cristalinas podemos ter a formação de cristalitos com diferentes morfologias, por exemplo: esferulitos ou lamelas. O grau de cristalinidade pode ser controlado pela taxa de resfriamento do molde durante o processamento ou pelo uso de agentes nucleantes. O grau de cristalinidade afeta diversas propriedades finais de um polímero, como transparência a luz, propriedade de barreira a gases e propriedades mecânicas de tração e impacto [14].

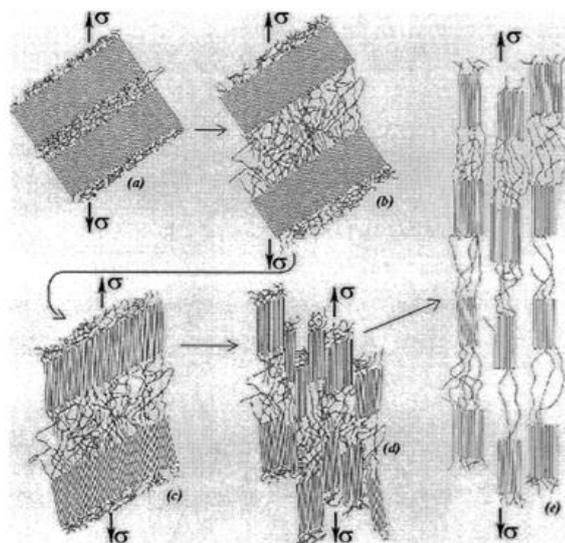
Pode-se classificar os polímeros como amorfos e semicristalinos. No caso dos polímeros amorfos as cadeias estão em estado desorganizado, arranjadas em espirais randômicas, sem ponto de fusão definido, mas com temperatura de transição vítrea bem definida. Os semicristalinos, que são compostos por cristais organizados em lamelas que se unem formando os esferulitos, possuem um grau de cristalinidade alto e apresentam um ponto de fusão definido. As cadeias lineares cristalizam mais facilmente que as ramificadas. Assim, o PEAD, que é linear, pode se cristalizar em até 95% e o PEBD, que é ramificado, pode se cristalizar até 65%. A cristalinidade aumenta a rigidez e a resistência do polímero e os cristais poliméricos são altamente anisotrópicos, isto é, possuem pouca simetria cristalina. O conhecimento do grau de cristalinidade é importante, pois facilita na seleção do material a ser usado em diferentes aplicações [15].

### 3.3. Propriedades mecânicas de polímeros

Quando se aplica uma tensão num polímero, ocorre o estiramento e a rotação de suas ligações moleculares. Seu comportamento frente à tensão aplicada pode ser o de um material frágil, dúctil ou elastomérico, dependendo do tipo de polímero, da temperatura na qual foi feito o ensaio, do tipo de ensaio que foi realizado e da taxa de deformação aplicada [10]. Os

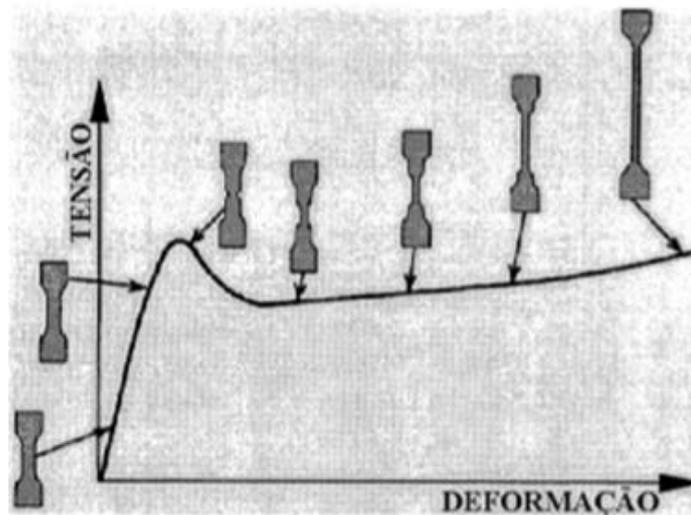
---

mecanismos de deformação plástica dos polímeros semicristalinos são descritos pela interação entre as lamelas e as regiões amorfas interlamelares em resposta a tensão aplicada. Este processo ocorre em muitos estágios que estão esquematicamente diagramados na Figura 5. Na Figura 5a estão mostradas duas regiões lamelares e a região amorfa entre elas. Durante o estágio inicial de deformação, Figura 5b, as tiras das lamelas simplesmente deslizam umas sobre as outras com a região amorfa sendo estendida. No segundo estágio da deformação, Figura 5c, ocorre a inclinação das lamelas até que fiquem alinhadas com a tensão aplicada. Depois, os blocos dos segmentos cristalinos são separados das lamelas nos quais os segmentos permanecem ligados um ao outro por tiras de cadeias (Figura 5d). No estágio final, Figura 5e, os blocos e as tiras das cadeias ficam orientados na direção da tensão aplicada. Desta forma, uma deformação significativa do polímero semicristalino produz uma estrutura altamente ordenada. Naturalmente, durante este processo, os esferulitos também sofrem mudança em sua forma.



**Figura 5.** Mecanismo de deformação plástica de polímeros semicristalinos [10].

Quanto maior o grau de reticulação de um polímero, menor é o movimento relativo de suas cadeias e o polímero apresenta comportamento mecânico mais frágil. Os polímeros semicristalinos apresentam um curva tensão-deformação dúctil com empescoamento como a vista na Figura 6 [10].



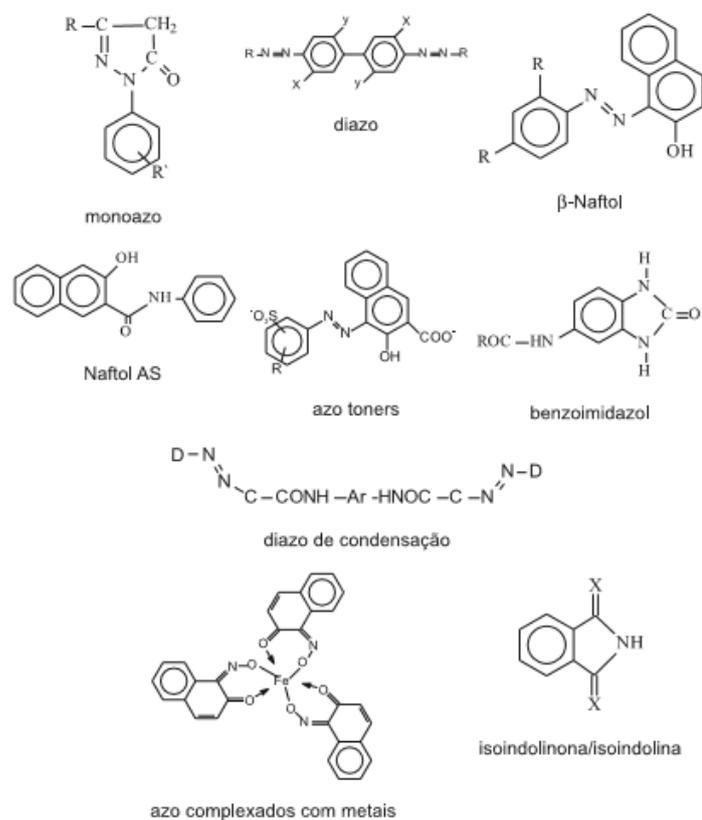
**Figura 6.** Curva tensão deformação com empescoçamento

[10].

#### 3.4. Masterbatch

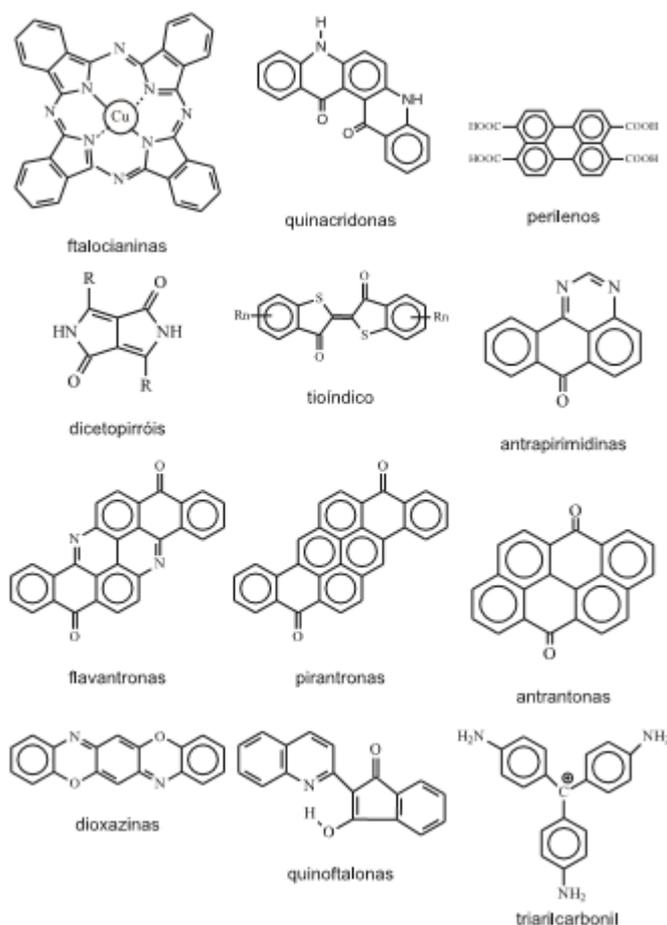
Existem diversas técnicas de coloração de resinas termoplásticas, dentre elas, os concentrados ou masterbatches se destacam, pois oferecem muitas vantagens aos transformadores que os utilizam. Apesar da simplicidade de utilização, os masterbatches envolvem composições complexas de colorantes e/ou aditivos, obedecendo a rígidos critérios em sua seleção e incorporação. O masterbatch contém uma percentagem mais alta de pigmentos e aditivos do que o produto final. O masterbatch é feito de polímeros que são tingidos ou processados. O masterbatch feito à base de polímeros em formato granulado garante um grau de segurança do processo maior do que o de pastosos, em pó ou substâncias líquidas e produz menos poluição ou contaminação. Masterbatches granulados resultam da incorporação dos colorantes e/ou aditivos em resina termoplástica (veículo) processável em equipamentos de extrusão [16].

Duas estruturas básicas definem os principais grupos de colorantes orgânicos: os do tipo azo e os policíclicos. Os colorantes do tipo azo têm em comum o grupo (-N=N-) e são subdivididos em monoazo, diazo,  $\beta$ -naftol, naftol AS, azo toners, benzoimidazol, diazo de condensação, azo complexado com metais e isoindolinona/isoindolina [17], cujas estruturas estão na Figura 7.



**Figura 7.** Colorantes orgânicos do tipo azo [17].

Os colorantes policíclicos são caracterizados por sistemas de anéis aromáticos condensados ou heterocíclicos e são subdivididos em ftalocianinas, quinacridonas, perilenos e perilonas, dicetopirróis e pirróis, tioíndico, antrapirimidinas, flavantronas, pinantronas, antrantonas, dioxazinas, triarilcarbonil e quinoftalonas. A Figura 8 apresenta as estruturas destes grupos [17].



**Figura 8.** Colorantes orgânicos do tipo policíclicos [17].

Pelo fato de interagir diretamente com a radiação luminosa que incide sobre o material, os colorantes podem influenciar diretamente na fotodegradação dos polímeros, estabilizando ou acelerando o processo. A estabilização ocorre com a utilização de pigmentos que funcionam como filtros que ocultam o interior do polímero (agentes de ocultação), reduzindo os processos fotodegradativos, normalmente com boa eficiência [18]. Os colorantes também podem atuar como catalisadores do processo degradativo em processos térmicos [17].

A fotodescoloração e a fotoestabilidade de polímeros pigmentados é um problema comercial que envolve um conjunto complexo de fenômenos e mecanismos, dos quais muitos permanecem sem solução. Muitos destes fenômenos estão relacionados não apenas ao colorante ou ao pigmento isoladamente, mas às interações polímero-colorante. Os colorantes podem não apenas sensibilizar a degradação dos polímeros, mas, em muitas situações, a incorporação de colorantes ao polímero pode ocasionar significativa estabilização fotoquímica ao material [17, 18, 19].

---

Os pigmentos que atuam na estabilização de polímeros também são conhecidos como agentes de ocultação. O mecanismo de ação destes pigmentos depende de suas características espectrais. Os pigmentos escuros atuam como um corpo negro, absorvendo radiações energéticas (UV) que provocam a degradação do material, emitindo radiações menos energéticas e não alterando a estrutura do polímero. Frequentemente, os pigmentos de cores escuras são mais eficazes para a estabilização de polímeros que os de cores claras [18].

As altas temperaturas e taxas de cisalhamento envolvidas na mistura e no processamento de polímeros podem provocar alterações nos colorantes, modificando suas características geradoras de cor. Além da temperatura, o tempo de residência também é importante. A resistência térmica pode ser definida como “a temperatura mais alta a que um colorante pode ser exposto por um tempo de cinco minutos, sem que haja uma mudança significativa de cor” [5]. Tempos prolongados levam à decomposição, ao escurecimento e à sublimação. Se ocorrer decomposição do pigmento durante o processamento, os radicais livres gerados podem acelerar a degradação do polímero-base, resultando em redução nas propriedades mecânicas do polímero. A sensibilidade ao processamento, especialmente com pigmentos orgânicos, é resultado de pequenas alterações moleculares que ocorrem em temperaturas elevadas, alterando as características de absorção e reflexão de luz desses aditivos.

Na maioria das aplicações, o pigmento deve possuir excelente poder de recobrimento ao polímero e deve ser resistente aos efeitos da radiação ultravioleta e do intemperismo. Alguns pigmentos atuam como absorvedores de radiação UV, como o azul de ftalocianina, aumentando a vida útil do produto. Outros, como o vermelho de manganês pode acelerar a degradação fotooxidativa do polietileno. Com a popularização do uso das lâmpadas fluorescentes aumentou-se a preocupação com a estabilidade à luz em ambientes internos também, pois essas lâmpadas emitem na região do ultravioleta [4].

