



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS (P²CEM)



POLLYANA DA SILVA MELO CARDOSO

**ESTUDO DA CORRELAÇÃO ESTRUTURA-PROPRIEDADE DE BLENDA DE
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD) COM POLIETILENO
DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM) MODIFICADAS POR
PERÓXIDO**

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Co-Orientadora: Profa. Dra. Zora Ionara Gama dos Santos

São Cristóvão, SE - BRASIL.

SETEMBRO de 2018

Estudo da correlação estrutura-propriedade de blendas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) modificadas por peróxido.

Pollyana da Silva Melo Cardoso

TESE SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki

Co-Orientadora: Profa. Dra. Zora Ionara Gama dos Santos

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL.
SETEMBRO DE 2018

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

C268e Cardoso, Pollyana da Silva Melo
Estudo da correlação estrutura-propriedade de blendas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) modificadas por peróxido / Pollyana da Silva Melo Cardoso ; orientador Marcelo Massayoshi Ueki. - São Cristóvão, 2018.
142 f. : il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Ciência dos materiais. 2. Polímeros - Aditivos. 3. Polietileno.
I. Ueki, Marcelo Massayoshi orient. II. Título.

CDU 66.017

“Estudo da correlação estrutura-propriedade de blendas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) modificadas por peróxido”

Pollyana da Silva Melo Cardoso

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:



Prof. Dr. Marcelo Massayoshi Ueki



Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo



Profa. Dra. Gisélia Cardoso



Prof. Dr. Carlos Otavio Damas Martins



Prof. Dr. Wilton Walter Batista

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Setembro/2018

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo, fará coisas
admiráveis.”

José de Alencar

Dedico esse trabalho a meu esposo Marcos
Alexandre e a minha filha Alícia por todo carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus e Nossa Senhora das Graças,

A meu marido Marcos Alexandre e minha filha Alícia por todo carinho, paciência e compreensão em todos os dias de ausência...

Aos meus pais Ariosto e Ana Virginia por todos os ensinamentos, pelo amor, apoio e incentivo durante mais esta conquista...

Aos meus irmãos Virgiane e Ariosto Junior pelo amor e apoio nos momentos difíceis...

Aos professores e amigos Marcelo Ueki e Zora Ionara pela orientação, ensinamentos, conselhos, paciência, apoio e dedicação, contribuindo fortemente com mais essa conquista na minha vida.

Ao SENAI/Cimatec pelo uso dos Laboratórios para realização de toda parte experimental deste trabalho. Em especial a todos os colaboradores da área de Materiais.

As amigas e companheiras Marcela Menezes e Joyce Azevedo pelo incentivo, apoio e ajuda no desenvolvimento dessa pesquisa.

À todos que contribuíram para que este trabalho fosse possível.

RESUMO

Resumo da tese apresentada ao P²CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Estudo da correlação estrutura-propriedade de blendas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) modificadas por peróxido.

A modificação química de polímeros com uso de aditivos do tipo peróxido vem sendo cada vez mais avaliado para a alteração das propriedades, e em especial aumento da resistência ao impacto para aplicação em peças rotomoldadas e da resistência ao desgaste para aplicação em próteses ortopédicas. Para esse trabalho foi realizado o desenvolvimento de blendas de PELBD/PEUAPM modificadas quimicamente com 1% e 2% de peróxido. Inicialmente foram determinados os parâmetros de reticulação por meio da aplicação do peróxido no PELBD. Em seguida foi avaliada a modificação das propriedades com a adição de peróxido no PELBD e PEUAPM separadamente. E por fim foram preparadas as misturas de PELBD/PEUAPM modificadas com peróxido, sendo utilizadas as proporções de 15%, 30% e 45% de PEUAPM para a formação da blenda, e a modificação química com 1% e 2% de peróxido. Todas as misturas foram preparadas por compressão à quente e em seguida as amostras foram submetidas à imersão em água durante 1 hora, com temperatura controlada de 90°C para alívio de tensões provenientes do processo de conformação. Os resultados obtidos demonstraram um aumento na resistência ao impacto para as blendas reticuladas, contudo as propriedades mecânicas não foi identificada mudanças significativas. Para as propriedades térmicas foi identificada uma diminuição da cristalinidade e a ocorrência de dois picos de temperatura de cristalização para as blendas reticuladas. As morfologias obtidas por meio de MEV, demonstraram a ocorrência de duas fases na formação da blenda e com adição do peróxido uma melhor adesão das fases foi identificada. A resistência à abrasão da blenda reticulada apresentou um aumento em relação ao PELBD, e o mecanismo de desgaste encontrado foi do tipo abrasão.

Palavras Chaves: Blenda, reticulação, PELBD, PEUAPM, desgaste.

ABSTRACT

Study of the structure-property correlation of low density linear polyethylene blends (LLDPE) with peroxide modified ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE).

The chemical modification of polymers with the use of peroxide additives has been increasingly evaluated for the alteration of properties, and in particular increased impact resistance for application in rotomolded parts and wear resistance for application in orthopedic prostheses. For this work the development of chemically modified LLDPE/UHMWPE blends with 1% and 2% peroxide was carried out. Initially, crosslinking parameters were determined by peroxide application in the LLDPE. Then, the modification of the properties with addition of peroxide in the LLDPE and UHMWPE were evaluated separately. Finally, peroxide-modified LLDPE/UHMWPE blends were prepared, using proportions of 15%, 30% and 45% of UHMWPE for the formation of the blend, and the chemical modification with 1% and 2% peroxide. All blends were prepared by hot compression and the samples were then immersed in water for 1 hour at a controlled temperature of 90°C to relieve stresses from the forming process. The results obtained showed an increase in the impact resistance for the crosslinked blends, however the mechanical properties did not identify significant changes. For the thermal properties a decrease in crystallinity and the occurrence of two peaks of crystallization temperature were identified for the crosslinked blends. The morphologies obtained by means of SEM showed the occurrence of two phases in the formation of the blends and with peroxide addition a better phase adhesion was identified. The abrasion resistance of the reticulated blend showed an increase in relation to the LLDPE, and the wear mechanism found was of the abrasion type.

Key words: Blend, crosslinking, LLDPE, UHMWPE, Wear.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da morfologia do polietileno (Azim et al., 2018).....	21
Figura 2 – Célula cristalina do Polietileno (Azim et al., 2018).....	21
Figura 3 – Representação idealizada (a) lamela e (b) esferulito do polietileno (Azim et al., 2018).	22
Figura 4 – Representação esquemática do polietileno de linear de baixa densidade (PELBD) (Adaptação Coutinho, Mello and Santa Maria, 2003).....	23
Figura 5 – Arranjo das cadeias moleculares do PEUAPM (Kyu and Vadhar, 1986a)...	25
Figura 6 - Aplicações do PEUAPM no ramo biomédico.	28
Figura 7 - Ilustração do processo de reticulação para termoplásticos: (A) polietileno não reticulado; (B) polietileno reticulado (Penyelidikan et al. 2005).	28
Figura 8 - Ilustração do processo de reticulação por radiação (Zweifel et al., 2009).....	29
Figura 9 - Ilustração do processo de reticulação por peróxido (Zweifel et al., 2009)....	30
Figura 10 - Mecanismo de reticulação entre cadeias de polietileno (Moad, 1999).....	31
Figura 11 - Mecanismo de reticulação do polietileno.	33
Figura 12 - Representação esquemática do modelo morfológico proposto para o PEBD-X, incorporando elementos dos modelos de Flory e da cadeia dobrada (Adaptado Hendra, Peacock and Willis, 1987).	34
Figura 13- Representação esquemática da morfologia de blenda polimérica sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível (Munaro, 2007).	36
Figura 14 - Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas (Munaro, 2007).	37
Figura 15 - O mecanismo básico de desgaste para materiais poliméricos (adaptado Holmberg et al., 2007).	41
Figura 16 - A correlação de Ratner-Lancaster em relação a taxa de desgaste contra o produto da tensão na ruptura e deformação (Adaptado do Briscoe, 1981).....	42
Figura 17 – Morfologia do sistema PEAD/PEUAPM (Jaggi et al. 2014).....	46
Figura 18 – Etapas do processo de desgaste do sistema polímero-metal (Adaptado Kalácska, 2013).	49
Figura 19 – Estrutura molecular do peróxido (Zweifel et al., 2009).	52
Figura 20 - Mapa térmico dos platôs da prensa (a) platô inferior e (b) platô superior...	54
Figura 21 - Fluxograma da etapa de avaliação da blenda.	56

Figura 22 - Tela metálica utilizada para aprisionar a amostra.....	58
Figura 23 – Máquina de desgaste do Abrasímetro CB2-C.....	60
Figura 24 - Distribuição granulométrica do PELBD e do PEUAPM como recebido.	61
Figura 25 – Micrografia obtidas por MEV do pó de (a) PELBD e (b) PEUAPM puros.	62
Figura 26 - Micrografia para o pó de PEUAPM puros como recebido.....	63
Figura 27 - Micrografia para o pó de PELBD puro micronizado.....	63
Figura 28 - Variação do teor de gel do PELBD com a temperatura para várias concentrações de agente reticulante (peróxido) para (a) 10 minutos de reação, (b) 20 minutos de reação e (C) 30 minutos de reação.	66
Figura 29 - Percentual de gel do PEUAPM e PELBD.	67
Figura 30 - Termograma do (a) primeiro e (b) segundo aquecimento, e do (c) resfriamento para PEUAPM com 1% e 2% respectivamente.....	69
Figura 31 - Termograma do (a) primeiro e (b) segundo aquecimento, e do (c) resfriamento para PELBD com 1% e 2% respectivamente.	70
Figura 32 - Variação do grau de cristalinidade do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.	71
Figura 33 – Espessura da lamela determinada por DSC para do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.....	73
Figura 34 - Curva típica tensão deformação para (a) PELBD e (b) PEUAPM com adição de 1% e 2% de peróxido.	74
Figura 35 - Variação da tensão na ruptura do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.	76
Figura 36 - Deformação na ruptura do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.	77
Figura 37 - Tensão no escoamento do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.	77
Figura 38 – Aspectos dos corpos de prova de PEUAPM com peróxido após o ensaio de tração.....	78
Figura 39 - Variação do módulo de elasticidade do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.	79
Figura 40 - Variação da resistência ao impacto do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.	80

Figura 41 - Micrografias de PEUAPM com (a) 0% peróxido, (b) 1% peróxido e (c) 2% peróxido.	81
Figura 42 - Micrografias de PELBD reticulado (a) 0% peróxido, (b) 1% peróxido e (c) 2% peróxido.	82
Figura 43 – Termograma do (a) primeiro e (b) segundo aquecimento, e do (c) resfriamento para a blenda PELBD/PEUAPM respectivamente. % com relação ao teor de PEUAPM.	86
Figura 44 - Diagrama esquemático mostrando os dois estágios na Moldagem por compressão (Wu et al., 2002).	87
Figura 45 - Curva típica tensão deformação para as blendas.	88
Figura 46 – Variação da tensão na ruptura para as blendas PELBD/PEUAPM com percentual de 15%, 30% e 45% de PEUAPM.	89
Figura 47 – Variação da deformação na ruptura para as blendas PELBD/PEUAPM com percentual de 15%, 30% e 45% de PEUAPM.	90
Figura 48 - Variação do módulo de elasticidade para as blendas PELBD/PEUAPM com percentual de 15%, 30% e 45% de PEUAPM.	91
Figura 49 – Difração de raio X para as blendas PELBD/PEUAPM com percentual de 15%, 30% e 45% de PEUAPM.	92
Figura 50 - Micrografia para blenda PELBD + PEUAPM com os percentuais (a) 0%, (b) 15%, (c) 30% e (d) 45%.	93
Figura 51 - Micrografia para blenda PELBD + PEUAPM com os percentuais (a) 30% e (b) 45% com fratura criogênica.	94
Figura 52 - (a) estrutura das partículas de PEUAPM e (b) mecanismo de quebra dessas partículas (Lucas et al., 2011).	95
Figura 53 – Termograma do primeiro aquecimento para as blendas PELBD - PEUAPM (15%, 30% e 45% respectivamente) com adição de 1% e 2% de peróxido.	99
Figura 54 - Termograma do segundo aquecimento para as blendas PELBD - PEUAPM (15%, 30% e 45% respectivamente) com adição de 1% e 2% de peróxido.	100
Figura 55 – Termograma de resfriamento para as blendas PELBD - PEUAPM (15%, 30% e 45% respectivamente) com adição de 1% e 2% de peróxido.	101
Figura 56 – A temperatura de fusão em função da composição, adição do PEUAPM e peróxido para o primeiro e segundo aquecimento.	102

Figura 57 - A temperatura de cristalização em função da composição da mistura, adição do PEUAPM e peróxido.	103
Figura 58 - Variação da cristalinidade com a formação da blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.....	104
Figura 59 - Curva típica tensão-deformação para as blendas PELBD / PEUAPM com (a) 0% peróxido, (b) 1% peróxido e (c) 2% peróxido.	105
Figura 60 - Variação da tensão de escoamento com a formação da blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.....	107
Figura 61 - Variação do módulo de elasticidade com a formação da blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.....	108
Figura 62 - Variação da resistência ao impacto com a formação da blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.....	109
Figura 63 - Micrografia para as blendas (a) 85/15, (b) 70/30 e (c) 55/45 com 1% e 2% de peróxido respectivamente.	111
Figura 64 - Correlação Ratner-Lancaster para desgaste abrasivo: σ_y e ϵ_y (vermelho 0% peróxido; preto 1% peróxido e azul 2% peróxido).....	113
Figura 65 – Taxa de desgaste relacionado ao PELBD para as blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.....	114
Figura 66 - Variação da energia absorvida para as blendas PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.	114
Figura 67 – Variação de microdureza Vickers com a blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.	115
Figura 68 - Micrografia da superfície de desgaste para (a) PELBD puro e (b) PEUAPM puro.	116
Figura 69 - Micrografia da superfície de desgaste para as blendas 85/15, 70/30 e 55/45 com 0% de peróxido.	117
Figura 70 - Micrografia da superfície de desgaste para as blendas 85/15, 70/30 e 55/45 com 1% de peróxido.	118
Figura 71 - Micrografia da superfície de desgaste para as blendas 85/15, 70/30 e 55/45 com 2% de peróxido.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades do PELBD.....	24
Tabela 2 – Principais propriedades do PEUAPM (Kurtz, 2004).....	25
Tabela 3 – Comparação entre o PEUAPM e outros tipos de polietilenos.....	27
Tabela 4 – Tempo de meia-vida para os principais peróxidos orgânicos (Azim et al., 2018).	31
Tabela 5 – Misturas de Polietilenos e suas aplicações (Kresge et al., 1992).....	36
Tabela 6 – Propriedades do PELBD.....	51
Tabela 7 – Propriedades do PEUAPM.	51
Tabela 8 – Propriedades do Peróxido.....	52
Tabela 9 – Formulações avaliadas na pesquisa.	55
Tabela 10 – Percentual de gel encontrado para o PELBD modificado quimicamente com peróxido.	64
Tabela 11 – Propriedades térmicas do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido obtidas no primeiro aquecimento e no resfriamento.	68
Tabela 12 - Propriedades térmicas do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido obtidas no segundo aquecimento.....	68
Tabela 13 – Propriedades Mecânicas do PELBD e PEUAPM reticulados e o grau de cristalinidade (X_c).	75
Tabela 14 - Comportamento térmico do PELBD, PEUAPM e das blendas para o primeiro aquecimento e resfriamento.	83
Tabela 15 - Comportamento térmico do PELBD, PEUAPM e das blendas para o segundo aquecimento e resfriamento.....	83
Tabela 16 - Propriedades mecânicas obtidas em ensaio de tração uniaxial para blendas e o grau de cristalinidade obtido por análise térmica.	88
Tabela 17 - Comportamento térmico da blenda PELBD/PEUAPM reticulada com peróxido para o primeiro aquecimento e resfriamento.....	98
Tabela 18 – Comportamento térmico da blenda PELBD/PEUAPM reticulada com peróxido para o segundo aquecimento.	98
Tabela 19 – Propriedades Mecânicas para o sistema PELBD/PEUAPM reticulados..	106

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	13
1 INTRODUÇÃO.....	16
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral	19
2.2 Objetivos Específicos	19
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	20
3.1 Polietilenos	20
3.1.1 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)	23
3.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....	24
3.2 Processos de reticulação	28
3.2.1 Tipos de Reticulação.....	29
3.2.2 Reticulação de Polietileno	31
3.3 Blendas Poliméricas.....	34
3.3.1 Miscibilidade e Compatibilidade de Blendas	36
3.3.2 Termodinâmica de Blendas Poliméricas.....	38
3.4 Desgaste em Materiais Poliméricos.....	40
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	43
4.1 Reticulação de Polietileno	43
4.2 Blendas de Polietilenos com PEUAPM.....	45
4.3 Resistência ao Desgaste	48
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
5.1 Materiais	51
5.1.1 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)	51
5.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM).....	51
5.1.3 Peróxido dialquila.....	52
5.2 Métodos	52
5.2.1 Micronização do Polietileno linear de baixa densidade.	53
5.2.2 Teste preliminar para determinação do tempo e temperatura de reticulação.	53
5.2.2.1 Determinação da distribuição de temperatura nas placas aquecidas da prensa..	53
5.2.2.2 Preparação das formulações PELBD/PEUAPM com e sem peróxido	55
5.2.3 Técnicas de Caracterização.....	55

5.2.3.2.1	Ensaio de Tração uniaxial.....	56
5.2.3.2.2	Ensaio de resistência ao impacto pendular IZOD	57
5.2.3.2.3	Microdureza Vickers (HV).....	57
5.2.3.2.4	Determinação do grau de reticulação por teor de gel	57
5.2.3.2.5	Análise Térmica por Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)	58
5.2.3.2.6	Difratometria de Alto Ângulo por Raio X.....	59
5.2.3.2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.2.3.2.8	Ensaio de Abrasão	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
6.1	Morfologia e distribuição granulométrica das partículas do PELBD e do PEUAPM	61
6.2	Efeito da temperatura, tempo de reticulação e percentual de peróxido no teor de gel do PELBD.....	63
6.3	Avaliação do grau de reticulação por teor de gel para o PELBD e o PEUAPM	66
6.4	Efeito da reticulação sobre as propriedades térmicas do PEUAPM e do PELBD	68
6.5	Avaliação do efeito do PEUAPM nas propriedades térmicas, mecânicas e na morfologia das blendas sem adição de peróxido.	83
6.5.1	Propriedades Térmicas.....	83
6.6	Avaliação do efeito do teor de peróxido nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas.....	96
6.7	Avaliação do efeito do teor de peróxido na resistência ao desgaste das blendas	111
7.	CONCLUSÕES	120
8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	122
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
10.	ANEXOS	137
	ANEXO	137

1 INTRODUÇÃO

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) apresenta uma arquitetura molecular intermediária à do polietileno de alta densidade (PEAD) e a do polietileno de baixa densidade (PEBD). O PELBD é um polímero linear com teores variados de ramificações de comprimento constante (Ram, 1997). O PELBD é muito utilizado no processo de rotomoldagem devido às suas propriedades únicas de comportamento de fusão e menor sensibilidade ao cisalhamento (Ramkumar, Kulkarni, and Chaudhari 2014) (Ogila et al., 2017). Apesar do excelente desempenho do PELBD na produção de peças rotomoldadas, ainda é recorrente a existência de falha sob carga de impacto devido à variação dos parâmetros de processo de rotomoldagem (temperatura e o tempo de residência no molde) (Ramkumar, Waigaonkar, and Kulkarni, 2016). Com intuito de minimizar a ocorrência desse tipo de falha, modificações do PELBD são investigadas.

Modificações químicas na estrutura do polietileno linear de baixa densidade é uma alternativa para suprir deficiências como baixa rigidez e alto percentual de desgaste sob abrasão; sendo a reticulação, um tipo de modificação que por meio da introdução de ligações químicas primárias entre cadeias poliméricas pode reduzir tais deficiências nas propriedades mecânicas citadas acima (Madani et al., 2007) (Dion et al., 2015). Outras formas de modificações das propriedades mecânicas em polímeros são: a incorporação de fibras na matriz (no caso, do PELBD), sua aditivação, formação de nanocompósitos e a formação de blendas de PELBD com outras olefinas (Greco, Romano and Maffezzoli, 2014) (Fatima, Hanana and Rodrigue, 2015), (Cisneros-López et al., 2017) (Girish Chandran and Waigaonkar, 2017).

A reticulação do PELBD tem possibilitado a utilização desse polímero em aplicações que demandem maiores temperatura de uso, rigidez e resistência à abrasão quando comparado ao PELBD sem reticulação. O polietileno reticulado (modificado quimicamente) apresenta maior resistência ao impacto, maior resistência química, melhor estabilidade dimensional, boa resistência à abrasão, propriedades elétricas superiores e maior resistência a propagação de trinca e a deformação em relação ao PELBD (Mo et al., 2013) (Netter et al, 2015).

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) é um polímero linear que possui longas cadeias poliméricas, resultante em uma massa molar média muito

elevada, a cerca de 10 vezes mais que os polietilenos convencionais. Esse polímero possui elevada resistência à abrasão e ao impacto, baixo coeficiente de atrito, alta resistência química e possui compatibilidade biológica, sendo muito usado no ramo da medicina como próteses (Schwartzmann et al., 2012) (Chakrabarty et al., 2015) (Mohammadian et al., 2016). Apesar de o PEUAPM apresentar uma elevada resistência à abrasão quando comparado a outras poliolefinas, a soltura de prótese total de quadril ainda acontece por desgaste dos acetábulos de PEUAPM e pesquisas visam minimizar esta deficiência (Schwartzmann et al., 2012). Dentro da artroplastia total de quadril, aproximadamente um milhão componentes de PEUAPM são implantados anualmente no mundo. Durante a vida útil, a interação do PEUAPM com peças metálicas ou cerâmicas produz pequenas partículas que sofrem reações complexas com os tecidos circundantes e leva ao afrouxamento do implante e/ou perda de propriedades (Shafiq et al., 2013). Portanto, é imperativo reforçar o PEUAPM para melhorar suas propriedades mecânicas e de resistência ao desgaste.

Uma das alternativas em desenvolvimento para modificar as propriedades do polietileno de ultra alto peso molecular para aplicação em artroplastia é a modificação química por meio da reticulado, onde a utilização do PEUAPM-X para fabricação desse tipo de prótese (acetábulo femoral) vem sendo uma alternativa para a solução da soltura (Chakrabarty, Vashishtha and Leeder, 2015).

As principais razões relatadas para revisões com substituição de quadril nos anos de 2005-2006 foram o desgaste do PEUAPM (26%) e a instabilidade do sistema de articulação (14%) (Behavior, 2013). O mesmo relatório afirmou que as razões para revisões de joelhos totais primários foram afrouxamento asséptico (33%), seguido pelo desgaste PEUAPM (30%) e instabilidade (17%). Portanto falha do PEUAPM por desgaste ainda é um dos principais contribuintes para o fracasso na substituição total de articulações (Sobieraj M. C. and Rimnac, 2009).