### 3.5. Degradação

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, segundo De Paoli, elas podem ser classificadas pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto oxidação e despolimerização. Também podem ser classificadas pelo processo de iniciação

---

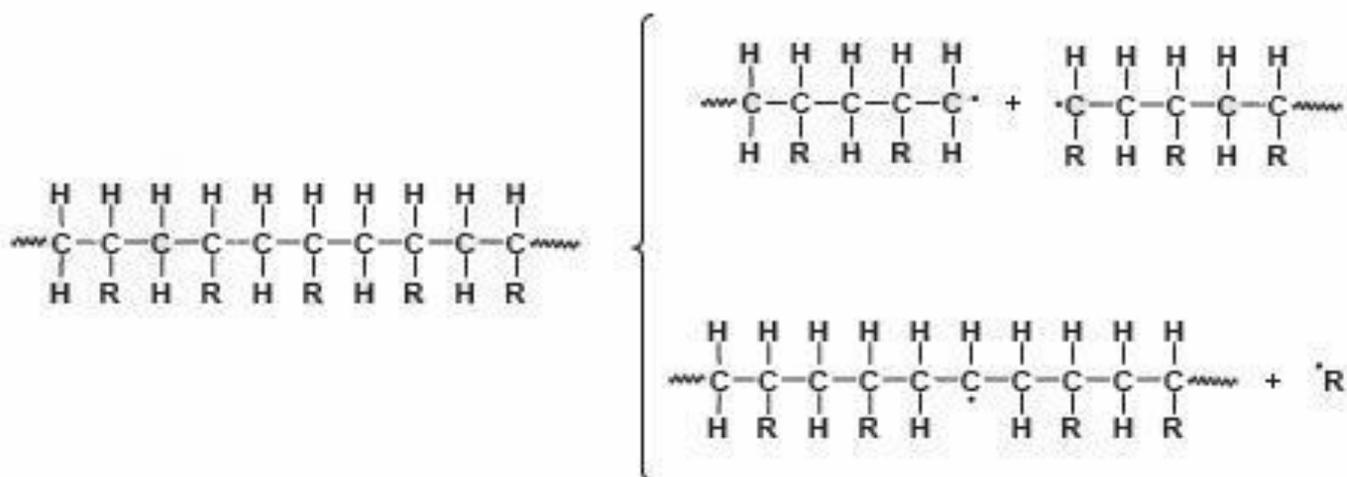
---

destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou stress-cracking [14].

A cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada nesta determinada ligação química for superior à energia da ligação. Esta energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico). No caso de poliolefinas, que são obtidas por processos de polimerização por reações de adição, a quebra de ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica. Dependendo da forma como a degradação se inicia, a cisão das ligações C-C pode ser homolítica (quebra da ligação covalente com um elétron permanecendo ligado a cada fragmento, formando dois radicais livres) ou heterolítica (par de elétrons fica ligado a um dos fragmentos que terá carga negativa por ter excesso de elétrons e será um ânion e o outro fragmento ficará deficiente de elétrons, com carga positiva e será um cátion).

O mais observado é a cisão homolítica, que gera macroradicaís alquila. A cisão heterolítica ocorre em algumas situações onde o material polimérico está exposto a energias muito superiores à energia de ligação e se produzem íons (cátions e ânions) e íons radicais. Esse tipo de reação ocorre na radiólise por exemplo. Tomando-se como base uma poliolefina, poderemos ter dois tipos de rompimento homolítico de ligação química C-C, na cadeia principal ou com grupos laterais, conforme Figura 9. Quando a ligação C-C da cadeia principal se rompe são formados dois macroradicaís alquila, que poderão se recombinar ou se difundir na massa polimérica. Neste caso haverá uma redução acentuada da massa molar média do polímero. Em poliolefinas, poderemos ter dois tipos de rompimento homolítico de ligação química C-C, na cadeia principal ou com grupos laterais [14].

---



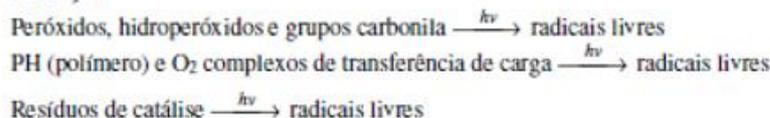
**Figura 9.** Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais (R = H, CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ramificações de cadeia ou outros substituintes).

Na auto-oxidação a molécula do oxigênio, que segundo o modelo de Orbitais Moleculares possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, poderá reagir espontaneamente e muito rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila. A auto-oxidação de polímeros é um processo autocatalítico. Como outros processos autocatalíticos, ele ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. Iniciará a partir da reação de um radical alquila com o O<sub>2</sub>, formando o primeiro radical peroxila (P-O-O•) que poderá se formar tanto na extremidade da cadeia como no meio da macromolécula. Os polímeros com insaturações ao longo da cadeia principal também podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente iniciando o processo de auto-oxidação pois a presença da ligação dupla C=C irá reduzir a energia da ligação C-H adjacente, como no caso dos defeitos presentes nas cadeias das poliolefinas [14].

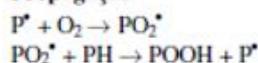
Uma vez formado o radical peroxila inicial, a reação se propaga formando os produtos usuais da oxidação: grupos carbonila, carboxila, álcoois, etc. As ligações duplas C=C estão presentes em poliolefinas em consequência do tipo de processo de polimerização ou de catalisador usado. De um modo geral estas insaturações estão localizadas na extremidade da cadeia principal e das ramificações. Embora estas ligações duplas estejam em muito baixa concentração (difícil de detectar por métodos analíticos diretos), elas também sofrerão o mesmo tipo de reação. No caso de haver contaminação com oligômeros o efeito será muito

mais pronunciado porque a concentração relativa de duplas ligações será muito mais alta [14]. Na Figura 8 é representado o mecanismo geral de fotodegradação (adaptado de [14]).

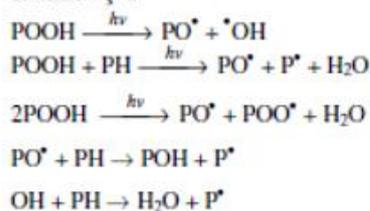
#### Iniciação



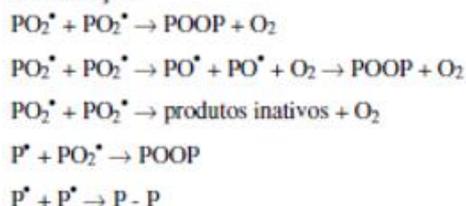
#### Propagação



#### Ramificação



#### Terminação



**Figura 10.** Mecanismo geral de fotodegradação.

O agente de cor pode evitar a degradação fotoquímica agindo como um filtro ou também poderá induzir a fotodegradação atuando como iniciador ou sensibilizador e provocando reações fotoquímicas. O corante no estado excitado pode atuar como iniciador gerando macro radicais livres que depois participarão do processo oxidativa, isto é, o corante no estado excitado decompõe a água e os produtos reagem com oxigênio gerando radicais livres. Os radicais livres gerados nesse processo iniciarão a degradação do polímero [17,18].

Durante a sua produção, processamento e uso, os materiais poliméricos estão expostos a diversos tipos de intemperismos ou solicitações que iniciam as reações de degradação e na maioria das vezes, o material é exposto simultaneamente a diferentes formas de iniciação de forma mais drástica ou mais branda, dependendo de cada situação. Cada uma destas formas

---

de iniciação vai representar na verdade uma maneira diferente de fornecer energia para o sistema de modo a quebrar ligações químicas superando a barreira de potencial para que ocorram reações de degradação e gerando diferentes produtos. As formas de iniciação térmica, fotoquímica e por radiação de alta energia podem ocorrer de forma independente e podem ser estudadas isoladamente.

Os polímeros orgânicos têm temperaturas de utilização na faixa de 100 a 200 °C, no máximo. A sensibilidade térmica dos polímeros orgânicos provém do fato que estes são formados por átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de 347 a 396 kJ/mol, como pode ser visto na Tabela 1 [21]. Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo. As interações inter e intra moleculares também irão afetar fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero. Isso está relacionado à forma como o calor é transportado pela massa polimérica, ou seja, a sua condutividade térmica. O transporte de calor mais eficiente favorecerá a degradação térmica, o inverso causará uma degradação superficial. A mobilidade das macromoléculas a uma determinada temperatura também afetará a sua estabilidade térmica naquela temperatura. A mobilidade das macromoléculas será afetada também pelo grau de cristalinidade e pela forma como a fase cristalina se localiza no material polimérico depois de processado. Outro fator que afeta a dissipação de energia térmica é o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, ou enovelamento. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha um maior grau de enovelamento com o aumento da massa molar ou com o aumento do número de ramificações na cadeia. Maior enovelamento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e uma menor dissipação da energia térmica, com maior probabilidade de quebra de ligações químicas. O polietileno apresenta faixas de temperaturas de decomposição térmica entre 375 e 436°C [14].

---

**Tabela 1.** Energias de dissociação de ligações covalentes a 25°C, com os respectivos comprimentos de onda e frequências associados.

Ligação	Energia (kJ/mol)	Energia (eV/ligação)	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $10^{14}$ Hz)
O-O	146	1,51	820	3,659
C-C	347	3,60	245	8,896
C-O	368	3,82	325	9,231
C-H	397	4,12	300	10,000
C=C	610 - 630	6,33 – 6,53	195 – 189	15,385 – 15,873
C=O	724 – 757	7,51 – 7,85	165 – 157	18,182 – 19,108

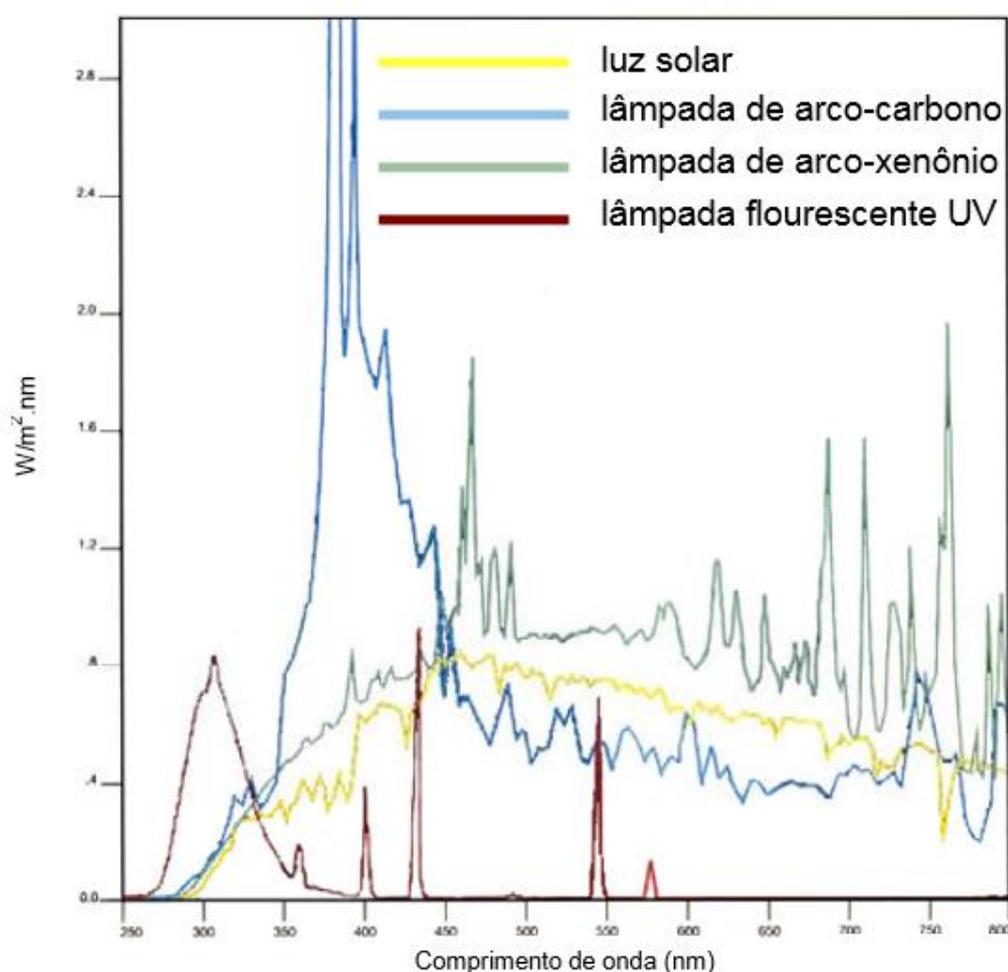
A degradação conhecida como “Environmental Stress-cracking”, é um processo de degradação associando dois efeitos: tensão mecânica e contato com um fluido. No stress-cracking o fluido é preferencialmente adsorvido nos sítios do polímero sob alta tensão dilatacional, tais como: sítios com tensão residual resultante do processamento, fissuras ou a extremidade de uma fratura. Após ser adsorvido, este fluido diminuirá as interações entre as cadeias poliméricas causando um efeito localizado de plastificação ou de desentrelaçamento das cadeias. Nesta microregião plastificada ocorrerá uma concentração da relaxação da tensão, provocando uma propagação da fissura. A propagação, com o aumento da fissura, favorecerá a adsorção de mais fluido nesta região e o efeito será lenta e gradualmente intensificado até se formar uma fratura ou uma falha [14].

### 3.5.1. Efeito da radiação – Envelhecimento

Devido à grande utilização de polímeros nas mais diversas aplicações ao ar livre, é necessário estudar a sua resistência às intempéries, por aspectos estéticos, como descoloração ou perda de brilho, e por mudanças nas suas propriedades. Existem equipamentos de envelhecimento acelerado em laboratório, que são utilizados quando se deseja um diagnóstico do material em um tempo relativamente curto de exposição.

O tipo de lâmpada utilizado na câmara de envelhecimento acelerado, determina a irradiância espectral (energia da radiação em  $W/m^2.nm$ ) e o comprimento de onda das radiações que atingem as amostras. Os equipamentos que trabalham com lâmpadas do tipo

arco-xenônio são as que melhor simulam o espectro da luz solar. Já as lâmpadas fluorescentes de UV-B e arco-carbono exibem espectros de irradiância diferentes do espectro da luz solar, com máximos de energia em 313 nm e 390 nm, respectivamente. A Figura 11 apresenta os espectros de energia ( $\text{W}/\text{m}^2$ ) das radiações emitidas pela luz solar, em comparação com as emitidas pelas câmaras de envelhecimento artificial, ilustrando as diferenças energéticas que ocorrem nos processos acelerados. O espectro da luz solar é visualizado em cor amarela. O espectro em vermelho pertence à radiação da câmara de QUV que opera com lâmpada fluorescente UV-B [19], utilizada neste trabalho. Na Figura 11 são observados os espectros comparativos das emissões solares e produzidas artificialmente [20].



**Figura 11.** Espectros comparativos das emissões solares e produzidas artificialmente.

Para ensaiar o envelhecimento de um polímero, puro ou formulado, em relação às suas propriedades mecânicas, preparam-se diversos conjuntos de corpos de prova e a variação das propriedades mecânicas é reportada em relação ao conjunto que não foi envelhecido. A

variação das propriedades mecânicas fornece evidências indiretas do processo de degradação, pois muitas vezes não há interesse nas mudanças químicas que estão ocorrendo, ou não há como detectá-las diretamente. De um modo geral, são as modificações químicas e físicas que o material polimérico sofre durante a degradação que irão afetar a sua resposta aos ensaios mecânicos. No entanto, os ensaios mecânicos não dão informações diretas quanto a essas modificações, eles dão informações diretas quanto ao efeito do intemperismo na propriedade mecânica de interesse [14].