Devido ao peso molecular extremamente elevado, o PEUAPM possui viscosidade extremamente alta. Este fator impõe um obstáculo considerável ao processamento de polímero por processos como extrusão, portanto, sua aplicação ainda é limitada (Mohammadian et al., 2016). Para minimizar a dificuldade de processamento do PEUAPM, a pesquisa de blendas com poliolefinas, tais como, PEAD e PEBD, vindo sendo uma alternativa para reduzir a deficiência na sua processabilidade. Segundo

Huang et al., 2017 as poliolefinas comuns atuam na diminuição da viscosidade facilitando o seu processamento.

Modificação de polímeros na forma de blendas poliméricas têm sido amplamente utilizada como uma rota eficaz para obtenção de materiais com propriedades específicas, a um custo relativamente baixo quando comparado ao desenvolvimento de um novo polímero e capazes de satisfazer os mais variados requisitos de desempenho (Jiang et al., 2014). Porém, a maioria das misturas poliméricas ainda são termodinamicamente imiscíveis e morfologicamente incompatíveis. Esta imiscibilidade muitas vezes é um fator limitador na obtenção de blendas com propriedades superiores aos dos seus constituintes.

Gai & Zuo, 2012 estudaram blendas de PEUAPM com PP e PEBD e verificaram que com teores baixos das poliolefinas comuns ocorre miscibilidade e apenas uma única fase é visualizada. Porém, com o aumento do teor das poliolefinas (PP e PEBD), ocorre o surgimento de duas fases distintas, sendo uma na forma de partícula duras e dispersas na fase maleável, o que reduziu consideravelmente as propriedades mecânicas da blenda.

Mohammadian et al., 2016 estudaram a utilização do PEUAPM como um agente para auxiliar na redução da reticulação química do PEBD e consequentemente o aumento a possibilidade de reciclagem do PEUAPM. Alguns estudos relatam a utilização de um terceiro componente para auxiliar na miscibilidade de blendas de PEUAPM e poliolefinas comuns. Wang et al., 1995 utilizou EPDM como o terceiro componente e verificou que o mesmo aumentou a miscibilidade da blenda. Mas a literatura pouco tem relatado o efeito produzido pela incorporação de PEUAPM sobre as propriedades mecânicas e térmicas do PELBD, principalmente quando a mistura é obtida em forma semelhante ao do processo de rotomoldagem, sendo que a rota utilizada é a mistura mecânica no estado fundido.

Por esse motivo, este trabalho visa desenvolver blendas de PELBD com PEUAPM obtidas por pós prensados a quente e estudar o efeito do peróxido de dialquila na morfologia e correlacionar com as propriedades térmicas e mecânicas destas misturas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a interação entre os componentes da blenda polimérica a partir de polietileno linear de baixa densidade com polietileno de ultra alto peso molecular reticulados com peróxido e avaliar o efeito da composição e da presença do agente de reticulação nas diversas propriedades e morfologia.

2.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar os parâmetros de reticulação, identificando o efeito do peróxido de dialquila na estrutura molecular do PELBD e do PEUAPM;
2. Avaliar a morfologia, propriedades mecânicas e térmicas das blendas PELBD/PEUAPM sem o com peróxido de dialquila;
3. Desenvolver as correlações entre morfologia e propriedades mecânicas e térmicas das blendas reticuladas;
4. Avaliar o desgaste por abrasão da superfície das blendas reticuladas ou não e desenvolver correlações com outras propriedades para este sistema.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Primeiramente serão expostos as definições e conceitos sobre os polímeros envolvidos na pesquisa e sobre processo de reticulação. Em seguida serão apresentados os conceitos sobre o desenvolvimento de blendas poliméricas e sua modificação por peróxidos.

3.1 Polietilenos

O Polietileno (PE) é um termoplástico caracterizado pela excelente resistência química e elétrica, baixo coeficiente de fricção, alta resistência à umidade, além de fácil processamento e baixo custo. Sua faixa de temperatura de trabalho varia de -40 a 93°C, onde pode ser classificado como polímero semicristalino (Ram, 1997). É formado a partir do gás etileno (C_2H_4), sendo sua estrutura química representada por $-[CH_2CH_2]_n$, onde n é o grau de polimerização. Esse tipo de polímero apresenta na sua estrutura morfológica, a presença de cadeia dobrada, originada a partir do movimento das cadeias em torno das ligações carbono-carbono (C-C), permitindo a ordenação da molécula responsável pelo percentual cristalino da estrutura (Azim, Subki, and Yusof, 2018)(Ayoub et al., 2011).

A Figura 1 mostra a característica morfológica de um polietileno. Poliolefinas baseadas em etileno são normalmente produzidas sob condições de baixa pressão usando catalisadores de metal de transição resultando em estrutura de cadeia predominantemente linear ou sob condições de alta pressão usando iniciadores de oxigênio ou peróxido, resultando em estruturas predominantemente ramificadas de várias densidades e níveis de cristalinidade (Kresge, Lohse and Datta, 1992).

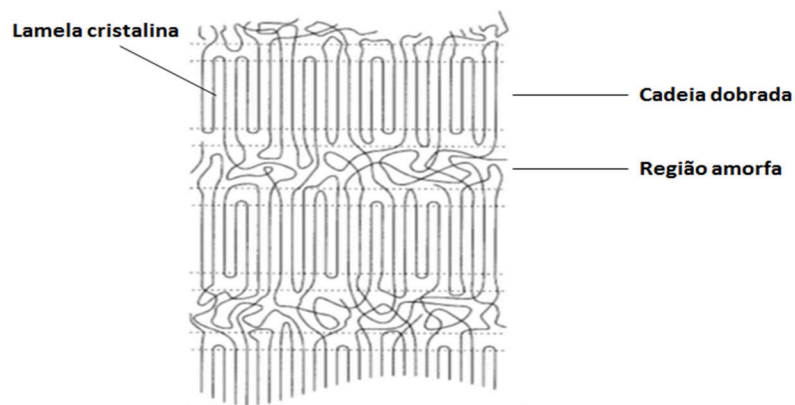


Figura 1 - Esquema da morfologia do polietileno (Azim et al., 2018).

O polietileno possui uma célula unitária do tipo ortorrômbica. O empacotamento ortorrômbico é caracterizado por células unitárias cujas faces fazem ângulos de 90° , com os comprimentos dos eixos a , b e c desiguais, onde cada célula unitária de polietileno consiste de uma unidade completa de etileno e partes de quatro outras, para um total de dois por célula unitária. Quando uma série de células unitárias é agrupada em uma matriz tridimensional o cristal é formado (Azim et al., 2018). A Figura 2 apresenta a célula cristalina de polietilenos.

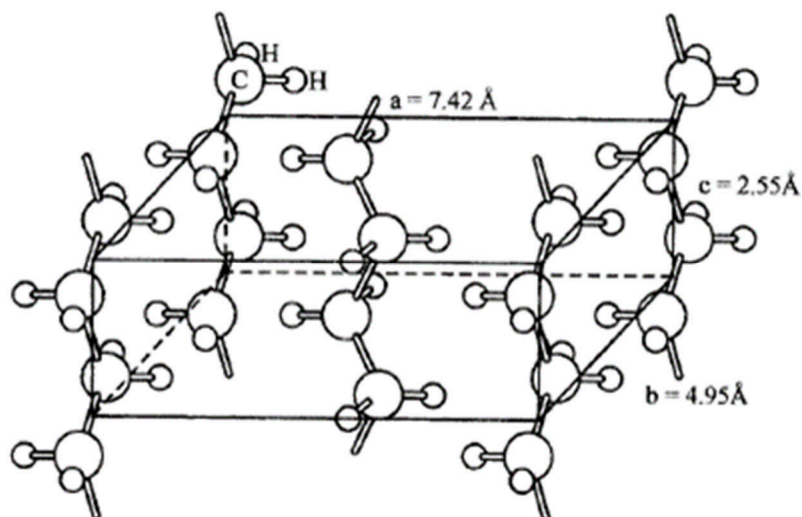


Figura 2 – Célula cristalina do Polietileno (Azim et al., 2018).

Quando o polietileno cristaliza, apenas de forma limitada, pelo que os cristais são de tamanho finito, e é classificado como polietileno semicristalino, onde na sua

organização existem regiões ordenadas (cristalina) e regiões desordenadas (amorfa) (Ebewele, 2000). Os pequenos cristais que compõem a região cristalina do polietileno são conhecidos como cristalitos. Tais cristalitos, com duas dimensões sendo muito maior que a terceira, são chamadas de "lamelas", onde a distância se enquadra tipicamente de 50 para 200 Å (Azim et al., 2018). Uma representação idealizada de uma lamela é mostrada na Figura 3 - a. A região cristalina se organiza na forma de "esferulitos" (Figura 3-b). À medida que os esferulitos crescem, eles colidem uns com os outros para formar poliedros. Os feixes de lamelas que compõem um esferulito são dispostos de tal forma que os seus eixos b (a direção em que o crescimento ocorre) são preferencialmente alinhados com os raios do esferulito. Dependendo da concentração dos locais de nucleação, os esferulitos podem variar em tamanho de alguns nanômetros até vários milímetros de diâmetro (Azim et al., 2018).

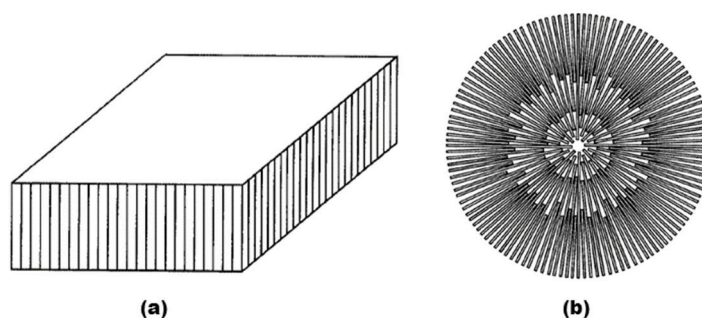


Figura 3 – Representação idealizada (a) lamela e (b) esferulito do polietileno (Azim et al., 2018).

O polietileno pode ser classificado pela sua densidade e tipo de processo de fabricação. Atualmente, os polietilenos são descritos como polietilenos ramificados e polietilenos lineares (Azim et al., 2018). Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE);
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE);
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou PELBD);
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou PEAUPM);
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou UPEBD).

Dentre os diferentes tipos de polietilenos, foram utilizados neste trabalho o PELBD como matriz da blenda e o PEUAPM como fase minoritária, portanto serão descritos nos tópicos seguintes.

3.1.1 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)

Polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero de etileno com uma α -olefina (propeno, 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno) (Coutinho, Mello, and Santa Maria, 2003). Esse polímero é constituído por cadeias de ramificações curtas e de tamanho uniforme, produzidas através do processo de copolimerização. A Figura 4 apresenta a representação esquemática da cadeia curta do PELBD. A cristalinidade desse polietileno se encontra na faixa de 30 a 40%, tendo uma boa resistência mecânica, absorve pouca umidade, tem baixo custo e é de fácil processamento (Karger-Kocsis, 2008). Porém essa baixa cristalinidade atribui a esse polímero uma baixa rigidez e boa transparência. Muitas de suas características são compartilhadas com o polietileno de alta densidade (Azim et al., 2018). A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do PELBD.

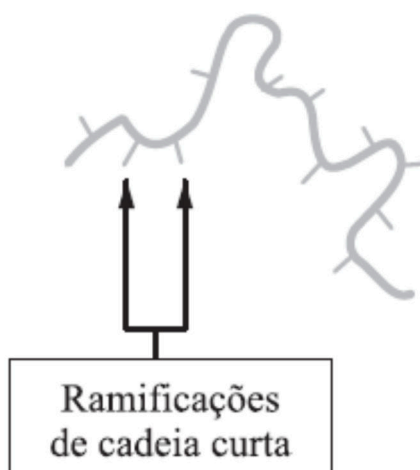


Figura 4 – Representação esquemática do polietileno de linear de baixa densidade (PELBD) (Adaptação Coutinho, Mello and Santa Maria, 2003).

Tabela 1 - Principais propriedades do PELBD.

Propriedades	PEUAPM
Densidade (g/cm ³)	0,92 – 0,94
Temperatura de Fusão (°C)	120 - 130
Módulo de Elasticidade (GPa)	155
Resistência a tração (MPa)	37

Fonte: www.braskem.com.br, 2018.

3.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

O Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM) é um polímero semicristalino, de poucas ramificações, com número de insaturações de aproximadamente zero, com densidade média (em torno de 0,930 g/cm³). O polímero é branco e opaco, com uma temperatura de transição vítrea entre -100°C e -125°C e uma temperatura de fusão de 135°C, com uma cristalinidade em torno de 45 % em geral (Azim et al., 2018). Esse polímero possui uma massa molar extremamente alta quando comparado com um polietileno de alta densidade, o que possibilita adquirir diversas propriedades de destaque como: alta resistência ao desgaste por abrasão, alta resistência ao impacto, e baixo coeficiente de atrito que o torna auto-lubrificante (Coutinho et al., 2003). Polietileno ultra alto de peso molecular (PEUAPM) usado em substituições totais da junção é um polímero semicristalino com aproximadamente 50% das cadeias poliméricas em fase cristalina sólida e os restantes 50% em um amorfo fase consistindo de cadeias de polímeros móveis, que estão essencialmente em um estado emborrachado altamente viscoso. A temperatura de uso do PEUAPM (37°C) está bem acima da sua temperatura de transição (-80°C), mas abaixo da sua temperatura de fusão (135°C). Portanto, o polímero tem um comportamento mecânico que exibe atributos de sólidos e semelhantes a líquidos. A microestrutura do PEUAPM consiste em lamelas de cristais que são distribuídos aleatoriamente através do volume material e fornece comportamento mecânico isotrópico antes de qualquer deformação plástica. As propriedades mecânicas do PEUAPM podem ser modificadas variando a química do polímero e arquitetura das fases amorfa e cristalina (Ries and Pruitt, 2005).

A Figura 5 ilustra o arranjo das cadeias moleculares do PEUAPM, onde apresenta um material de duas fases, sendo uma fase cristalina incorporada dentro de uma fase amorfa aleatoriamente orientada (Lo et al., 2004) (Behavior, 2013). No PEUAPM à medida que se aumenta o peso molecular, melhora-se a resistência ao desgaste por abrasão, ao passo que a resistência ao impacto é diminuída. Possui ainda baixo coeficiente de atrito estático e dinâmico (Kurtz, 2009). A Tabela 2 apresenta as principais propriedades do PEUAPM.

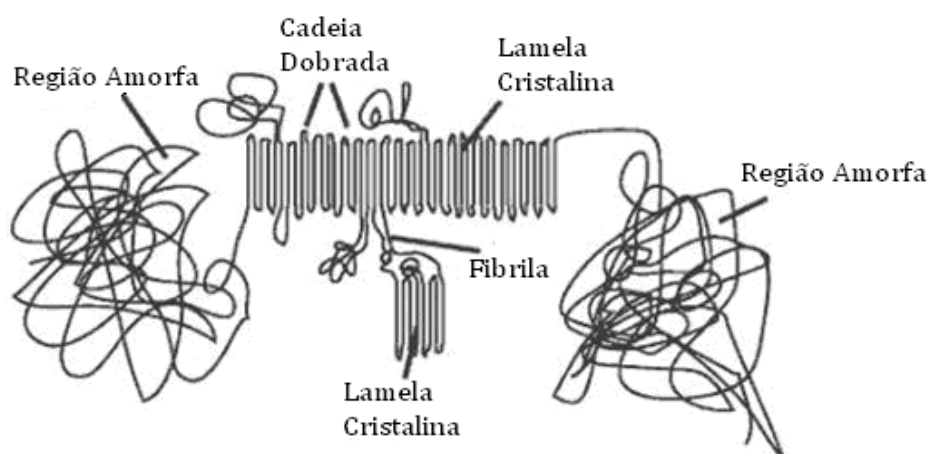


Figura 5 – Arranjo das cadeias moleculares do PEUAPM (Kyu and Vadhar, 1986a).

Tabela 2 – Principais propriedades do PEUAPM (Kurtz, 2004).

Propriedades	PEUAPM
Peso Molecular (106g/mol)	2 - 6
Temperatura de Fusão (°C)	125 - 138
Coefficiente de Poisson	0,46
Módulo de Elasticidade (GPa)	0,8 – 1,6
Alongamento (%)	350 - 525
Resistência ao Impacto Izod (J/m)	>1070 (não quebra)
Grau de Cristalinidade (%)	39 - 75

O PEUAPM é obtido por meio do processo de polimerização de eteno em suspensão ou pelos processos em solução e em massa, quando combinado com comonômeros e catalisadores específicos, esses processos geram produtos com

propriedades e densidade específicas (Azim et al., 2018). Tradicionalmente o processo de polimerização do PEUAPM emprega um catalisador Ziegler-Natta similar ao utilizado para o PEAD convencional, que geralmente consistem em haletos de titânio (TiX_4 , na qual X é tipicamente Cl) suportados por cloreto de magnésio ($MgCl_2$) (Thomas and Visakh, 2011). A polimerização de olefinas envolvendo catalisadores Ziegler-Natta, inclui uma etapa de pré-ativação com alquilas de alumínio, aluminóxanes ou compostos de borato, que cria um sítio de coordenação no titânio. É nesse sítio que as moléculas de etileno são coordenadas, resultando no crescimento das cadeias poliméricas de forma linear e com alto grau de polimerização (Coutinho et al., 2003) (Azim et al., 2018).

Os polímeros polimerizados por catalisadores do tipo Ziegler-natta são intermediários em densidade (cerca de $0,945\text{ g/cm}^3$) entre os polietilenos de alta pressão e os produzidos pela Phillips e Processos de petróleo (Indiana). Uma gama de pesos moleculares pode ser obtida variando a relação Al-Ti no catalisador, introduzindo hidrogênio como agente de transferência na cadeia e variando a temperatura da reação (Brown, 1988). Evoluções e melhorias consideráveis do catalizador do tipo Ziegler ocorrem, onde se destaca o advento de catalisadores metallocenos. Nestes sistemas a olefina reage apenas a um único local nas moléculas do catalisador e dá maior controle sobre o processo (Thomas and Visakh, 2011). Este catalisador é capaz de gerar poliolefinas com propriedades específicas com rendimentos bastante elevados (Azim et al., 2018).

O PEUAPM é um tipo de polietileno que pode ter semelhanças consideráveis com outros polietilenos, porém sua massa molar extremamente alta e as extensas áreas amorfas proporcionam a diferença com relação a outras propriedades. O PEAD se assemelha com o PEUAPM em termos de estrutura molecular, temperatura de fusão cristalina, permeabilidade e inércia química, porém o PEUAPM apresenta excepcional resistência ao impacto a baixas temperaturas, alta resistência à abrasão, excelente resistência ao desenvolvimento de *stress cracking*, pelo baixo coeficiente de fricção, e alta resistência à fadiga, excelentes propriedades de auto-lubrificação, de isolante térmico e acústico (Thomas and Visakh, 2011). A Tabela 3 apresenta um breve resumo comparativo entre o PEUAPM e outros tipos de polietilenos.

Tabela 3 – Comparação entre o PEUAPM e outros tipos de polietilenos.

Propriedades	Polietileno (densidades)			
	Baixa	Média	Alta	Ultra alto peso molecular
Densidade (g/cm ³)	0,910 – 0,925	0,926 – 0,940	0,940 – 0,965	0,928 – 0,941
Resistência a Tração (MPa)	0,4 – 1,4	0,8 – 2,4	2,1 – 3,8	2,8 – 4,2
Alongamento (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
Resistência ao Impacto (kg)	Não quebra	-----	-----	Não quebra

Fonte: www.braskem.com.br, 2018.

Por apresentar excelentes propriedades físicas e mecânicas, o PEUAPM vem sendo cada vez mais utilizado nas mais diversas áreas, tais como, revestimento, indústria alimentícia, indústria de bebidas e naval, além do setor biomédico na produção de próteses ortopédicas (Coutinho et al., 2003) (Thomas and Visakh, 2011). Na área biomédica o PEUAPM é aplicado em todas as artroplastias conforme apresentado na Figura 6. A característica que proporciona a grande utilização no setor biomédico é devido à sua biocompatibilidade com o corpo humano (Chakrabarty et al., 2015). Outra característica importante do PEUAPM para essa aplicação é o amortecimento de impacto eficiente e baixo coeficiente de atrito, em contrapartida, possui uma taxa de desgaste relativamente significativa (Rodrigues, 2016).

Para a aplicação de substituição total de articulação, estima-se que, mundialmente, mais de um milhão de componentes de PEUAPM sejam implantados por ano. Somente nos Estados Unidos da América, mais de 300.000 procedimentos de substituição total de quadril foram realizados em 2010, mais que o dobro deste mesmo procedimento no ano 2000 (Kurtz et al., 1999).



Figura 6 - Aplicações do PEUAPM no ramo biomédico (<http://www.notapositiva.com>).

3.2 Processos de reticulação

A reticulação ocorre quando as cadeias adjacentes tornam-se covalentemente ligadas. Essa ligação pode ser diretamente através de ligações carbono-carbono, ou indiretamente através de um grupo formador de ponte, formando ligações cruzadas entre as cadeias, conforme mostrado na Figura 7 (Azim et al., 2018). Essas ligações cruzadas ocorrem pela combinação de macrorradicais originados pela abstração de hidrogênio da cadeia, e este se deve à ação de radicais livres provenientes da decomposição termoquímica de peróxidos orgânicos ou da irradiação do polietileno (Inspection, 1997)(Azim et al., 2018).

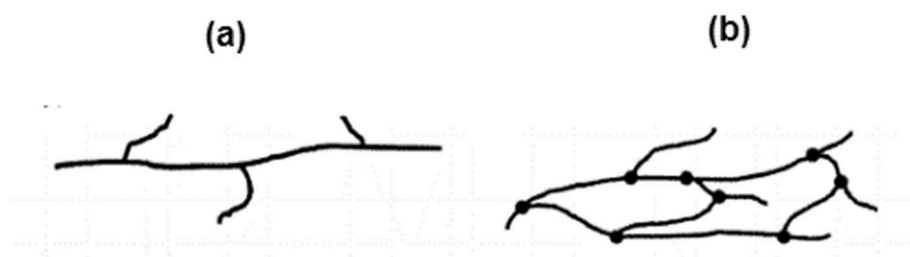


Figura 7 - Ilustração do processo de reticulação para termoplásticos: (A) polietileno não reticulado; (B) polietileno reticulado (Penyelidikan et al., 2005).

Ligações cruzadas ocorrem em intervalos aleatórios ao longo da cadeia, e sua concentração pode variar amplamente, de milhares de átomos de carbono para uma

meia de dúzia de carbono. O efeito da reticulação é a criação de uma rede tipo gel de cadeias interligadas (Azim et al., 2018). A rede é essencialmente insolúvel, embora possa sofrer inchamento por vários solventes orgânicos. Ligações cruzadas dificultam muito a formação de uma estrutura cristalina, limitando a livre mobilidade da cadeia (Azim et al., 2018). Para o polietileno existem dois métodos de reticulação: a reticulação física e a reticulação a partir do uso de agentes químicos.