Polímeros são sensíveis a vários tipos de radiação tais como ultravioleta e raios gama, feixes de elétrons e de nêutrons, íons e outros [8]. Estes tratamentos normalmente produzem modificações mais acentuadas na superfície que no interior do polímero. No entanto, podem ter uma grande influência no desempenho global destes materiais, dependendo das condições de suas aplicações. Outro processo que promove alterações nas propriedades superficiais de polímeros é a exposição ao ar livre. Devido às implicações práticas deste fenômeno, desenvolveu-se em laboratórios, simuladores de envelhecimento em tais ambientes. Nestes estudos, induz-se por meios diversos o envelhecimento acelerado do material. O envelhecimento acelerado fornece uma ideia aproximada do comportamento do material estudado simulando as condições ambientais às quais o polímero estaria sujeito (radiação ultravioleta para simular a luz do sol, vaporização de água para se simular chuva e umidade, etc.).

---

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1. Materiais utilizados

Os materiais utilizados para análise e na preparação dos corpos de prova para os ensaios mecânicos estão listados nas Tabelas 2 [22] e 3:

**Tabela 2.** Dados do PEAD utilizado extraídos do catálogo Braskem [22].

Grade	Índice de Fluidez (190°C/2,16kg)	Densidade
HC7260LSL	7,2 g/10min	0,959 g/cm <sup>3</sup>

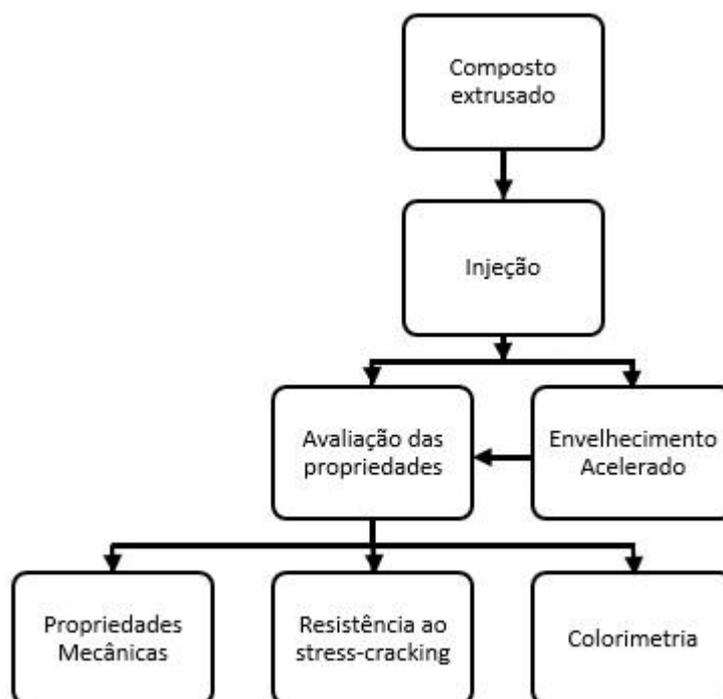
**Tabela 3.** Dados dos masterbatches extraídos das fichas de especificação dos produtos do fabricante.

Amostra	Veículo	Resistência térmica	Pigmento	Color Index	Concentração
AM2437MB	PEBD	300°C	Pigmento Amarelo Monoazo/ Laca de Cálcio	Pigment Yellow 191	11 a 13%
			Branco (TiO <sub>2</sub> )	White 6	2,5 a 3,5%
VR4020MB	PEBD	300°C	Pigmento vermelho DPP	Pigment Red 254	7 a 9%
			Branco (TiO <sub>2</sub> )	White 6	1,8 a 2,2%

Para fins de simplificação, no presente estudo o grade HC7260LSL será referenciado como “PEAD” e os masterbatches AM234MB e VR4020MB serão referenciados como “masterbatch amarelo” e “masterbatch vermelho”, respectivamente.

### 4.2. Metodologia

Os compostos de PEAD foram obtidos por extrusão do PEAD + 3% de masterbatch e os corpos de prova foram moldados por injeção, conforme o fluxograma mostrado na Figura 12.



**Figura 12.** Fluxograma da metodologia e caracterização dos compostos de PEAD + masterbatch.

#### 4.2.1. Preparação dos compostos por extrusão

Os compostos PEAD + mastebatch foram preparados no laboratório de processamento do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, em extrusora dupla rosca ZSK26 co-rotante. O diâmetro da rosca era 26mm, e o L/D de 40, com produção de 30 kg/h. A Tabela 4 elucida os principais parâmetros de processamento utilizados na preparação das amostras de PEAD com 3% de masterbatch e na Figura 13 é possível visualizar os grânulos após o processamento.

**Tabela 4.** Parâmetros de processamento dos compostos de PEAD+Mastebatch.

Amostra	Perfil de Temperatura (°C)	T <sub>matriz</sub> (°C)	T <sub>massa</sub> (°C)	P <sub>massa</sub> (bar)	Rotação da rosca (RPM)
PEAD AMARELO	150/180/190/200/205/210	190	207	38	350
PEAD VERMELHO	150/180/190/200/205/210	190	205	37	350



**Figura 13.** Grânulos de PEAD + masterbatch após o processo de extrusão e granulação.

#### 4.2.2. Injeção

A injeção dos compostos para obtenção dos corpos de prova para os ensaios de tração, impacto Izod e módulo de flexão foi realizada no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, em uma injetora Arburg, seguindo a norma ASTM D3641-12 [23]. A Tabela 5 explicita as condições de injeção utilizadas para as amostras e na Figura 14 é possível observar corpos de prova do tipo gravata.

**Tabela 5.** Condições de injeção dos corpos de prova

Amostra	Molde	P <sub>injeção</sub> (bar)	P <sub>recalque</sub> (bar)	T <sub>injeção</sub> (s)	t <sub>recalque</sub> (s)	V <sub>dosagem</sub> (cm <sup>3</sup> )	Vazão (cm <sup>3</sup> /s)	T <sub>massa</sub> (°C)	T <sub>molde</sub> (°C)
PEAD	Gravata	750	530	1,89	15	33	17	210	
	2mm	770	500	0,6	15	30	50		
PEAD AMARELO	Gravata	710	500	1,89	15	33	17	210	60
	2mm	730	510	0,6	15	30	50		
PEAD VERMELHO	Gravata	730	460	1,89	15	33	17	210	
	2mm	750	460	0,6	15	30	50		



**Figura 14.** Corpos de prova de PEAD após o processo de injeção.

### 4.3. Caracterização

#### 4.3.1. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica baseia-se no fundamento da degradação térmica. O equipamento de termogravimetria (termobalança) é constituído por uma microbalança, um forno, um compartimento para a amostra, um sensor e um programador de temperatura e um sistema de aquisição de dados [24, 25]. O equipamento de TGA (termobalança) utilizado para as análises foi um modelo Q500 da TA Instruments, do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, sob atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 20°C/min até 860°C, seguindo a norma ASTM E 1131-03 [26].

#### 4.3.2. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A técnica de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) é muito utilizada para acompanhamento da degradação de polímeros, por meio de algumas propriedades determinadas por essa técnica, como: temperatura de cristalização ( $T_c$ ), temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ), entalpia de fusão cristalina ( $\Delta H_m$ ) (que está relacionada com o grau de cristalinidade, que por sua vez está relacionada com as propriedades mecânicas do material), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (relacionada com a fase amorfa) e temperatura de início de decomposição [27]. A técnica de DSC foi empregada para determinar se o masterbatch influencia em propriedades térmicas como temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a temperatura de

---

cristalização ( $T_c$ ), utilizando um calorímetro Q1000 TA Instruments, do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem. As análises foram realizadas em atmosfera de gás nitrogênio e painéis padrões de Alumínio, seguindo as normas ASTM D3418-12, E794-06 e E793-06 [28, 29, 30]. A quantidade de amostra utilizada nesta análise varia de 5 a 7 mg e a temperatura varia entre  $-20^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . No ensaio também se obtém o grau de cristalinidade (considerando que a entalpia de fusão do PE 100% cristalino é  $286,18\text{J/g}$ ) através da equação:  $X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ}\right) \times 100\%$ , onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão da amostra e  $\Delta H_f^\circ$  a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino [31].

#### 4.3.3. Ensaio de Impacto

A determinação da resistência ao impacto das amostras foi feita através do ensaio de impacto Izod na temperatura de  $23^\circ\text{C}$  de acordo com a norma ASTM D256-5A [32]. Foi utilizado o equipamento Ceast modelo Resil Impactor e o martelo de 4J, do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem.

Dependendo do tipo de quebra que ocorre no corpo de prova (CP) após a queda do martelo, o tipo de quebra pode ser classificado das seguintes formas:

- i. Complete break (C) (Quebra completa): Fratura total, gerando duas peças;
- ii. Hinge break (H) (Quebra na forma de dobradiça): CP fratura completamente, entretanto, não há separação em duas peças: há geração de uma ‘dobradiça’ (hinge) que une as duas porções;
- iii. Partial break (P) (Quebra parcial): Na quebra tipo ‘P’ o intervalo de fratura é inferior a 90% da distância entre o vértice entalhado e o lado oposto ao entalhe, logo, o CP não consegue ser partido em dois e tampouco é unido por uma ‘dobradiça’;
- iv. Non-break (NB) (Sem quebra): Quando o CP apresenta fratura inferior a 90%.

#### 4.3.4. Módulo de Flexão secante a 1%

A determinação do módulo de flexão secante a 1% relaciona a deformação elástica com a carga nominal aplicada em determinado ponto do gráfico da tensão pela deformação.

---

---

Considerando que os termoplásticos excedem o limite de elasticidade sob uma determinada tensão, é necessário que o módulo de elasticidade secante seja o parâmetro para a determinação do módulo elástico e este nível de deformação ocorre a 1% da elongação. O módulo secante é uma relação da tensão para a correspondente deformação para qualquer ponto selecionado na curva tensão-deflexão, isto é, a declividade da reta que une a origem correspondente a deformação estipulada. O módulo secante é calculado a partir da seguinte equação:  $E_B = \frac{L^3 \cdot m}{4 \cdot b \cdot d^3}$ , onde  $E_B$  é o módulo secante,  $L$  é o espaçamento do suporte,  $b$  é a largura do corpo de prova,  $d$  é a espessura do corpo de prova e  $m$  representa a declividade da reta secante da origem ao ponto estipulado na curva carga-deflexão. Os ensaios foram realizados em um equipamento Instron 4204 de acordo com a norma ASTM D790-07 [33], utilizando célula de carga de 1 kN, no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem.

#### 4.3.5. Ensaio de Tração

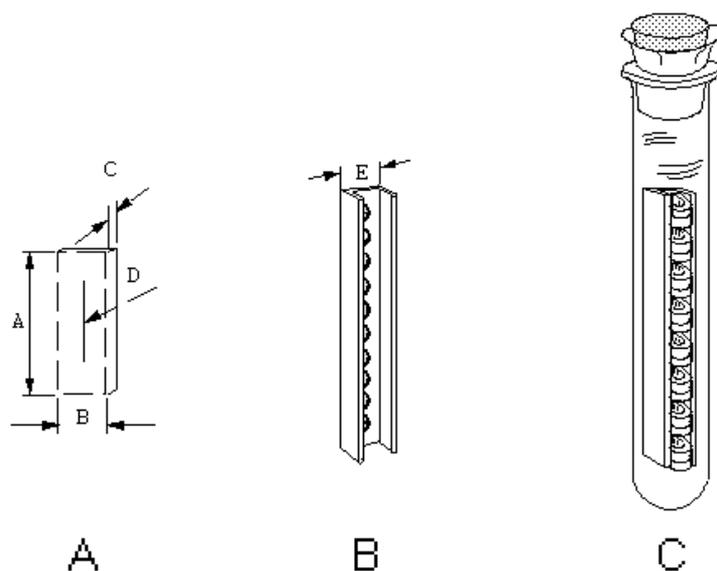
O ensaio de tração foi realizado de acordo com a ASTM D638-10 [34] na temperatura de 23°C com velocidade de tracionamento de 5mm/min em um equipamento Instron 5381 e com célula de carga de 5 kN, do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem. O tipo de corpo de prova utilizado foi o tipo O (164 x 19 x 3,2mm) e a distância entre as garras foi de 115 mm. Foram obtidos através do ensaio informações como Tensão de Escoamento e Tensão de Ruptura.

#### 4.3.6. Resistência ao stress-cracking

Este método tem como objetivo a determinação da susceptibilidade de polímeros de etileno à quebra sob tensão ambiental quando submetidos a determinadas condições. Amostras curvadas de polietileno, contendo imperfeições controladas, são colocadas em contato com um agente tensoativo específico e se observa a proporção do número total de corpos de prova, que racham em determinado tempo. Sob determinadas condições de tensão e na presença de meios tais como: sabões, agentes umectantes, óleos ou detergentes, os polímeros de etileno podem apresentar falhas mecânicas, como quebras ou fissuras. A determinação da resistência ao stress-cracking foi obtida através da execução do ensaio de acordo com a ASTM D1693-15 [35], no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem,

---

utilizando o tensoativo nonylphenoxy poly(ethyleneoxy)ethanol de nome comercial Igepal CO-630, solução 10% em volume, em água, na temperatura de 50°C. Os corpos de prova e sistema utilizados estão descritos na Figura 15. Na Tabela 6 é possível verificar as dimensões referentes as Figuras 13 (A) e 13 (B).



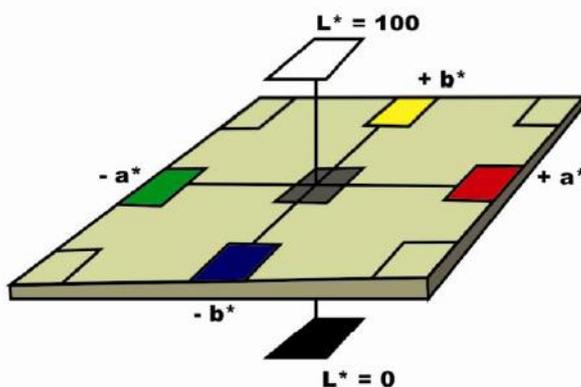
**Figura 15.** (A) Dimensões do corpo de prova; (B) Dimensões do suporte de latão e (C) Modelo do sistema de tubo de vidro com rolha vedada com papel alumínio, contendo a solução reagente e o suporte com os corpos de prova.

**Tabela 6.** Dimensões referentes as figuras 13 (A) e 13 (B).

Condição	Dimensões (mm)
A	$38 \pm 12,5$
B	$13 \pm 0,8$
C	2
D	0,30 a 0,40
E	$11,75 \pm 0,05$

#### 4.3.7. Colorimetria

A alteração de cor foi avaliada por meio do espectrofotômetro de reflectância portátil (Espectro-guide, Byk Gardner®, USA), no Lapol. A mensuração das possíveis alterações de cor foi avaliada de acordo com a Commission Internationale de l'Éclairage (CIE)  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (LAB) de escala de cor. O sistema de avaliação de cores de acordo com a Commission Internationale de l'Éclairage (CIE) determina a cor de forma quantitativa por meio de três parâmetros ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ). Na escala de cor CIELAB,  $L^*$  é a medida do brilho do objeto e é quantificada em uma escala onde o preto apresenta um valor de  $L^*$  igual a zero e a luz totalmente refletida um valor de  $L^*$  igual a 100. Por sua vez,  $a^*$  é a medida da quantidade de vermelho ( $+a^*$ ) e verde ( $-a^*$ ) e  $b^*$  a quantidade de amarelo ( $+b^*$ ) e azul ( $-b^*$ ) [36]. Na Figura 16 [36] observa-se o espaço CIELAB, representando o sistema de colorimetria para mensuração de cor em coordenadas retangulares.



**Figura 16.** Espaço CIELAB.

#### 4.3.8. Envelhecimento Acelerado

Foi utilizado o sistema acelerado de envelhecimento para não-metálicos (C-UV, COMEXIM-SP), do Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem, simulando 9 meses e 12 meses de envelhecimento através de 500 horas e 1000 horas, respectivamente, de uso da máquina. O ensaio foi realizado seguindo a norma ASTM G154-12 [37], operando com lâmpadas do tipo UV-B (radiação entre 280 e 315 nm), com ciclo de exposição UV-B com períodos de 8 horas a  $(70 \pm 3)^\circ\text{C}$  e 4 horas de condensação a  $(50 \pm 3)^\circ\text{C}$ . Na tabela 7 é

---

possível verificar a correlação de tempo de exposição no equipamento com a quantidades de meses equivalentes, conforme instruções do equipamento.

**Tabela 7.** Correlação: meses x horas de equipamento.

Meses	Horas
3	120
6	240
9	500
12	1000
24	1500
36	2000
60	2500 a 3000

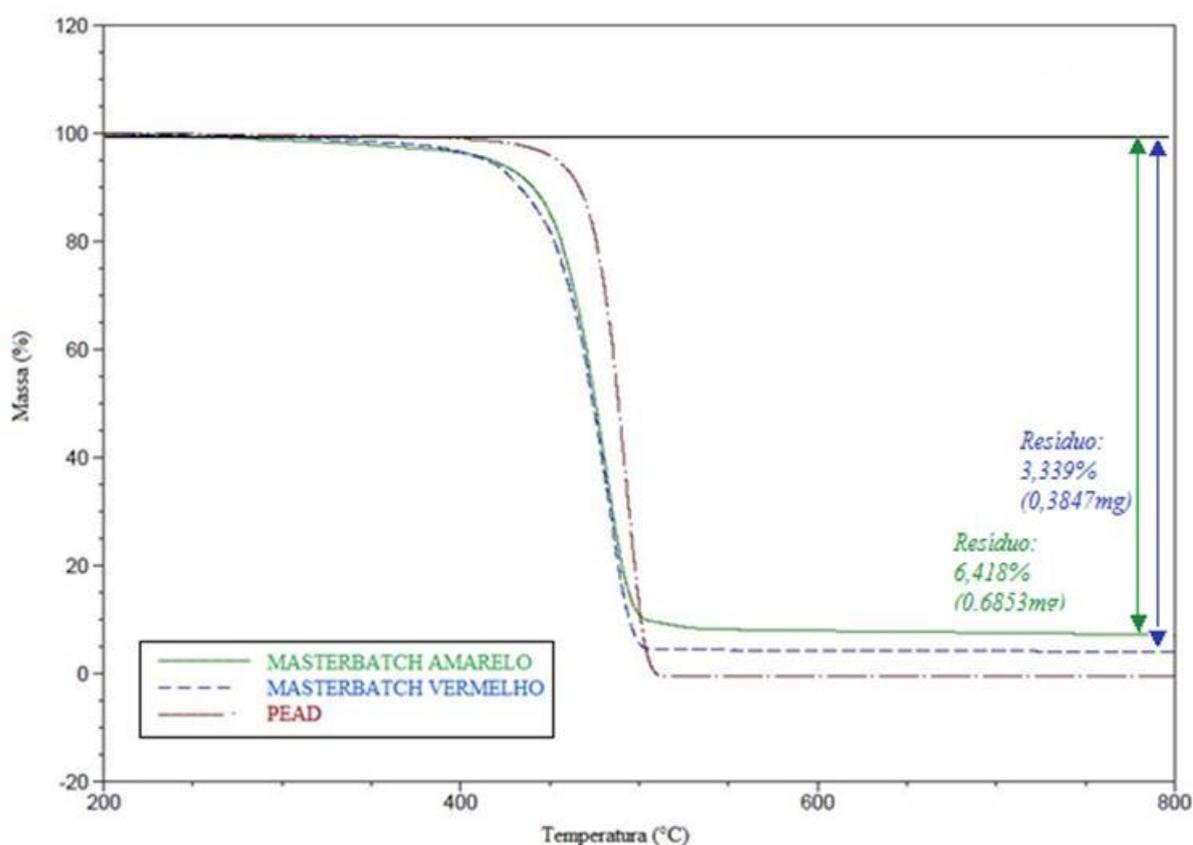
---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1. Propriedades térmicas dos grânulos

A Figura 17 mostra as curvas termogravimétricas do PEAD e dos masterbatches, onde é possível verificar que a decomposição térmica se inicia em temperaturas distintas. A degradação do PEAD inicia na temperatura de aproximadamente 425°C. Esse resultado está relacionado à estrutura química das poliolefinas e é característico do PEAD [38], enquanto os masterbatches amarelo e vermelho começam a degradar em torno de 350°C.

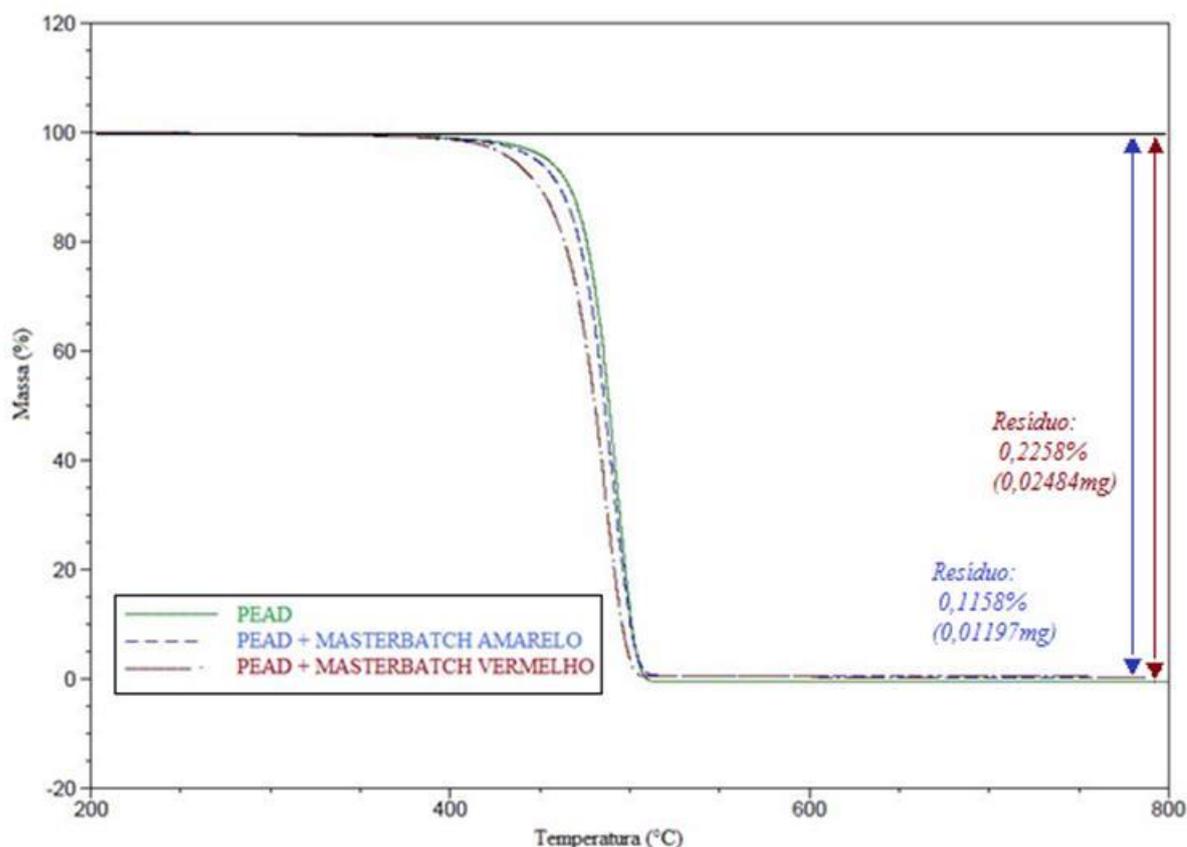
Outro parâmetro que se pode determinar nas curvas é o teor de resíduos após a degradação térmica. Pode-se notar também que o teor de resíduos é maior para os masterbatches em relação ao PEAD, destacando-se o masterbatch amarelo, indicando que além do pigmento, há carga inorgânica.



**Figura 17.** Termograma TGA do PEAD e dos masterbatches.

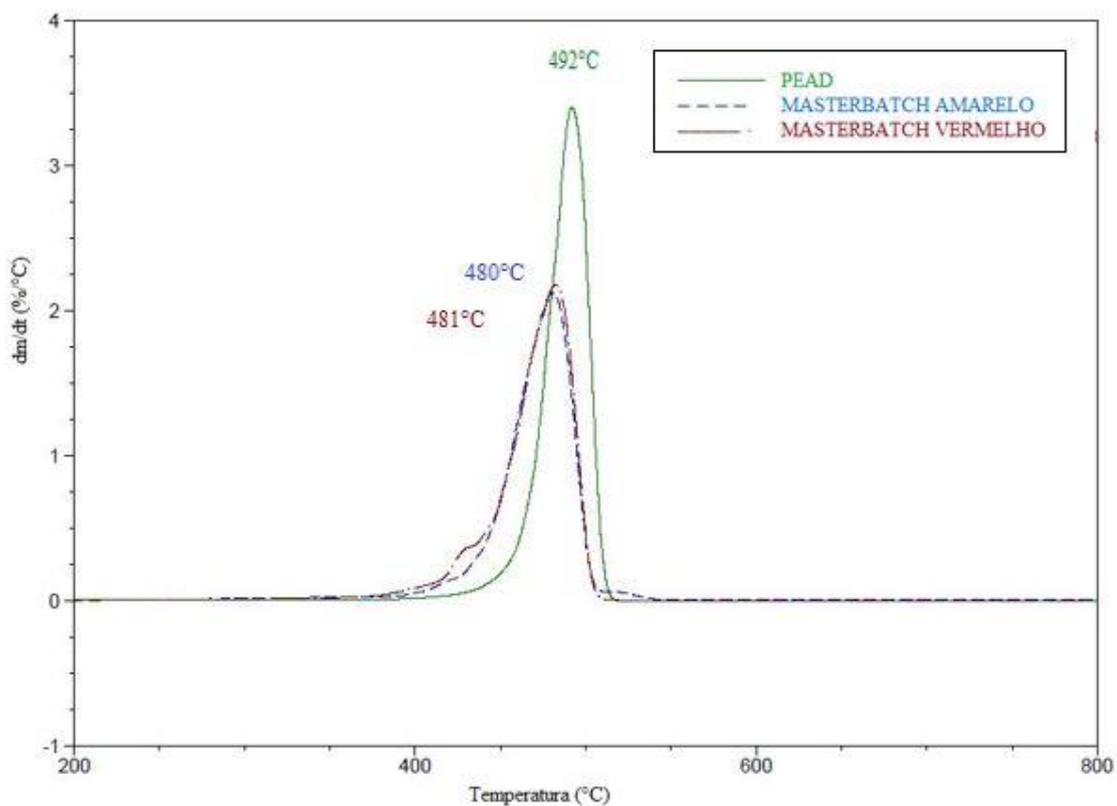
Na Figura 18 são apresentadas as curvas termogravimétricas do PEAD e dos compostos de PEAD + masterbatch onde é possível verificar que os compostos apresentam

estabilidade térmica mais próximas ao PEAD do que as amostras da Figura 17. Porém destaca-se que o composto de PEAD com o masterbatch amarelo apresentou estabilidade similar ao PEAD. É possível verificar o ponto de inflexão da curva no início da degradação. Subtraindo-se esse percentual e a carga residual temos valor percentual de pigmento no material.

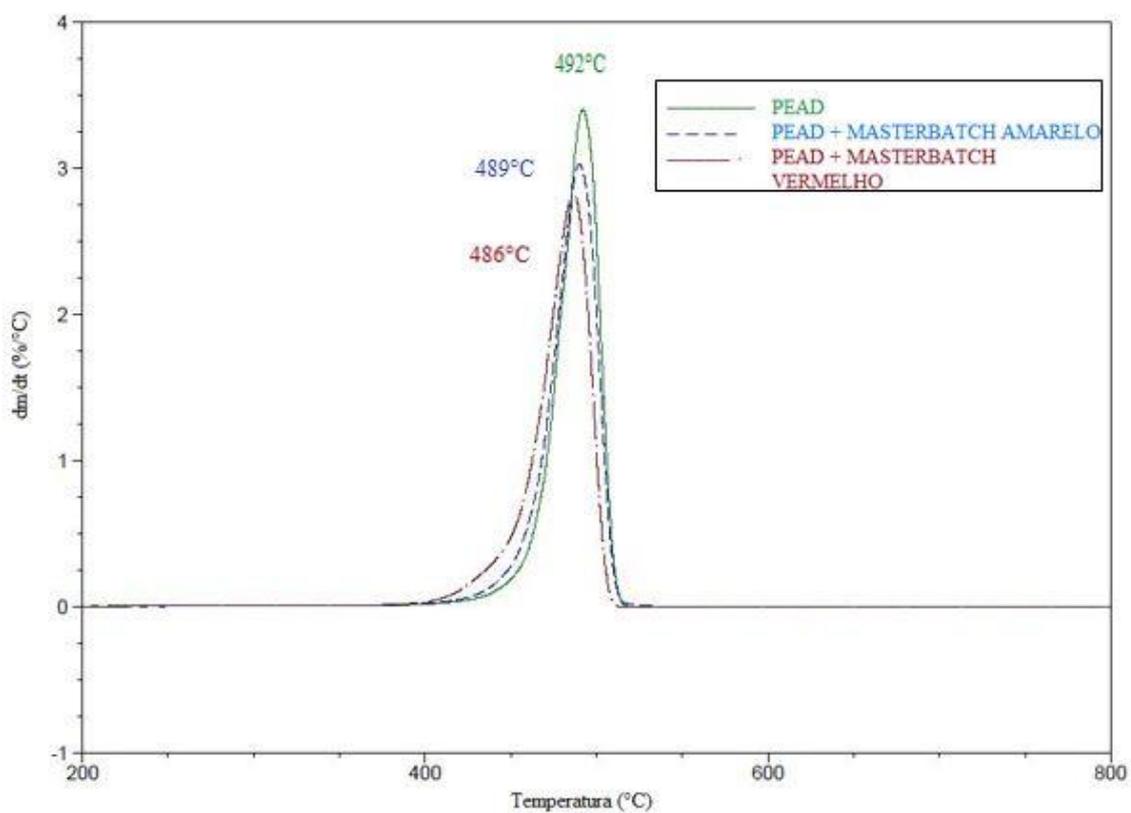


**Figura 18.** Termograma TGA do PEAD e das amostras de PEAD + masterbatch.

Nas Figuras 19 e 20 são apresentadas as curvas da primeira derivada da curva de perda de massa em relação ao tempo, em função da temperatura ( $dm/dt = f(T)$ ), que fornece informações a respeito do número de processos de perda de massa que estão ocorrendo e da temperatura em que elas ocorrem com a máxima velocidade. As curvas indicam que o processo de decomposição térmica do masterbatch e das amostras PEAD + masterbatch ocorre em dois eventos, isto é, a presença de um ombro seguido de um pico, sendo mais visíveis na Figura 19. Na Figura 20, o primeiro pico DTG, que correspondente ao masterbatch é quase despercebido por apresentar menor teor de masterbatch no PEAD.