3.2.1 Tipos de Reticulação

O processo de reticulação pode ocorrer principalmente por dois tipos, reticulação física e reticulação química. O principal método utilizado para realizar a reticulação física é o método por radiação, que consiste em bombardear o polietileno com feixes de elétrons de alta energia que liberam radicais e causam a subsequente reação (que emite uma determinada dose de radiação), uma única vez ou até conseguir o nível desejado de reticulação. A Figura 8 resume o processo de reticulação por radiação, onde apenas é adicionado aceleradores ou promotores químicos para reduzir os tempos de reação e para melhorar a qualidade da reticulação (Zweifel, Maier and Schiller, 2009).

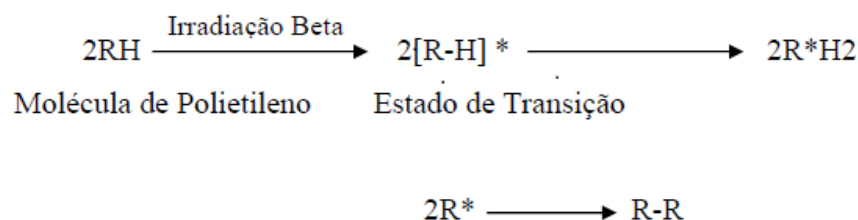


Figura 8 - Ilustração do processo de reticulação por radiação (Zweifel et al., 2009).

A reticulação química é realizada por meio da adição de agente externo que pode se apresentar de três tipos: azo, silano e peróxido. Várias pesquisas relatam a eficiência do peróxido como agente de reticulação (Kim, Ok and Kim, 1992)(Melo and Marques, 2009) (Penyelidikan et al., 2005) (Zweifel et al., 2009).

O método que utiliza o peróxido consiste na adição deste reagente químico como agente reticulante com o intuito de promover sua decomposição térmica, liberando radical que pode retirar átomos de hidrogênio da cadeia do polímero (Celina and

George, 1995). Esta reação ocorre repentinamente até que todo o peróxido seja consumido ou até que a temperatura atinja valores inferiores aos da decomposição do peróxido. A reticulação de polietileno por peróxidos orgânicos tem recebido atenção na literatura e tem se tornado um método largamente aceito e estudado para alterar a estrutura e propriedades dos polietilenos (Melo and Marques, 2009). Ao se reticular um polietileno a partir de peróxidos, as ligações cruzadas são formadas por reação entre macrorradicais, que são produzidos por decomposição térmica do peróxido, seguida da retirada de hidrogênio da cadeia principal do polietileno (Wang et al., 2003). A Figura 9 demonstra de forma simplificada o processo de reticulação utilizando peróxido.

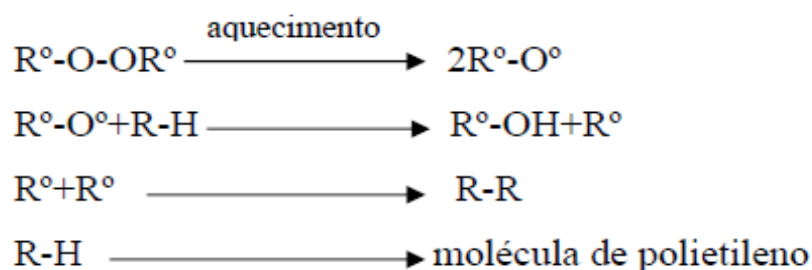


Figura 9 - Ilustração do processo de reticulação por peróxido (Zweifel et al., 2009)

A eficiência de reticulação com peróxido se aproxima de 100% para PEBD, enquanto a eficiência de reticulação para o polietileno linear é de aproximadamente 80% (Zweifel et al., 2009). Os fatores que afetam a eficiência de reticulação incluem a presença de antioxidantes, a concentração de oxigênio absorvido, o nível de ramificação e a presença de insaturação (Azim et al., 2018). A taxa em que as moléculas iniciadoras se decompõem (taxa de reticulação) é função da sua estabilidade química e da temperatura em que eles são submetidos. A decomposição de peróxidos orgânicos é uma reação de primeira ordem, e sua taxa aumenta exponencialmente em função da temperatura.

3.2.2 Reticulação de Polietileno

A reticulação do polietileno ocorre por meio da formação de um radical secundário (radical livre) favorecida pela combinação do cisalhamento e de altas concentrações do iniciador. A Figura 10 demonstra o esquema para a formação do radical secundário em um polietileno (Moad, 1999).

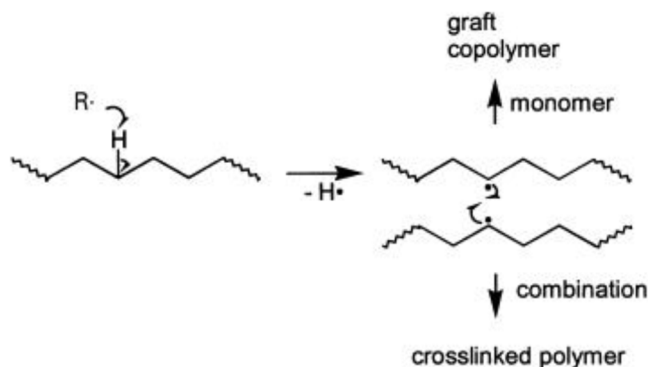


Figura 10 - Mecanismo de reticulação entre cadeias de polietileno (Moad, 1999).

O peróxido ideal não deve ser oxidante e deve ser um abstrator de hidrogênio, com tempo de meia vida ($t_{1/2}$) relativamente curto nas condições de reação, para que este seja completamente convertido em radicais. Tempo de meia vida é o tempo que a concentração do peróxido leva para diminuir para a metade do seu valor inicial (Azim et al., 2018). Por outro lado, tempos de meia vida muito curtos, podem provocar uma alta concentração de radicais livres no início da reação e como consequência dificulta a difusão destes no meio reacional, limitando assim as reações de reticulação. A Tabela 4 apresenta os principais peróxidos utilizados na reticulação de polietileno com suas respectivas temperaturas de processamento e seus tempos de meia vida. A escolha do peróxido ideal para cada polietileno deve ser de acordo com a temperatura em que a resina deve ser processada (Azim et al., 2018) (Akay, 2012).

Tabela 4 – Tempo de meia-vida para os principais peróxidos orgânicos (Azim et al., 2018).

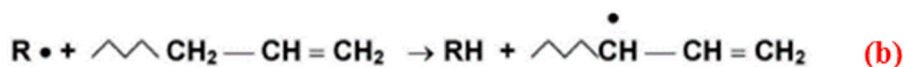
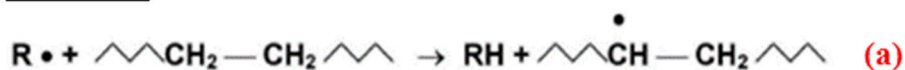
Peróxido	Tempo de meia-vida (min) em relação à temperatura de processo
----------	---

	140°C	160°C	180°C	200°C
Peróxido Dicumila	38	4	0,65	
Di-t-butil peróxido	160	16	2,5	0,35
2,5 Dimetil 2,5 di-(t-butilperóxido) hexano	205	25	3,2	0,5

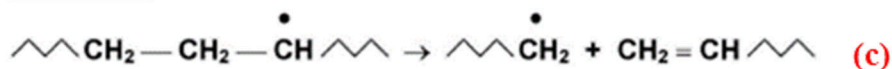
Os peróxidos de dialquila (2,5 di-metil 2,5 di-(t-butilperóxido) hexano) são considerados os mais eficientes e mais utilizados na reticulação de polietilenos. O mecanismo de decomposição do peróxido de dialquil está bem estabelecido como envolvendo a quebra da ligação O-O para formação do radical alcóxila, que é favorecida a altas temperaturas (Moad, 1997).

A reticulação com peróxido ocorre em três etapas distintas (Figura 11). Na primeira etapa (iniciação) ocorrem as reações de formação dos radicais livres (a) e a abstração do átomo de hidrogênio (b) para formação de radicais livres na cadeia polimérica, que pode ocorrer na posição terminal ou no meio da cadeia (Azim et al., 2018). A segunda etapa (propagação) envolve as reações de cisão de cadeia e de ramificação (c), abstração intra e intermolecular (d). A etapa de terminação (3ª etapa) envolve reações de desproporcionamento e de combinação (e), que pode ocorrer entre radicais primários, entre primários e secundários e entre primários e terciários (Thomas and Visakh, 2011). Nessa última etapa a reação pode ocorrer entre radicais primários como a consequência extensão da cadeia, entre radicais primários e secundários, primários e terciários e alílicos e primários originando a reticulação (Zweifel et al., 2009).

1º ETAPA



2º ETAPA



3º ETAPA



Figura 11 - Mecanismo de reticulação do polietileno (Zweifel et al., 2009).

A reticulação de polietileno é proposto pelo modelo de Flory, devido a baixa possibilidade da ocorrência de reticulação na fase cristalina desse polímero (Kurtz, 2009) (Rimnac and Kurtz, 2005). O modelo de Flory propõe que o polímero fundido, composto de espécies enoveladas aleatoriamente, durante a solidificação forma lamelas por um processo que envolve o mínimo movimento de cadeias durante a cristalização. No modelo de cadeia dobrada é considerado que durante a cristalização, exista uma mobilidade do polímero fundido que permite que as cadeias se dobrem em períodos regulares formando lamelas. No estado fundido as lamelas se ramificam em todas as direções, resultando em um crescimento esférico, formando os esferulitos. O material não cristalizável fica segregado entre as fitas lamelares (Hendra, Peacock and Willis, 1987) (Azim et al., 2018).

De acordo com os modelos morfológico para o polietileno reticulado é proposto um modelo, onde as regiões cristalinas esferulíticas interconectadas via cadeias lineares ou cadeias de amarração ligadas e embebidas numa matriz amorfa reticulada, conforme pode ser visualizado na Figura 12 (Hendra et al., 1987).

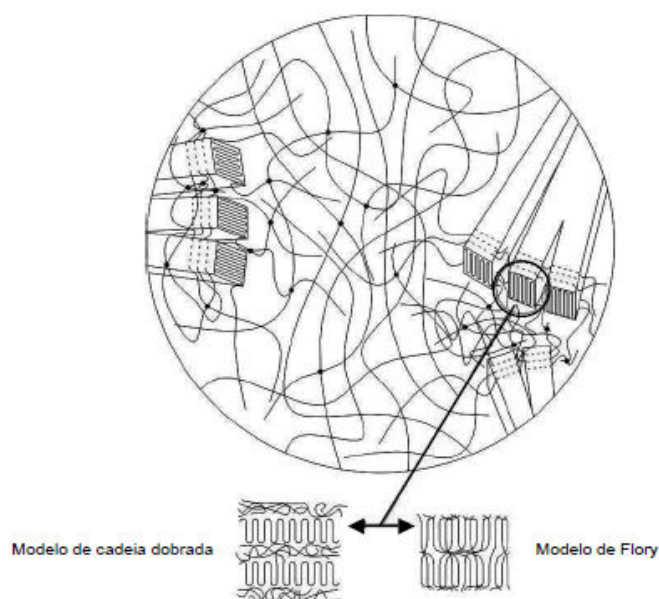


Figura 12 - Representação esquemática do modelo morfológico proposto para o PEBD-X, incorporando elementos dos modelos de Flory e da cadeia dobrada (Adaptado Hendra, Peacock and Willis, 1987).

3.3 Blendas Poliméricas

A evolução da produção comercial de termoplásticos provocou uma grande expansão no desenvolvimento científico, o que permitiu o desenvolvimento de novos materiais por meio da modificação de polímeros já existentes. No princípio foi desenvolvido duas formas de modificação, a primeira seria por meio da adição de mais de um monômero da reação de polimerização (copolimerização) e a segunda, seria por meio da mistura de dois ou mais polímeros (blenda) (Ebewele, 1996).