**Figura 19.** Termograma TGA da derivada da massa (DTG) do PEAD e das amostras de masterbatch.



**Figura 20.** Termograma TGA da derivada da massa (DTG) do PEAD e das amostras de PEAD + masterbatch.

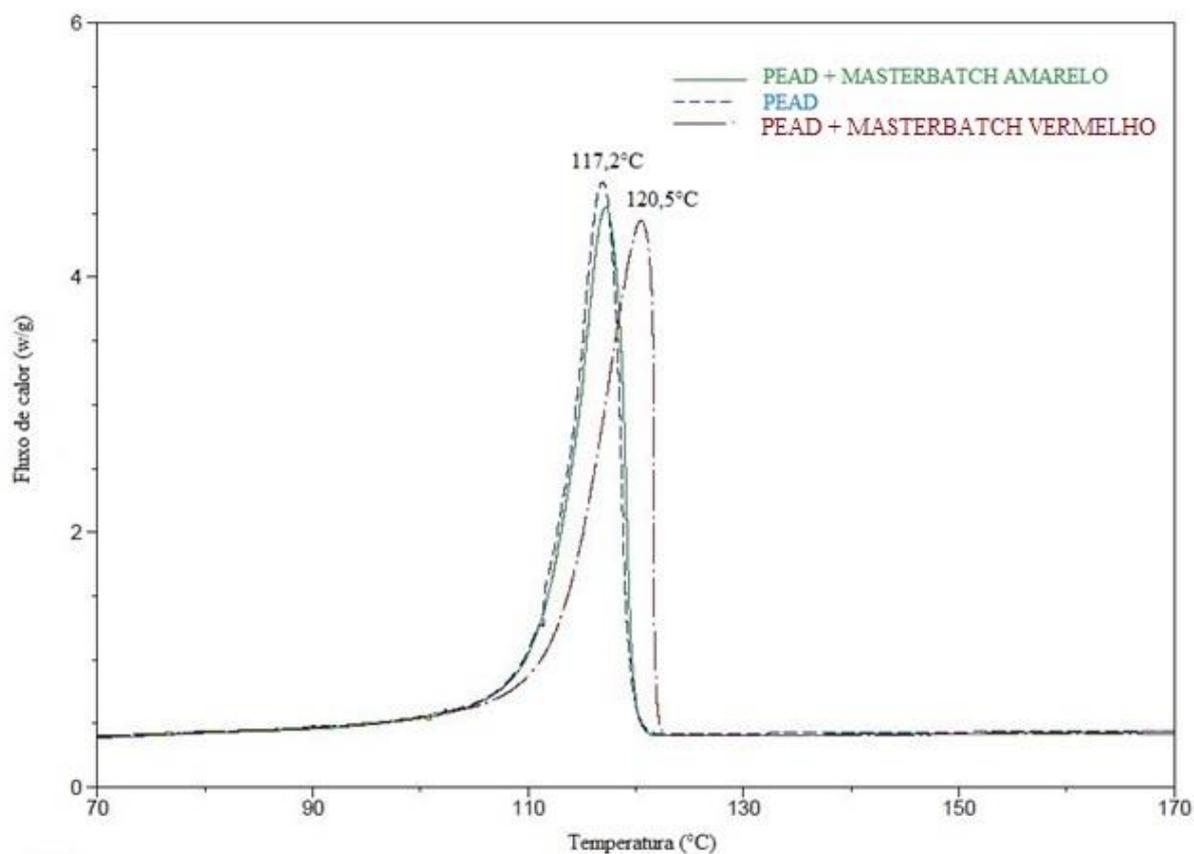
A Tabela 8 consolida um resumo dos resultados da análise termogravimétrica, tais como as temperaturas iniciais e finais de degradação térmica e a massa residual das amostras estudadas. Verificou-se que a estabilidade térmica de ambos masterbatches é inferior à estabilidade do PEAD e os compostos de PEAD + masterbatch apresentaram estabilidade térmica intermediária.

**Tabela 8.** Resultados obtidos por TGA das amostras avaliadas.

Amostra	Temperatura de início de degradação térmica (°C)	Massa de pigmento (%)	Massa de polímero (%)	Cinzas (%)	Temperatura do pico DTG (°C)	
					I	II
Masterbatch amarelo	350	5	88,6	6,4	425	480
Masterbatch vermelho	350	9	87,6	3,4	440	482
PEAD	425	0	100	0	-	492
PEAD + masterbatch amarelo	417	3	96,8	0,12	-	489
PEAD + masterbatch vermelho	415	3	96,7	0,23	-	486

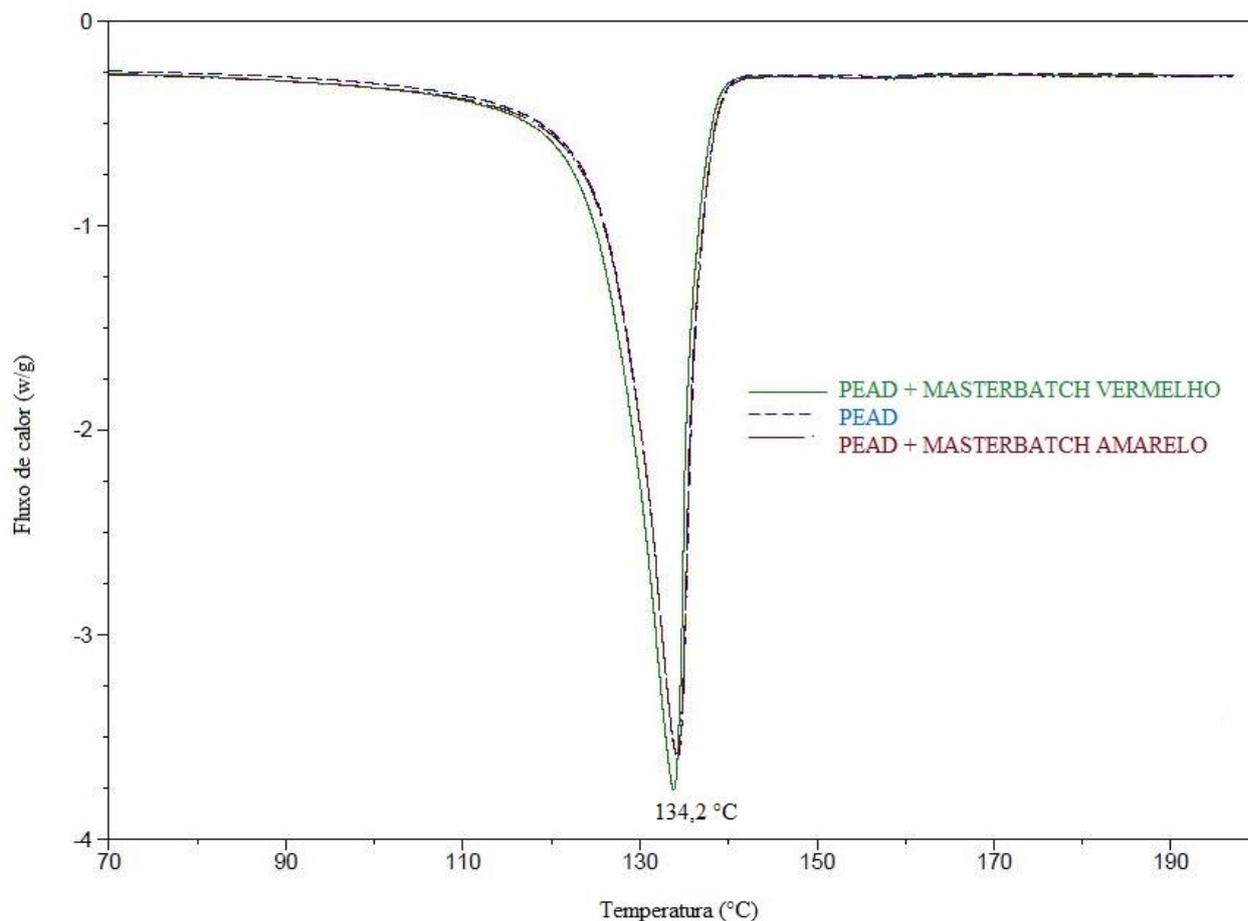
## 5.2. Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Na análise de DSC foram obtidas as curvas para temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) e de fusão ( $T_m$ ) das amostras, conforme Figura 21 e Figura 22, respectivamente. No resfriamento das amostras, onde é possível visualizar o pico exotérmico de cristalização do PEAD ser semelhante ao do composto amarelo, já o composto vermelho apresentou a temperatura do pico deslocado a temperatura maior.



**Figura 21.** Termogramas DSC exotérmicos das amostras de PEAD.

Com relação a temperatura de fusão das amostras avaliadas mostradas na Figura 22, observa-se que todas apresentaram a mesma temperatura do pico endotérmico correspondente a fusão do PEAD, porém observa-se um sutil alargamento do pico a temperatura ligeiramente menor do composto vermelho.



**Figura 22.** Curvas DSC endotérmicas das amostras de PEAD.

A Tabela 9 consolida todos os dados obtidos via DSC: temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ), percentual de cristalinidade e entalpia de fusão do segundo aquecimento.

**Tabela 9.** Resultados obtidos por DSC das amostras avaliadas.

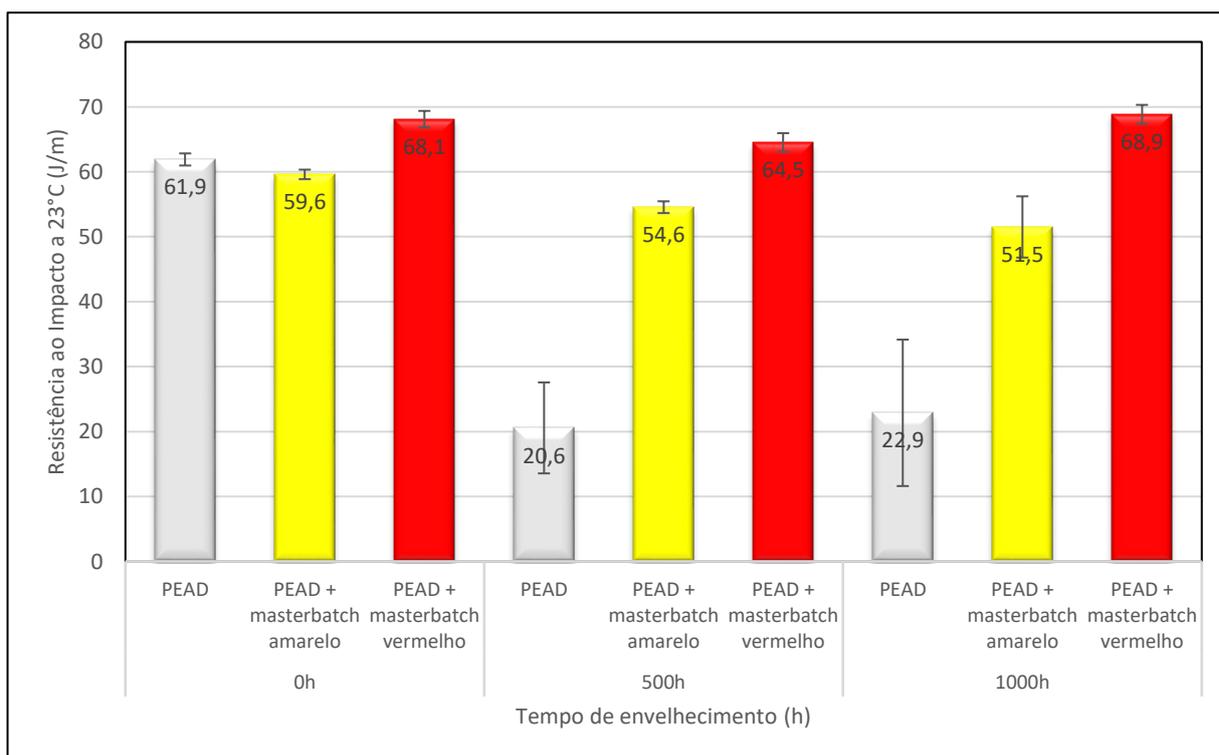
Amostra	$T_m$ (°C)	Entalpia de fusão (J/g)	$T_c$ (°C)	Cristalinidade (%)
PEAD	134	174	117	61
PEAD + masterbatch amarelo	134	176	117	61
PEAD + masterbatch vermelho	134	192	120	67

Os resultados obtidos não demonstram diferenças significativas entre as temperaturas de fusão e de cristalização das amostras de PEAD. Para a amostra PEAD + masterbatch se

observa uma maior entalpia de fusão, assim como um aumento no percentual de cristalinidade.

### 5.3. Resistência ao Impacto

Os resultados do ensaio de impacto nas amostras de PEAD e dos compostos antes e após envelhecimento em câmara UV por 500h e 1000h são apresentados na Figura 23. Foram utilizados dez corpos de prova para cada condição analisada e todos os corpos de prova não envelhecidos (tempo = 0h) apresentaram fratura com quebra do tipo “P” (parcial). Após envelhecimento os compostos continuaram com o tipo de fratura “P”, porém, os corpos de prova do PEAD puro com 1000h de envelhecimento apresentaram quebra do tipo “C” (completa), conforme mostrado na Figura 24.