A mistura de polímeros é uma via conveniente para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, que combinam as propriedades de mais de um polímero já existentes. Esta estratégia é geralmente mais barata e menos demorada do que o desenvolvimento de novos monômeros e/ou novas rotas de polimerização. Máquinas de processamento convencionais, tais como extrusoras e misturadores são usados eficientemente para a obtenção de blendas poliméricas. Uma vantagem adicional das blendas poliméricas é que uma vasta gama de propriedades do material é modificada simplesmente obtendo novas composições da mistura. Um inconveniente importante é

a difícil reciclagem destes materiais, em comparação com as resinas puras (Koning et al., 1998).

Pode-se definir blenda como materiais poliméricos originários da mistura física de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. Para ser considerado uma blenda, os compostos devem ter concentração acima de 2% em massa do segundo componente. Utracki, 2014 definiu blendas poliméricas como a mistura física de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, podendo essa mistura ser miscível ou imiscível.

As blendas poliméricas podem ser consideradas como uma mistura macroscopicamente homogênea com dois ou mais tipos de polímeros com propriedades sinérgicas (Work et al., 2007). As misturas de polímeros podem ser divididas em três categorias: misturas miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis (Boudenne et al., 2011) (Galdino, 2014).

As blendas podem ser formadas por uma fase contínua, denominada de matriz e outra fase dispersa ou apresentar co-continuidade de fases. Ainda pode destacar algumas vantagens que uma blenda possui tais como possuir as características desejadas com um baixo custo, aumentar as propriedades específicas, melhorar a processabilidade, aumentar a produtividade, possibilitar rápida mudança na formulação e pode reduzir o número de tipos de polímeros que necessitam ser produzidos e estocados (Quental et al., 2010)(Galdino, 2014).

O desempenho de misturas de polímeros depende das propriedades dos componentes poliméricos, bem como a forma de como eles são organizados no espaço. O arranjo espacial é controlado pela termodinâmica e morfologia imposta pelas fases (Galdino, 2014). As propriedades de uma blenda polimérica dependem dos polímeros constituintes, no tipo de morfologia formada durante o processamento, e em alguns casos, dos agentes utilizados para favorecer a compatibilização das fases. No entanto, a morfologia final é determinada pela composição da mistura, tensão interfacial, e das propriedades viscoelásticas dos componentes da mistura e forma de mistura polímeros (Zhu et al., 2010).

A formação de blendas a partir da mistura de dois polietilenos vem sendo cada vez mais avaliada para diversas aplicações. A Tabela 5 apresenta as principais combinações de polietilenos estudadas e suas aplicações (Kresge et al., 1992). A

maioria das misturas de polietileno com outro polietileno ocorrem para fornecer combinações de massa molar e ramificação curta.

Tabela 5 – Misturas de Polietilenos e suas aplicações (Kresge et al., 1992).

Polímero 1	Polímero 2	Aplicação
PEAD	PEBD	Aumentar a viscosidade no processamento
PEAD	PELBD	Tubos com maior rigidez
PELBD	PEBD	Produção de filmes com maior instabilidade
PEUAPM	PEAD	Melhorar o processamento do PEUAPM
PEAD	PEAD	Obtenção de uma distribuição de massa molar bimodal

3.3.1 Miscibilidade e Compatibilidade de Blendas

Miscibilidade e compatibilidade ainda são confundidas, porém a diferença está em que a miscibilidade de uma blenda acontece a partir de aspectos termodinâmicos e a compatibilidade ocorre pela introdução ou não de um agente que vai atuar na interface entre as fases presentes no sistema (Munaro, 2007).

Blendas poliméricas podem ser miscíveis, parcialmente miscíveis ou imiscíveis dependendo do grau de interação entre os polímeros componentes, como representado esquematicamente na Figura 13.

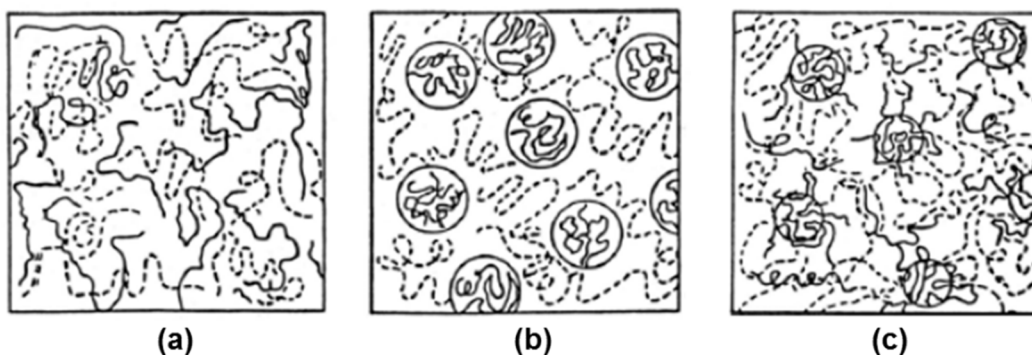


Figura 13- Representação esquemática da morfologia de blenda polimérica sendo o polímero A (linha sólida) e o polímero B (linha tracejada): (a) Blenda miscível; (b) Blenda imiscível; (c) Blenda parcialmente miscível (Munaro, 2007).

Uma blenda é miscível quando apresenta uma fase única em determinado intervalo de temperatura, pressão e composição, podendo ser termodinamicamente

estável ou metaestável, onde exibem uma única T_g e T_m . Já uma blenda imiscível é um sistema multifásico; a maioria das blends poliméricas é imiscível e/ou incompatível. Devido à diferença de polaridade entre as moléculas do sistema e a tensão interfacial entre os constituintes ser alta, ocasionando uma baixa adesão interfacial o que dificulta a obtenção de propriedades sinérgicas (Boudenne et al., 2011).

Compatibilidade significa a indicação da possibilidade de mistura entre os componentes, em diversos graus e morfologias, onde as características finais da blenda podem ser manipuladas dentro de certos limites para se atingir o conjunto de propriedades desejadas. Work et al., 2007 afirmaram que o termo compatibilidade pode por vezes ser considerado sinônimo de miscibilidade, o que não é correto. O melhor sinônimo para miscibilidade, no caso de estudo de blends, seria solubilidade, pois uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente não havendo qualquer segregação entre moléculas diferentes, ou seja, não ocorre separação de fase (Galdino, 2014)(Quental et al., 2010). Quanto à compatibilidade, as blends podem ser classificadas de três formas, sinergismo, aditividade e incompatibilidade como apresentado na Figura 14.

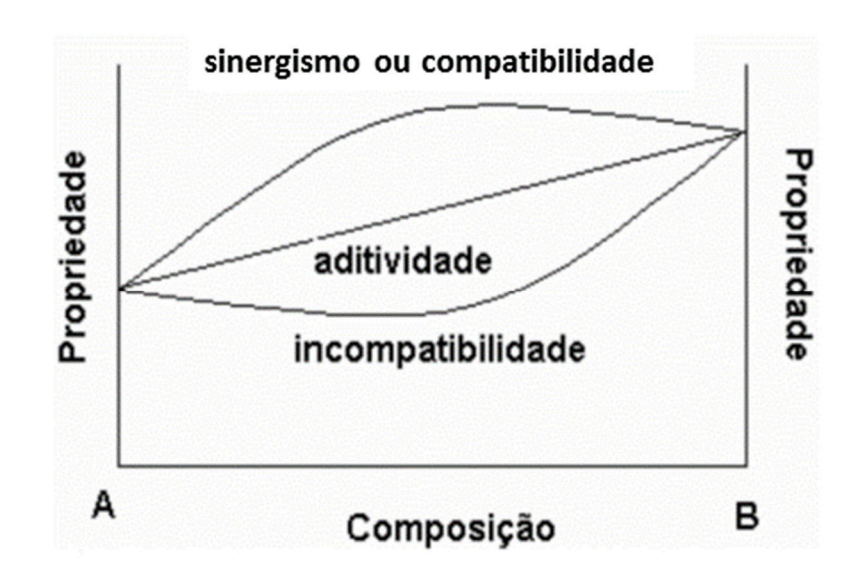


Figura 14 - Gráfico demonstrativo da classificação de compatibilidade de materiais em relação às propriedades obtidas (Munaro, 2007).

Todas as teorias de mistura termodinâmica para blenda foram desenvolvidas para materiais amorfos, onde para os polímeros semicristalinos as teorias não se aplicam

(Galdino, 2014). Quando o sistema de blenda envolve um polímero cristalino, a possibilidade de formação de uma blenda miscível se torna mais difícil, porém pesquisas envolvendo a formação de blenda com polímeros cristalinos se torna mais comum. Para sistemas com pelo menos um polímero cristalizável pode se tornar miscível no estado fundido, porém no resfriamento terá a formação de duas ou mais fases (Thomas, 2018) (Lo et al., 2004).

Blendas com um polímero cristalino e um amorfo pode-se identificar até três fases: uma parte cristalina do polímero cristalizável, uma parte amorfa do polímero cristalizável que não se mistura com o outro polímero, uma fase do polímero amorfo que não se mistura com a parte amorfa do polímero cristalino (Lo et al., 2004)(Galdino, 2014).

A miscibilidade e cristalização de diversos sistemas de blendas de polietileno-polietileno foram estudadas e avaliadas por diversas técnicas. A miscibilidade das misturas de PEAD/PELBD depende do peso molecular, polidispersividade, composição e temperatura, já o comportamento de cristalização das misturas de PEAD/PELBD depende do percentual, comprimento e distribuição do componente PELBD. Em geral, verificou-se que o aumento do número e o grau de distribuição dos ramos no componente PELBD reduz a tendência de cocrystalização na mistura PELBD com PEAD (Kresge et al., 1992).

3.3.2 Termodinâmica de Blendas Poliméricas

O caráter de miscibilidade de uma blenda definirá o comportamento de fluxo, orientação, morfologia e o desempenho do produto entre outros fatores (Galdino, 2014), onde as condições de equilíbrio termodinâmico da mistura não é alcançado. Segundo a termodinâmica clássica, para que ocorra o equilíbrio entre as fases, o sistema deve atender a dois critérios básicos. A energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), deve ser igual ou menor que zero. Esta energia livre é função da temperatura absoluta e das variações de entalpia (ΔH_m) e de entropia (ΔS_m) de misturas, como exposto na Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$$

Equação 1

A partir da equação de energia livre de Gibbs é possível obter três situações para os sistemas poliméricos:

- $\Delta G_m > 0$, o sistema será imiscível, com formação de duas fases;
- $\Delta G_m = 0$, o sistema estará em equilíbrio;
- $\Delta G_m < 0$, o sistema será miscível, com formação de uma única fase.

Segundo Work et al. 2007, outra condição que para o sistema seja miscível (segundo critério), que a segunda derivada da energia livre de Gibbs em relação à fração volumétrica de um dos componentes seja maior que zero (Equação 2):

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

ϕ_i é a fração volumétrica do componente i da blenda, T e P são temperatura e pressão de referência.

O tratamento termodinâmico para descrever uma blenda polimérica está descrito por Flory e Huggins, e pode ser considerado um dos mais simples, sendo expresso pela entalpia de mistura desenvolvida por Hildebrans, Sharchard e Van Laar (Galdino, 2014), conforme Equação 3, onde por simplificação cada componente polimérico é considerado monodisperso.

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{\vec{V}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\vec{V}_B} \ln \phi_B \right] \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

R é a constante universal dos gases;

$\vec{V}_i$ é o volume molar do componente;

V_A e V_B são os volumes dos componentes que compõem a mistura;

ϕ_A e ϕ_B as frações volumétricas dos componentes.

No caso de misturas com elevada massa molar a entropia da mistura tenderá a zero. Em uma blenda miscível as propriedades finais são intermediárias as dos componentes de origem, e nas blendas imiscíveis estas propriedades são compostas pela contribuição individual de cada componente.