**Figura 23.** Resistência ao impacto Izod a 23°C das amostras de PEAD em função do tempo de envelhecimento.

A incorporação do masterbatch amarelo provocou uma leve diminuição da resistência ao impacto do PEAD não envelhecido, enquanto o PEAD com masterbatch vermelho apresentou resistência ao impacto superior ao PEAD não envelhecido em

aproximadamente 10%. Com o envelhecimento, percebe-se uma acentuada diminuição de resistência ao impacto do PEAD sem aditivos, enquanto a diminuição é menos brusca nas amostras pigmentadas.

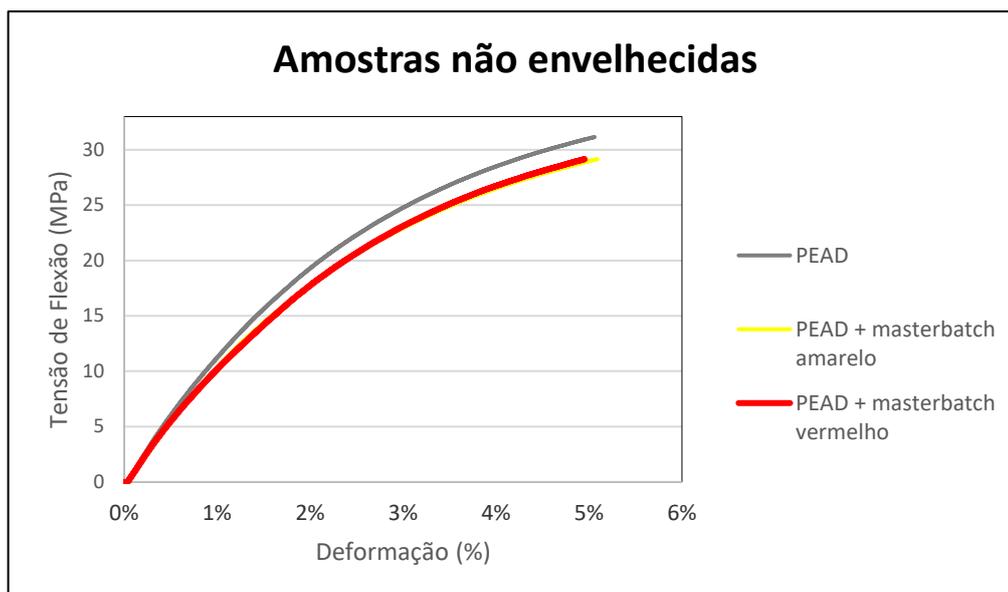


**Figura 24.** Corpos de prova após o ensaio de impacto Izod a 23°C, conforme o tempo de envelhecimento.

A quebra do tipo “C” (completa) observada para o PEAD puro após 1000h de envelhecimento se deve à degradação fotoquímica que torna o material mais frágil devido ao rompimento das cadeias moleculares ou reticulação intermolecular, que torna o material mais rígido e conseqüentemente mais frágil. É evidenciado que as amostras pigmentadas apresentam maior estabilidade em relação à degradação fotoquímica. O masterbatch atua como modificador de impacto, aumentando a tenacidade do material.

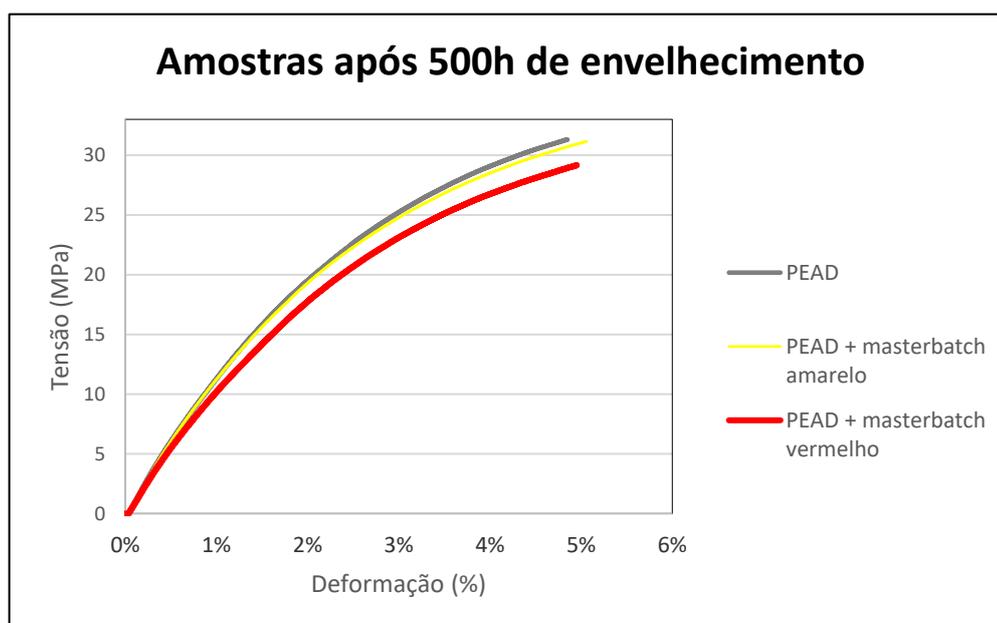
#### 5.4. Módulo de Flexão secante a 1%

A Figura 25 mostra as curvas de tensão de flexão versus deformação das amostras de PEAD puro e aditivadas. É possível observar que o masterbatch afeta o comportamento do material, provocando diminuição da resistência à flexão do polímero, gerando uma redução de aproximadamente 8% no módulo de flexão das amostras pigmentadas com relação ao PEAD puro.



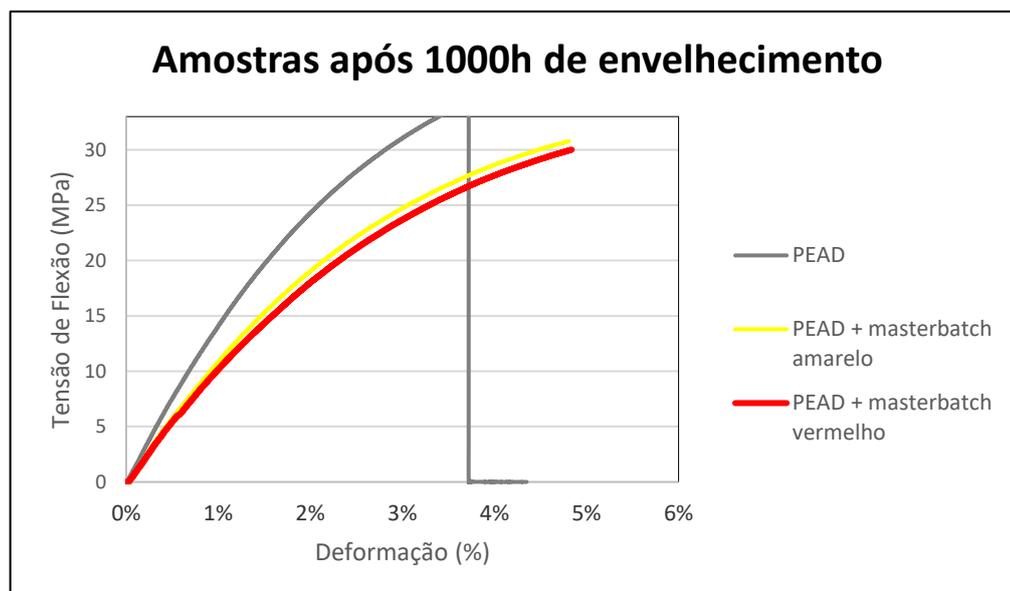
**Figura 25.** Ensaio de flexão para as amostras não envelhecidas.

A Figura 26 mostra as curvas de tensão de flexão versus deformação das amostras após 500h de envelhecimento acelerado. Observa-se o mesmo comportamento entre as amostras, entretanto, a redução do módulo de flexão é acentuada, apresentando uma queda de 15% e 20% para o PEAD + masterbatch amarelo e PEAD + masterbatch vermelho, respectivamente.



**Figura 26.** Ensaio de flexão para as amostras após 500h de envelhecimento acelerado.

A Figura 27 mostra as curvas de tensão de flexão versus deformação das amostras após 1000h de envelhecimento acelerado. Observa-se o mesmo comportamento entre as amostras e ocorre queda de 20% e 25% no módulo de flexão em relação ao PEAD puro para o PEAD + masterbatch amarelo e PEAD + masterbatch vermelho, respectivamente.



**Figura 27.** Ensaio de flexão para as amostras após 1000h de envelhecimento acelerado.

Na tabela 10 estão consolidados os valores de módulo de flexão secante a 1% e além da redução do módulo nas amostras aditivadas, é possível verificar que o PEAD puro apresenta um ligeiro acréscimo no módulo com o decorrer do envelhecimento. Nas amostras aditivadas o comportamento inicial é de aumento do módulo nas 500h iniciais, seguido de um decréscimo entre 500h e 1000h.

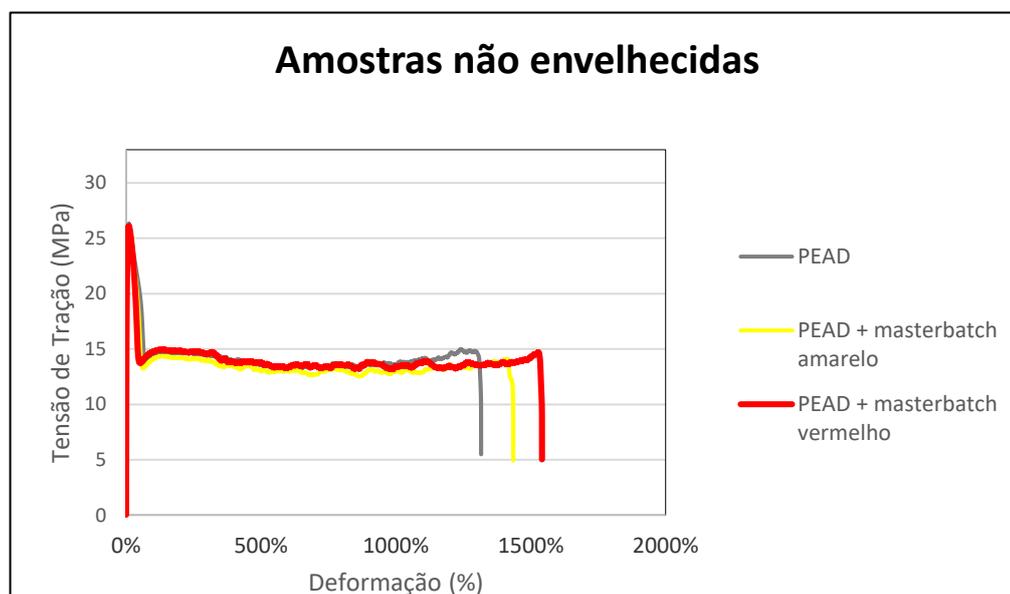
**Tabela 10.** Módulo de flexão secante a 1% (MPa) para as amostras.

Amostra	Tempo de envelhecimento		
	0h	500h	1000h
PEAD	1.119 ± 14	1.325 ± 49	1.369 ± 63
PEAD + masterbatch amarelo	1.034 ± 11	1.125 ± 9	1.086 ± 7
PEAD + masterbatch vermelho	1.019 ± 10	1.060 ± 15	1.025 ± 30

A exposição à radiação UV pode ocasionar a cisão de cadeias e também favorecer a reticulação das cadeias. A reticulação é evidenciada no PEAD puro que apresentou um aumento gradual do módulo com o tempo de envelhecimento, indicando maior rigidez e fragilidade do material. As amostras pigmentadas também apresentaram variação do módulo de flexão ao longo do estudo, entretanto, em menor escala, principalmente para as amostras vermelhas, indicando maior estabilidade do polímero.

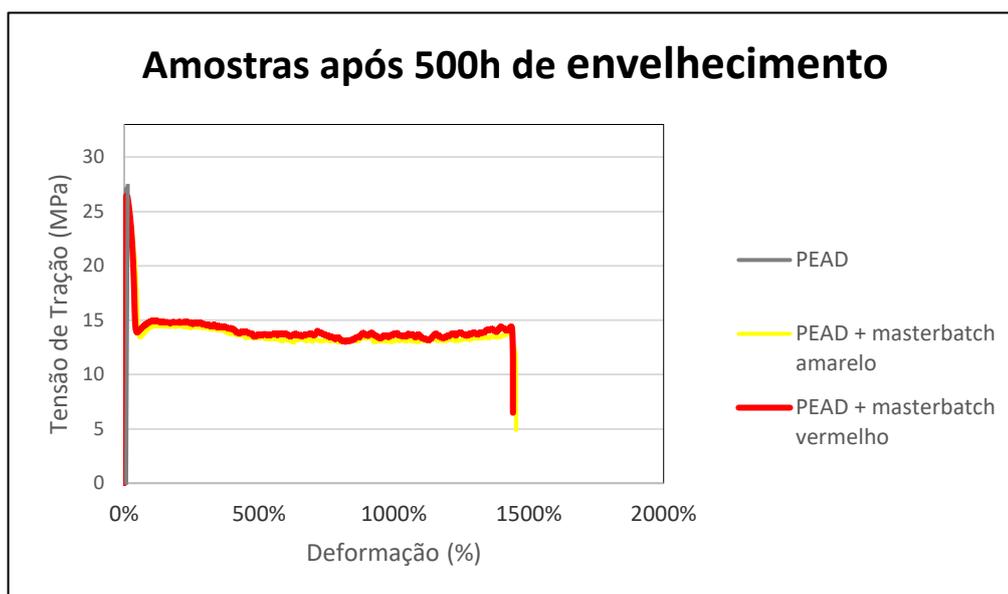
### 5.5. Resistência sob Tração

A Figura 28 apresenta as curvas de tensão de tração versus deformação das amostras de PEAD puro e aditivadas. É possível observar que o masterbatch afeta o comportamento do material, aumentando o alongamento na ruptura do polímero, provavelmente devido ao veículo do masterbatch (PEBD). Não são observadas variações significativas nas propriedades de tensão no escoamento e na ruptura.



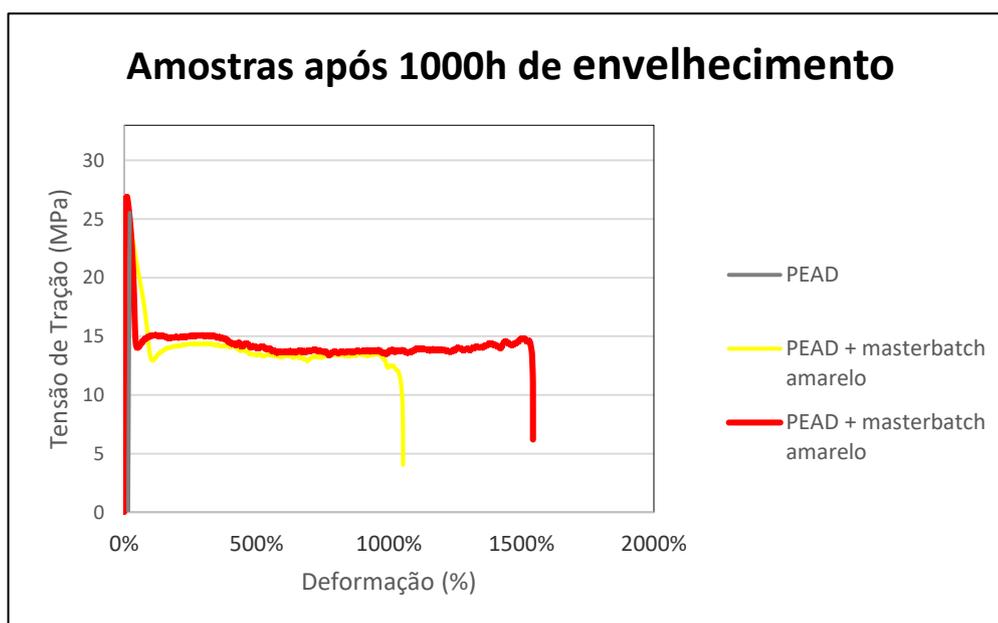
**Figura 28.** Ensaio de tração para as amostras não envelhecidas.

Na Figura 29 observam-se as curvas do ensaio de tração das amostras com 500h de envelhecimento acelerado. Ocorre uma elevação brusca no alongamento na ruptura das amostras com masterbatch com relação ao PEAD puro, que apresentaram valores em torno de 1420% e 5%, respectivamente.



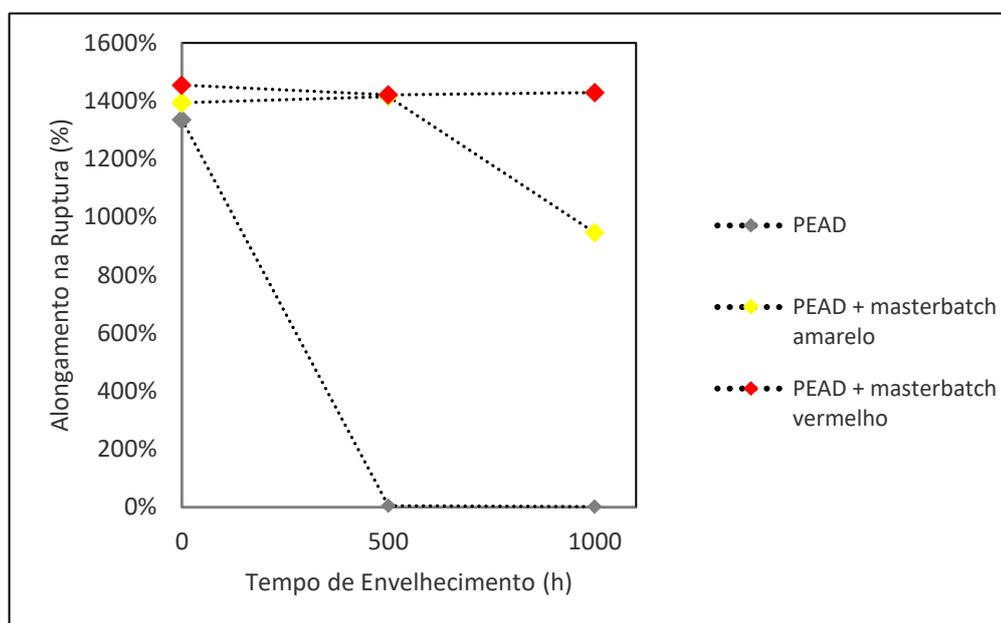
**Figura 29.** Ensaio de tração para as amostras após 500h de envelhecimento acelerado.

A Figura 30 apresenta as curvas de tensão de tração versus deformação das amostras após 1000h de envelhecimento. A amostra de PEAD puro rompeu rapidamente, apresentando apenas 2% de alongamento, portanto, não é possível visualizar a curva no gráfico, enquanto a amostra com colorante amarelo apresentou um alongamento de 946% e com colorante vermelho se manteve no mesmo patamar das amostras anteriores, apresentando um alongamento na ruptura de 1429%.



**Figura 30.** Ensaio de tração para as amostras após 1000h de envelhecimento acelerado.

A Figura 31 apresenta as variações da propriedade de alongamento na ruptura, obtida nos ensaios de tração da amostra de PEAD e dos compostos antes e após envelhecimento acelerado.



**Figura 31.** Alongamento na ruptura obtido no ensaio de tração.

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos para as amostras em todas as condições de ensaio. Não são observadas variações significativas nos valores de tensão no escoamento e na ruptura, entretanto, o alongamento na ruptura possui valores elevados nas amostras pigmentadas, mesmo após o envelhecimento. Nestes casos, as amostras com masterbatch vermelho mantiveram o alongamento em torno de 1400% enquanto o PEAD puro apresentou uma redução de 1336% para 5% com 500h e 2% com 1000h de envelhecimento, indicando um enrijecimento, provavelmente, produto da degradação com reticulação intermolecular.

**Tabela 11.** Ensaio de tração para as amostras.

Amostra	Tempo de envelhecimento (h)	Tensão no Escoamento (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
PEAD	0	26,3 ± 0,1	15,2 ± 0,4	1336 ± 42,6
PEAD + masterbatch amarelo	0	25,3 ± 0,1	14,0 ± 0,3	1394 ± 52,8
PEAD + masterbatch vermelho	0	26,0 ± 0,1	14,4 ± 0,3	1455 ± 45,8
PEAD	500	27,1 ± *	24,4 ± 2,1	5 ± 2,4
PEAD + masterbatch amarelo	500	25,9 ± 0,1	14,1 ± 0,2	1415 ± 16,1
PEAD + masterbatch vermelho	500	25,9 ± 0,2	24,4 ± 0,6	1421 ± 41,7
PEAD	1000	*	18,3 ± 2,3	2 ± 0,4
PEAD + masterbatch amarelo	1000	26,4 ± 0,2	13,5 ± 0,6	946 ± 207,1
PEAD + masterbatch vermelho	1000	26,8 ± 0,2	14,2 ± 0,3	1429 ± 68,7

\*Não foi possível determinar o valor durante o ensaio devido à sensibilidade do equipamento.

Os resultados deixam claro que a presença do pigmento vermelho no material estabiliza o PEAD frente à fotodegradação. Esta estabilização pode ser devida a um efeito de ocultação, em que o pigmento impede que grande parte da radiação capaz de promover reações degradativas penetre no interior do material [40]. O fato das amostras com masterbatch amarelo apresentarem uma estabilidade menor do que a do masterbatch vermelho pode indicar que o efeito de ocultação está sendo contrabalançado com um efeito de fotossensibilização promovido pelo próprio pigmento. Existe uma tendência de colorantes amarelos serem mais fotoativos que os de outras cores e a região de absorção dos colorantes desta cor pode ser uma possível explicação para este fato [39, 40].

#### 5.6. Resistência ao stress-cracking

Os resultados de resistência ao stress-cracking das amostras, representados pelo tempo de falha dos corpos de prova encontram-se na Tabela 12, onde se observa uma redução da resistência ao tenso-fissuramento com a adição do masterbatch. Foram utilizados dez corpos de prova para cada amostra e não foram avaliadas amostras após o envelhecimento acelerado.

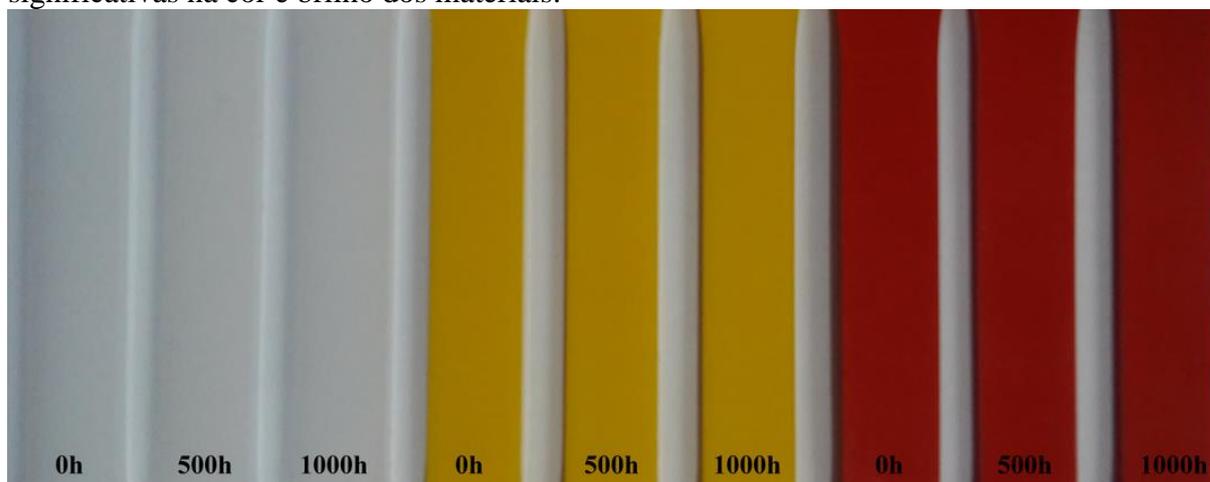
**Tabela 12.** Resistência ao stress-cracking (h).

Amostra	Resistência ao stress-cracking (h)
PEAD	1,6
PEAD + masterbatch amarelo	1,5
PEAD + masterbatch vermelho	1

Defeitos na superfície do material produzem concentração de tensões que facilitam a formação de pré-fissuras, acelerando, portanto, o processo de ruptura frágil. Tais defeitos incluem entalhes, vazios, inclusões e heterogeneidades [14]. Observa-se, nas amostras não envelhecidas, que a adição do masterbatch reduz a resistência ao stress-cracking do PEAD, podendo este efeito ser explicado pela inserção de heterogeneidades na cadeia. Nos compostos vermelhos a redução foi mais pronunciada e isso se deve à estrutura química do pigmento vermelho que possui um menor impedimento estérico na sua estrutura molecular, com relação ao amarelo, permitindo que o tensoativo entre em contato com as cadeias poliméricas, levando ao desembaraçamento e estiramento das regiões amorfas.

### 5.7. Propriedades colorimétricas e ópticas antes e após o envelhecimento

Na Figura 32 é possível observar os corpos de prova de PEAD puro e com colorantes, conforme o tempo de envelhecimento. A olho nu, não foram observadas variações significativas na cor e brilho dos materiais.

**Figura 32.** Corpos de prova conforme tempo de envelhecimento.

Nas Tabelas 13, 14 e 15, são apresentados os resultados da análise de cor, conforme sistema CIELAB que permitem avaliar a alteração da cor e brilho das amostras. Os resultados podem ser observados nas Figuras 33, 34 e 35 para a variação de cada coordenada com o tempo e na Figura 36 a variação do brilho das amostras com o tempo.

**Tabela 13.** Medidas de cor das amostras sem envelhecimento.

Amostra	L*	a*	b*	Brilho
PEAD	75,39 ± 0,28	-1,15 ± 0,14	-2,64 ± 0,27	76,8 ± 6,1
PEAD + masterbatch amarelo	76,2 ± 0,49	17,41 ± 0,36	73,66 ± 0,43	70,7 ± 4,3
PEAD + masterbatch vermelho	46,12 ± 0,17	52,85 ± 1,83	28,64 ± 1,33	70,4 ± 2,5

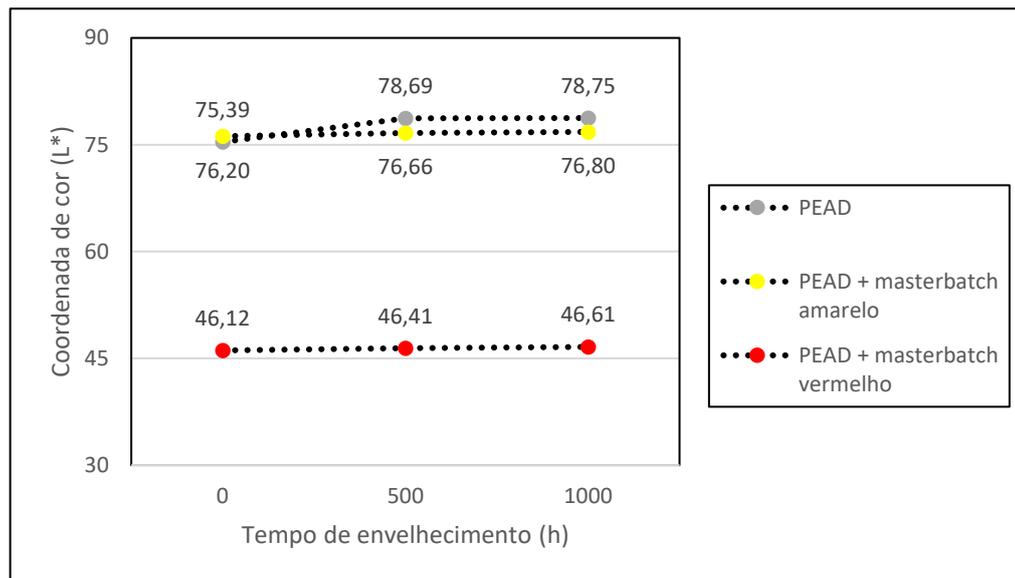
**Tabela 14.** Média e desvio padrão das medidas de cor das amostras após 500h de envelhecimento.