O método mais usado para determinar a miscibilidade de uma blenda é a medição da sua temperatura de transição vítrea (T_g): nas blendas miscíveis, todos os componentes interagem formando uma única fase, apresentando apenas um valor de T_g . Nas blendas imiscíveis, os componentes formam duas ou mais fases com fraca adesão interfacial, resultando em dois ou mais valores de T_g , correspondentes aos valores de T_g de cada componente (Galdino, 2014).

3.4 Desgaste em Materiais Poliméricos

O desgaste pode ser definido como um fenômeno que pode ocorrer em diversas situações em que as peças estão em movimento, como em eixos, pistões, válvulas, cilindros, engrenagens, aparelhos de transporte, maquinário agrícola, de construção, em próteses ortopédicas de quadril e joelho, enfim, em inúmeras máquinas utilizadas na engenharia e na indústria em diversos seguimentos. Desgaste é definido como um processo que ocorre o desprendimento de material na superfície de contato (Holmberg et al., 2007).

O desgaste de materiais poliméricos é um fenômeno complexo que envolve componentes abrasivos, adesivos, de fadiga mecânica, corrosão (Briscoe, 1981) (Myshkin, Petrokovets and Kovalev, 2005) (Myshkin, Pesetskii and Grigoriev, 2015). Dificilmente é identificado cada processo desse isoladamente, mas em situações práticas eles interagem de maneira complexa e imprevisível. Além disso, durante o processo o desgaste pode modificar a superfície de contato e, assim, alterar a importância relativa dos mecanismos separados (Briscoe 1981). Segundo Holmberg et al. 2007, o processo de desgaste em polímeros pode ser dividido em duas classes gerais, o desgaste coesivo (abrasão e fadiga) e o desgaste interfacial (adesivo) conforme mostrado na Figura 15.

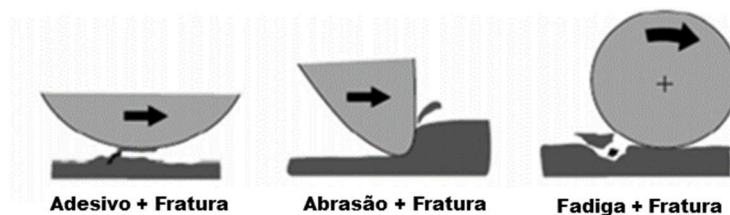


Figura 15 - O mecanismo básico de desgaste para materiais poliméricos (adaptado Holmberg et al., 2007).

O desgaste coesivo compreende a deformação superficial e subsuperficial do material devido à passagem de protuberância na superfície de contato (contracorpo) sobre a superfície do polímero, onde essa deformação pode ser plástica ou elástica. Para a deformação plástica o mecanismo de desgaste é chamado de abrasão e a deformação elástica está associada à fadiga (Hutchings, 1992). O desgaste por fadiga, ainda pode ser dividido em duas fases. Na primeira fase ocorre apenas a modificação do material sem qualquer remoção. Durante carregamento contínuo, o material próximo da superfície é alterado lentamente. A segunda fase, que é a fase de desgaste ou remoção de material, começa quando a mudança no material não pode mais suportar o carregamento e uma fissura é criada, cresce, e então o material é liberado (Holmberg et al., 2007). Abrasão exibe arranhões, sulcos e marcas de pontuação na superfície desgastada e os detritos produzidos pela abrasão frequentemente assumem a aparência de “*chips*” finos de corte similares aos produzidos durante a usinagem, embora em escala muito mais fina (Myshkin et al., 2005).

Para o desgaste interfacial ocorre a remoção do material por meio de processo de desgaste ocorrido na superfície do polímero, caracterizando o tipo adesivo. Esse processo ocorre quando o contracorpo é liso, e onde o material é removido para o contracorpo mais duro (Hutchings, 1992)(Holmberg et al., 2007). Essa remoção é caracterizada como a formação de um filme transferido de uma superfície para outra antes de ser liberado como partícula de desgaste, classificando esse fenômeno como desgaste adesivo (tribologia polímero-metal) (Tervoort, Visjager and Smith, 2002) (Myshkin et al., 2005).

O desgaste de polímeros é fortemente dependente da combinação de parâmetros de atrito, propriedades mecânicas do polímero e transformação do polímero sob os fatores de composição. A flexibilidade na alteração das propriedades do polímero na

mistura e combinação com vários enchimentos (cargas) dá uma variedade de aplicações tribológicas (Myshkin et al., 2015). A Figura 16 demonstra a relação das propriedades de tensão e deformação correlacionada com a taxa de desgaste (Ratner-Lancaster) para sete materiais distintos. Com essa correlação é possível confirmar o mecanismo de desgaste ocorrido, onde alguns autores relatam que a linearidade da correlação representa que o mecanismo de desgaste ido é do tipo abrasivo (Lancaster, 1968) (Briscoe, 1981).

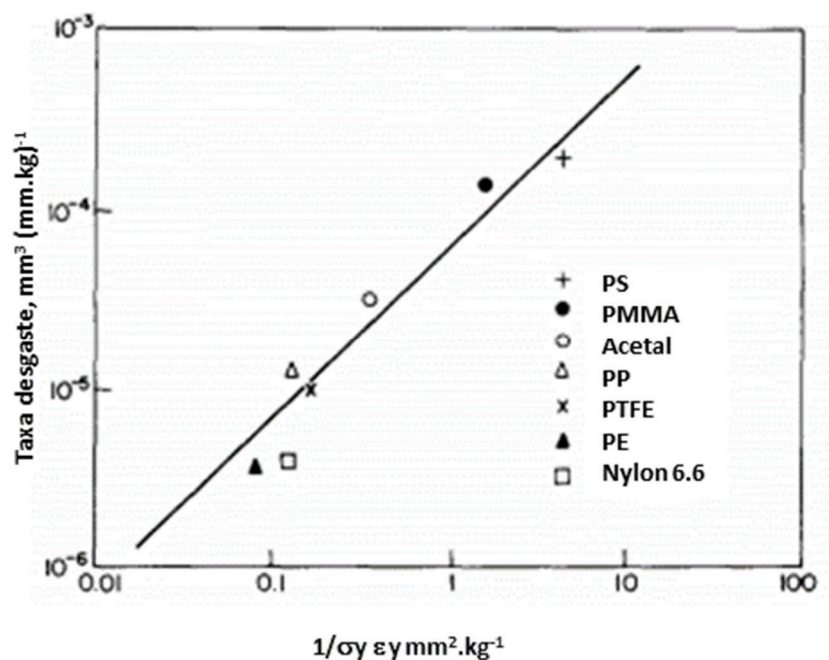


Figura 16 - A correlação de Ratner-Lancaster em relação a taxa de desgaste contra o produto da tensão na ruptura e deformação (Adaptado do Briscoe, 1981).

O atrito é um fenômeno muito comum na vida cotidiana e, que é governado pelos processos que ocorrem entre as camadas de superfícies finas de corpos em contato, onde existem dois componentes principais de não interação do atrito, a adesão e a deformação (Myshkin et al., 2005). Com relação às características dos polímeros existem três elementos básicos envolvidos no atrito: ligações interfaciais, seu tipo e força; corte e ruptura de materiais de fricção dentro e ao redor da área de contato real.

De acordo com Shi, Dong and Bell (2000) os mecanismos básicos que envolvem o desgaste do PEUAPM são abrasão, adesão e fadiga. No mecanismo por abrasão ocorre o destaque do material com menor dureza por meio do simples contato de uma superfície com a outra, normalmente em locais com maior rugosidade. Já o mecanismo

de fadiga envolve tensões subsuperficiais que levam à propagação de trincas e consequentemente o desprendimento de material (Nevelos, 2004). O mecanismo de adesão envolve a ligação localizada das duas superfícies do par tribológico, onde existe uma força de adesão maior que a tensão de escoamento de um dos dois materiais. Nesse mecanismo de desgaste deixa buracos na superfície devido ao desprendimento de pequeno pedaço de uma superfície ficando ligada a outra superfície que compõe o sistema tribológico (Figura 15).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica reúne artigos que complementam a fundamentação teórica e apresentam o tema abordado nessa tese, além dos mais recentes trabalhos que mostram o grande interesse da comunidade científica quanto à modificação do PELBD para diversas aplicações.

4.1 Reticulação de Polietileno

A modificação do PELBD com peróxido foi extensivamente relatada na literatura (Ferreto et al., 2012)(Penyelidikan et al., 2005)(Ramos et al., 2006)(Zhang et al., 2012a). Em muitos trabalhos, grandes concentrações de peróxido (em torno de 2%) têm sido utilizadas para produzir intercruzamento e transformar parte do material em rede molecular insolúvel ou gel. Zhang et al. 2012b avaliou o efeito de pequenas concentrações de peróxido nas características reológicas do PELBD, onde foi identificado um aumento na viscosidade e na taxa de cisalhamento com a adição do peróxido devido ao grau de ramificação introduzido na cadeia longa do polímero.

Ramos, Helson and Rocha 2006 relataram a diminuição do grau de cristalinidade do PELBD reticulado com o aumento do teor de peróxido. Este resultado pode ser uma indicação de que havia irregularidades na cadeia com tratamento com peróxido. As ligações cruzadas desempenham o papel de centros de defeitos, que impedem o movimento das cadeias macromoleculares e, assim, diminuem os tamanhos e números dos cristais lamelares. A cristalinidade e a temperatura de fusão estão relacionadas com a quantidade de cristais e tamanho do cristal, respectivamente (Kanaga Karuppiah,

Angela L. Bruck et al., 2008) (Zhang et al., 2012b). Formação de ligação cruzada enquanto o polímero está em o estado de fusão (fase amorfa) perturba a reorganização e o dobramento da cadeia durante o processo de cristalização, e isso resulta na formação de cristalitos imperfeitos com tamanho menores e em menor quantidade. Então, a cristalinidade, o ponto de fusão e a temperatura cristalização diminuem com o aumento da densidade de ligações cruzadas (Liu, Gong and Zheng, 2014).

Svoboda et al. 2011 avaliou a eficiência de reticulação promovida pela adição de peróxido de diculmila a um polietileno copolímero de octeno, variando os percentuais de peróxido de dicumila de 0,1% a 0,7% e temperatura de 150°C a 200°C, pode-se concluir com base nos dados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise de processo de borracha, que o polietileno copolímero de octeno pode ser efetivamente reticulado através do peróxido de dicumila. O estudo da taxa de cisão/reticulação sugeriu que a reticulação ótima seja na faixa de temperatura de 150-170°C e um percentual de peróxido de 0,3 a 0,5%. Valores de máximos de módulo de armazenamento ($\tan \alpha$) foram encontrado para 0,7% de peróxido à temperatura 150°C. Temperaturas maiores aceleram o processo de reticulação ao custo da redução do módulo de armazenamento ($\tan \alpha$) devido à cisão rápida de cadeia após reticulação.

Vários autores estudam o PELBD reticulado para aplicação em artroplastia total de quadril, sendo utilizado em substituição ao PEUAPM, onde o seu desgaste é o principal motivo causador da soltura de prótese de quadril (Dion et al., 2015) (Netter et al., 2015) (Chakrabarty et al., 2015). O PEUAPM é um polímero com diversas propriedades de excelência, como a inércia química, biocompatibilidade, boas propriedades mecânicas, sendo amplamente utilizado com aplicação em biomecânica (Ansari et al., 2016). Embora o PEUAPM exiba melhor resistência ao desgaste do que muitos outros polímeros, o uso prolongado em dispositivos médicos como junção artificial, causa o desprendimento de fragmentos do polímero no corpo humano. Diversos métodos para o aumento da resistência ao desgaste do PEUAPM vêm sendo estudados. A reticulação do PEUAPM com a adição de peróxido e por radiação vem sendo uma alternativa avaliada para modificação do desgaste desse material (Oral et al., 2016).