Amostra	L*	a*	b*	Brilho
PEAD	78,69 ± 0,08	-1,51 ± 0,02	-2,47 ± 0,03	77,6 ± 0,53
PEAD + masterbatch amarelo	76,66 ± 0,27	17,85 ± 0,04	74,18 ± 0,16	75,8 ± 5,9
PEAD + masterbatch vermelho	46,41 ± 0,27	53,48 ± 0,32	29,02 ± 0,14	70,4 ± 4,32

**Tabela 15.** Média e desvio padrão das medidas de cor das amostras após 1000h de envelhecimento.

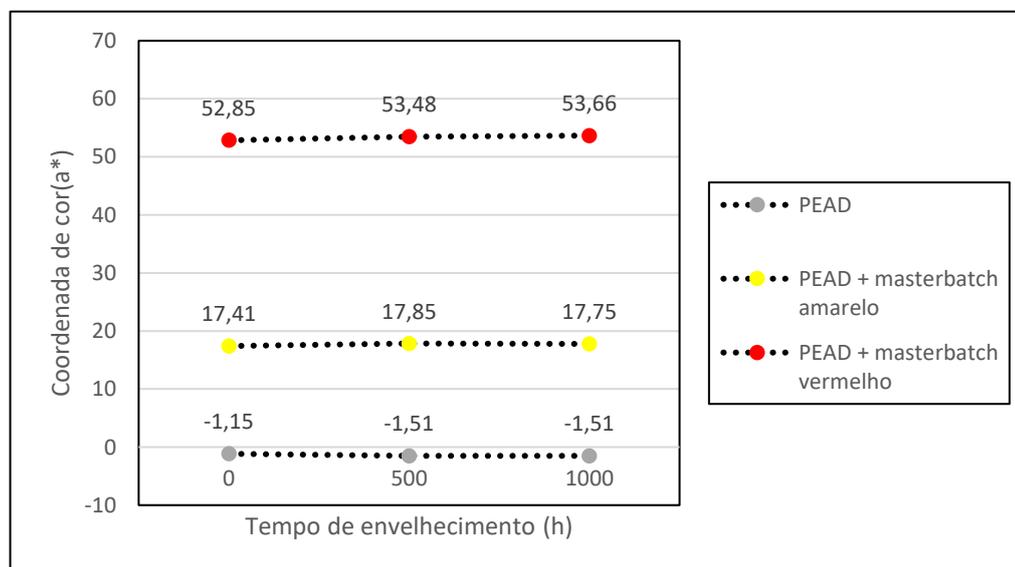
Amostra	L*	a*	b*	Brilho
PEAD	78,75 ± 0,17	-1,51 ± 0,08	-2,48 ± 0,45	78,27 ± 4,11
PEAD + masterbatch amarelo	76,80 ± 0,10	17,75 ± 0,06	74,22 ± 0,10	78,25 ± 1,75
PEAD + masterbatch vermelho	46,61 ± 0,01	53,66 ± 0,01	29,19 ± 0,06	78,06 ± 1,58

Através do gráfico da coordenada L\*, quantificada em uma escala onde o preto apresenta um valor de L\* igual a zero e a luz totalmente refletida um valor de L\* igual a 100 (branco), verifica-se uma tendência à refletância para todas as amostras conforme se avança com o envelhecimento.



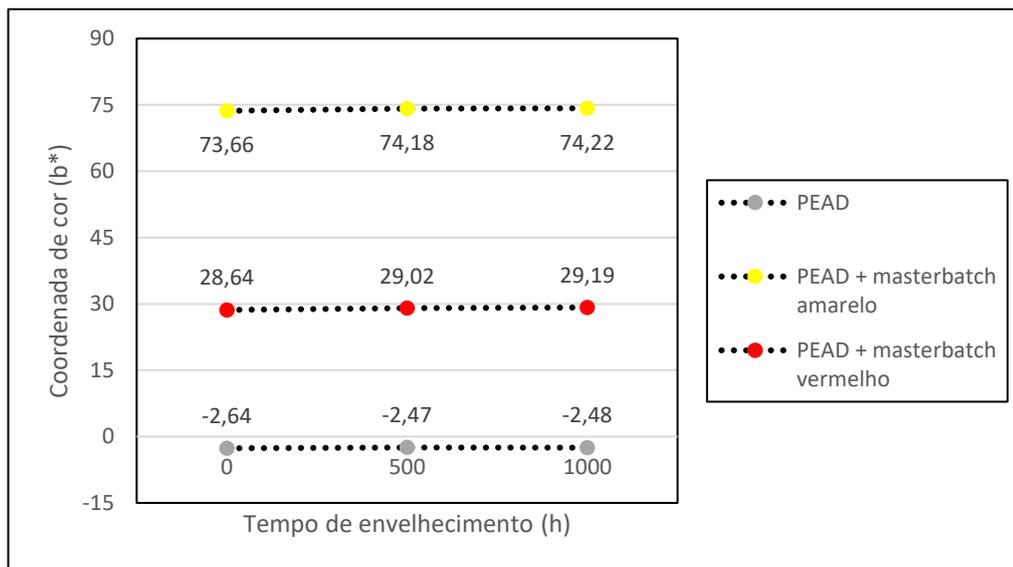
**Figura 33.** Coordenada de cor L\* em função do tempo de envelhecimento.

Observa-se pela a coordenada  $a^*$ , que é a medida da quantidade de vermelho e verde, que as amostras sofreram pouca variação com o envelhecimento. As amostras pigmentadas apresentaram resultados aproximadamente constantes, enquanto as amostras de PEAD puro apresentaram redução do valor, indicando maior tendência ao verde que se manteve estável no envelhecimento.



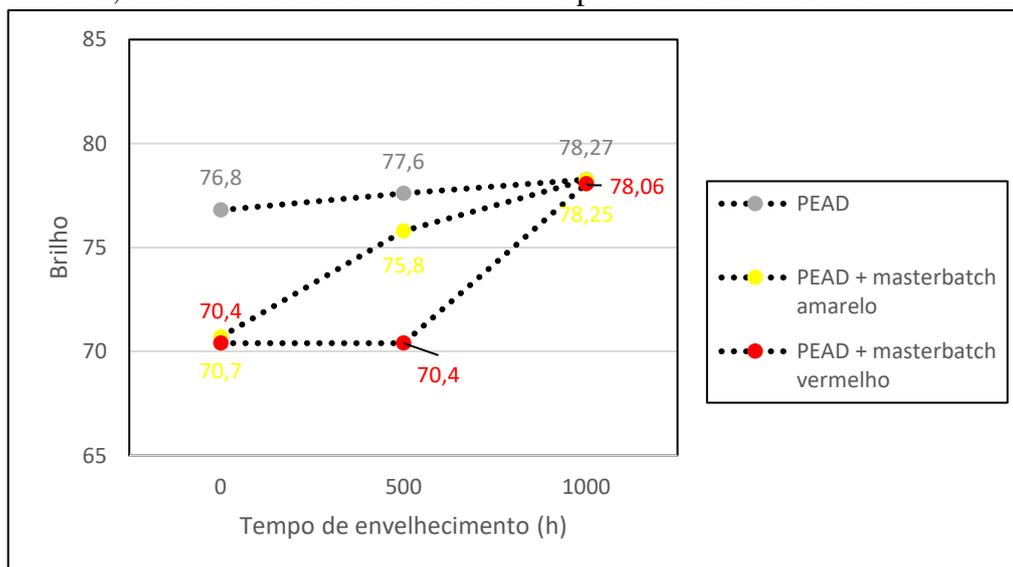
**Figura 34.** Coordenada de cor  $a^*$  em função do tempo de envelhecimento.

No gráfico da coordenada  $b^*$ , que é a quantidade de amarelo e azul, todas as amostras apresentaram um ligeiro aumento nos valores de  $b^*$ , indicando o amarelamento.



**Figura 35.** Coordenada de cor  $b^*$  em função do tempo de envelhecimento.

A Figura 37 apresenta a variação do brilho das amostras em relação ao tempo de envelhecimento, evidenciando o aumento do brilho para todas as amostras de PEAD.



**Figura 36.** Brilho das amostras em função do tempo de envelhecimento.

Não foi observada variação intensa na cor, mas houve variação na propriedade óptica de brilho, resultado inesperado e que pode ser resultado da migração de aditivos utilizados no processamento do masterbatch para a superfície da peça, como por exemplo, aditivo auxiliar de fluxo.

## 6. CONCLUSÕES

- Foi observado por TGA que a estabilidade térmica é maior para o PEAD, e há maior instabilidade térmica para os masterbatches puros;
  - As propriedades térmicas ( $T_c$  e  $T_m$ ) do PEAD foram pouco afetadas pelo masterbatch;
  - Houve um ligeiro aumento da cristalinidade do composto com masterbatch vermelho;
  - Os compostos apresentaram maior resistência ao impacto e maior alongamento na ruptura em relação ao PEAD puro após o envelhecimento, além de, estabilidade dos resultados (principalmente para o composto vermelho);
  - As propriedades de Tensão no Escoamento e de Tensão na Ruptura não apresentaram variações significativas;
  - Os compostos apresentaram menor rigidez que o PEAD;
  - A resistência ao stress-cracking sofreu redução com a adição do masterbatch vermelho;
  - A análise colorimétrica não indicou variação significativa da cor dos compostos;
  - Houve aumento do brilho dos compostos;
  - A incorporação dos masterbatches favoreceu de forma geral as propriedades mecânicas do PEAD e isso pode ser explicado devido ao veículo polimérico utilizado nos masterbatches (PEBD). Após o envelhecimento acelerado, os resultados estáveis se devem ao efeito de reflexão da radiação pelo pigmento ( $TiO_2$  + orgânico) no masterbatch.
-

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

- Analisar a morfologia dos materiais estudados;
  - Adicionar 3% de PEBD ao mesmo PEAD;
  - Expor as amostras a um maior tempo envelhecimento;
  - Avaliar e comparar o processamento em extrusora monorosca.
-

---

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] Meyers M. A.; Chawla, K. K. Mechanical Behavior of Materials, 2<sup>a</sup> ed., Cambridge University Press, 2009.
  - [2] Abiplast. Perfil 2011, Indústria brasileira de transformação de material plástico. Abiplast, 2011. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/perfil\\_2011.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/perfil_2011.pdf)>. Acesso em 05 de Outubro de 2016.
  - [3] Abiplast. Perfil 2015, Indústria brasileira de transformação de material plástico. Abiplast, 2015. Disponível em: <[http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil\\_2015\\_ok.pdf](http://file.abiplast.org.br/download/2016/perfil_2015_ok.pdf)>. Acesso em 04 de Outubro de 2016.
  - [4] Rabello, M.; De Paoli, M.A. Aditivação de Termoplásticos, São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2013.
  - [5] Cromex. Os bastidores da cor, 2001. Disponível em: <[www.cromex.com.br/cromex\\_os\\_bastidores\\_da\\_cor.pdf](http://www.cromex.com.br/cromex_os_bastidores_da_cor.pdf)>. Acesso em 04 de Outubro de 2016.
  - [6] Associação Brasileira da Indústria Química. Corantes e pigmentos, 2016. Disponível em: <<http://www.abiquim.org.br/comissao/setorial/corantes-pigmentos/especificidade/historico-aplicacao>>. Acesso em 05 de Outubro de 2016.
  - [7] Veloso, L. A. Dossiê Técnico Corantes e Pigmentos, Instituto de Tecnologia do Paraná, 2012. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/>> . Acesso em 05 de Outubro de 2016.
  - [8] Gulmine, J. V. Análise do polietileno submetido ao envelhecimento acelerado. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 1999.
  - [9] Ross, R. Composition, structure and growth of water trees in Polyethylene. KEMA Scientific and Technical Reports, vol. 8, p. 209-271, 1990.
  - [10] Callister, W. D. J. Ciência e Engenharia de Materiais, 8<sup>a</sup> ed., LTC, 2012.
  - [11] Peacock, A. J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications, 4 ed., Marcel Dekker Inc., 2000.
  - [12] Charlie, H. Modern Plastics Magazine Staff, 1<sup>a</sup> ed., McGraw-Hill, Inc, 1994.
-

- 
- [13] Richart, F. S. Influência do Processamento na Preparação de Compósito PEAD/PEBDL/Argila Organofílica para Utilização em Equipamentos para o Setor Elétrico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [14] De Paoli, M.A. Degradação e Estabilização de Polímeros, 1ª ed., Artliber, 2009.
- [15] Billmeyer, F. W. Textbook of Polymer Science, 5ª ed., John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [16] Pucci, L. Controle de Extraíveis (Matérias de Baixo Peso Molecular em Masterbatches),. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- [17] Saron C.; Felisberti, M. I. Ação de Colorantes na Degradação e Estabilização de Polímeros. Química Nova, vol. 29, nº 1, p. 124-128, 2006.
- [18] Agnelli, A. M. Degradação, Estabilização e Envelhecimento de polímeros. CCDM-UFSCar/Unesp, 2000.
- [19] Allen, N. S.; Edge, M.; Corrales, T.; Childs, A.; Liauw, C. M.; Catalina, F.; Peinado, C.; Minihan A.; Aldcroft, D. Aging and Stabilization of Filled Polymers - an Overview. Polymer Degradation and Stability, vol. 61, p. 183-199, 1998.
- [20] Atlas. Atlas Material Testing Solutions. Disponível em: <[www.atlas-mts.com](http://www.atlas-mts.com)>. Acesso em 10 de Setembro de 2016.
- [21] Gulmine, J. V. Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2004.
- [22] Braskem. Braskem - Catálogo de Produtos. Disponível em: <<http://www.braskem.com/catalogo2016mai16/>>. Acesso em 11 de Setembro de 2016.
- [23] ASTM D3641-12: Standard Practice for Injection Molding Test Specimens of Thermoplastic Molding and Extrusion Materials.
- [24] Lucas E. F.; Soares B.; Monteiro G. C. Caracterização de Polímeros. E-papers, 2001.
- [25] Canevarolo J. S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. Artliber Editora LTDA, 2003.
- [26] ASTM E 1131-03: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry.
- [27] Molina, F. H.; Volponi, J. E.; Angelini, J. M. G.; Dadam A. P.; Meyer, L. H. Studies of Polymeric Insulators – Products Performance Requirements. CIRED 21st International
-

- 
- Conference on Electricity Distribution Frankfurt, Alemanha, 2011.
- [28] ASTM D3418-12: Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.
- [29] ASTM E794-06: Standard Test Method for Melting And Crystallization Temperatures by Thermal Analysis.
- [30] ASTM E793-06: Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystallization by Differential Scanning Calorimetry.
- [31] Becker, M. R.; Forte, M. C.; Neto, R. B. Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 12, p. 85-95, 2002.
- [32] ASTM D256-5A: Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics.
- [33] ASTM D790-07: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
- [34] ASTM D638-10: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- [35] ASTM D1693-15: Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics.
- [36] Tiano, P. C. M. Curso Colorimetria CRQ. Disponível em: <[http://www.crq4.org.br/sms/files/file/apostila\\_cor\\_site.pdf](http://www.crq4.org.br/sms/files/file/apostila_cor_site.pdf)>. Acesso em 24 de Setembro de 2016.
- [37] ASTM G154: Operating Fluorecent Light Apparatur for UV Exposure of Nonmetallic Materials.
- [38] Liu C.; et al. Rheological and thermal properties of m-LLDPE blends with m-HDPE and LDPE. *Polymer*, vol. 42, p 3811-3818, 2002.
- [39] Saron C.; Felisberti, M. I. Influência de colorantes na fotodegradação do policarbonato. 7º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003.
- [40] Lustiger A.; Markham, R. The importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long term loading conditions. *Polymer*, vol. 24, p. 1647-1654, 1983.
-