Minkova and Mihailov 1990 avaliaram a reticulação por irradiação do PEUAPM em doses baixas, equivalente a uma esterilização. Observou-se o aumento do módulo de

elasticidade e da resistência à fluência com a reticulação. Também tem sido estabelecido que a cristalinidade identificada por meio do DSC, aumenta com o aumento da dose de irradiação (Oral et al., 2017). Sha, Sajjad and Yasin 2013 também identificaram um aumento de 41% no módulo de elasticidade do PEUAPM irradiado.

H. Wang et al. 2017 pesquisaram a modificação da resistência ao desgaste do compósito de PEUAPM com o X-PEUAPM. Os autores relatam que X-PEUAPM irradiado com altas doses usado como enchimento (carga), mesmo em pequenas quantidades, foi mais eficiente melhorando a resistência ao desgaste do compósito PEUAPM. Adição de 25% em peso de X-PEUAPM resultou em melhor resistência ao desgaste em torno de 130% e reteve aproximadamente 90% de resistência à tração e 70% de ductilidade.

Peers et al. 2015 avaliou o desgaste do PEUAPM altamente reticulado, onde identificou uma redução significativa no desgaste dos componentes do PEUAPM. Com menores taxas de desgaste *in vivo*, a osteólise induzida por partículas e potencialmente o afrouxamento do implante pode ser reduzido. Isso pode, teoricamente, aumentar a sobrevida clínica de sistemas de implantes de quadril. No entanto, os autores identificaram também reduções nas propriedades mecânicas desse material, incluindo tenacidade à fratura e tensão de escoamento.

4.2 Blendas de Polietilenos com PEUAPM

Cada vez mais estudos de desenvolvimento de blendas com o PEUAPM vem sendo desenvolvidos, com o intuito da modificação de algumas de suas características e consequentemente a ampliação da aplicabilidade desse material, ou em alguns casos apenas para facilitar o seu processamento. Yang et al. 2017 estudou a blenda de PEAD/PEUAPM formada por dois tipos de PEUAPM e com isso avaliou a influência do tamanho da cadeia molecular nas microestruturas e propriedades mecânicas da blenda. Os autores identificaram que o PEUAPM com menor cadeia molecular (menor peso molecular) apresentou alta possibilidade de formar emaranhados com a matriz de PEAD, aumentando drasticamente o módulo e a viscosidade das misturas, além de poder facilitar ainda mais a formação de estruturas orientadas (Shish-Kebabs), e

também aumentar a longo período a espessura da lamela, levando a um aumento na resistência à tração do sistema.

O mesmo sistema (PEAD/PEUAPM) foi avaliado por Jaggi, Satapathy and Ray, 2014 com o objetivo de avaliar o máximo de PEUAPM que pode ser incorporado na matriz de PEAD sem que ocorra perda de propriedades. Os autores utilizaram as proporções de 10%, 20%, 30% e 40% de PEUAPM. Identificaram que modificações significativas foram encontradas para as concentrações de 20% e 30% com um ganho nas propriedades mecânicas. Para a resistência ao impacto o aumento foi até três vezes. A morfologia desse sistema (PEAD/PEUAPM) apresentou duas fases distintas com partículas de PEUAPM com tamanho entre 20 – 35 μ m dispersa na matriz de PEAD (Figura 17). Yan-ling Huang and Brown 1992 também identificaram a presença de duas fases no sistema PEAD/PEUAPM, mostrando que as partículas de PEUAPM se dissolveram parcialmente na matriz de PEAD, explicando a boa interface desse sistema.

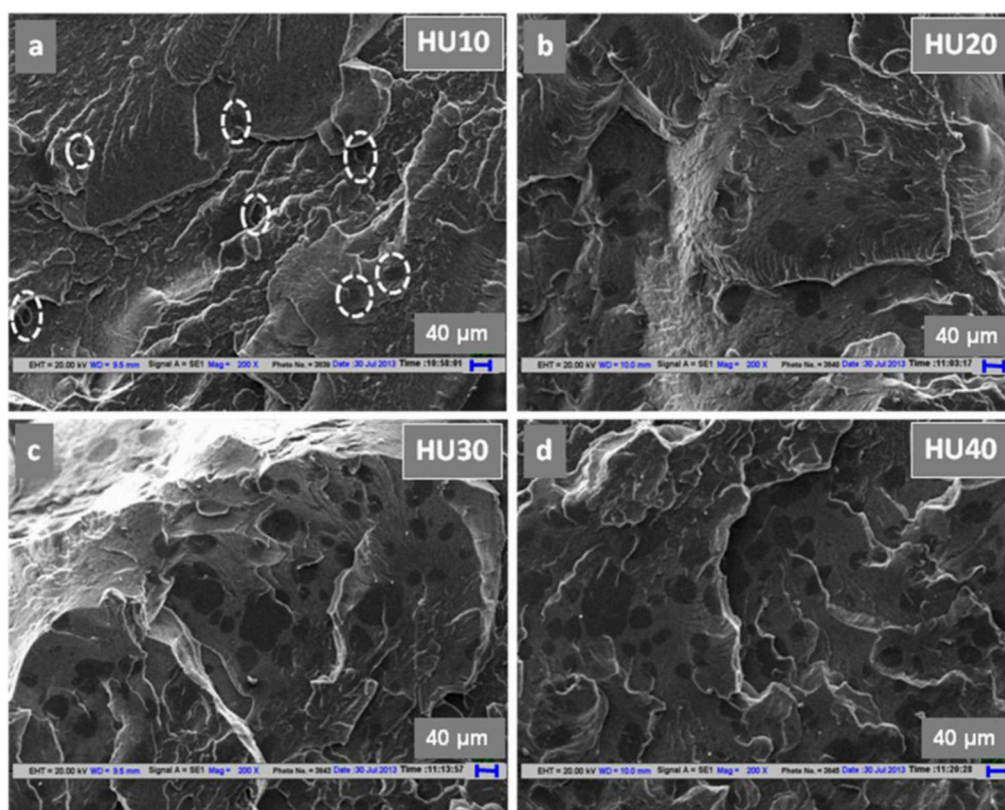


Figura 17 – Morfologia do sistema PEAD/PEUAPM (Jaggi et al., 2014).

Outro sistema em pesquisa é o PEBD/PEUAPM para diversas avaliações na presença do PEUAPM. Mohammadian et al. 2016 avaliou como a presença de PEUAPM no sistema com o PEBD pode reduzir a reticulação química na formação de espuma, dessa forma viabilizava a reciclagem do PEUAPM. Rosales et al. 2017 também estudou o mesmo sistema com o objetivo de reciclagem do PEUAPM, onde verificou a possibilidade de inserir até 60% de resíduo de PEUAPM sem perdas significativas das propriedades, mesmo as análises confirmando que o sistema é imiscível.

Chen et al. 2014 estudou a miscibilidade de vários sistemas de blenda com PEUAPM e verificou que blendas como PEBD e PELBD apresentam separação de fases, enquanto no sistema com PEAD é observado apenas uma fase caracterizando miscibilidade desse sistema no estado fundido. Muitos autores relatam que a separação de fases e até a formação de três picos ocorre devido a fusão de um cocrystal que é formado por PE lineares e ramificados. Já na cristalização ocorre uma diminuição das temperaturas de cristalização com adição do PEUAPM devido às diferentes taxas de cristalização entre o PEBD e o PEUAPM, que está na estrutura de emulsão no fundido, entra no cristal de crescimento próximo núcleo, levando à separação de fase líquido-sólido (Chen, Zou et al., 2013) (Chen et al., 2014a) (Heng et al., 2015) (Mohammadian et al., 2016).

Alguns autores ainda relatam que o problema na miscibilidade pode estar associado ao tipo de processamento utilizado no desenvolvimento da blenda (Chen et al., 2014a) (Chen, Zou et al., 2013). Rosales et al. 2017 estudou o efeito de sucessivas etapas de processamento por extrusão na morfologia da blenda PEBD/PEUAPM e identificou uma diminuição da fase dispersa e uma maior compatibilidade das fases, o que pode ser associada a uma melhor mistura, e com isso comprova que a separação de fase líquido-sólido existe devido às diferentes taxas de cristalização de ambos componentes da mistura.

Devaux and Caze 1999 avaliou a utilização do PEUAPM como agente de reforço para formação de compósito e verificou que a adesão com a matriz pode acontecer por causa da similaridade química dos dois materiais pertencentes ao compósito. Além disso, pode ocorrer fusão parcial da superfície e um processo de co-cristalização entre as macromoléculas da matriz e aquelas existentes na superfície (Cohen, Rein and Vaykhansky, 1997). Geralmente acredita-se que a presença de uma interfase transcristalina é um fator que pode melhorar a adesão interfacial com esse tipo

de material. Outros autores estudam o PEUAPM na forma de fibra e utilizam como reforço numa matriz de PE, formando assim um compósito. Larin et al. 2006 observaram que as fibras de PEUAPM se fundem parcialmente, mantendo sua capacidade de reforço. Outro efeito da fibra de PEUAPM para a formação do compósito estaria relacionado a cristalização. As fibras se comportam como núcleos (shish-like) na interface aumentando significativamente a cristalização.

Israel 2003 avaliou o sistema PEUAPM/PE como compósito, onde fibra de PEUAPM foram dispersas na matriz de polietileno. Os autores ainda relatam que a estrutura não polar do polietileno geralmente limita a interação química na superfície da fibra, em compósitos PE/PE, atribuindo dessa forma uma boa adesão entre as fibras e a matriz, devido a sua mútua compatibilidade química.

4.3 Resistência ao Desgaste

O conceito principal de tribologia de polímeros baseia-se na compreensão dos efeitos de aderência superficial, cisalhamento e deformação de materiais de fricção, resultando na área real de contato de superfícies rugosas. A tribologia de polímeros cresceu rapidamente após a ampla aplicação de materiais à base de polímeros na engenharia, devido ao uso de cargas diferentes, melhorando consideravelmente o comportamento tribológico de polímeros puros (Myshkin et al., 2015).

Atualmente o desgaste provocado pelo sistema tribológico polímero-metal, é o principal motivo de falha em próteses total de quadril e joelho, devido à liberação de partículas e consequentemente formação do processo inflamatório e posterior soltura da prótese. Modificações de polímeros do tipo PEUAPM, vêm sendo a alternativa principal para aumentar a resistência ao desgaste. Muratoglu et al. 2001 e Molinari and Tuckart 2016 relatam um aumento na resistência ao desgaste do PEUAPM reticulado por radiação. Karuppiah et al. 2008 avaliou a relação entre o grau de cristalinidade do PEUAPM proporcionado pela radiação e a resistência ao desgaste. Um aumento na cristalinidade do PEUAPM mostrou aumentar a resistência do PEUAPM à propagação da fadiga rachaduras em cerca de 25% (Oral et al., 2009). Porém o método de introdução de ligações cruzadas por radiação ocasiona na oxidação em longo prazo do polietileno, levando a diminuição da resistência mecânica e causando a falha por fadiga

(Oral et al., 2009). Estudos recentes mostraram que altos graus de reticulação do PEUAPM resultam em uma redução de várias propriedades mecânicas, incluindo força, ductilidade, módulo elástico, tenacidade à fratura e propagação de trinca (Pruitt, 2005).

Cayer-barrioz et al. 2006 estabeleceram a existência de uma relação entre a distribuição do peso molecular do PEUAPM e sua resistência ao desgaste abrasivo. Este relacionamento foi racionalizado considerando o número efetivo de cruzadas por macromolécula (Tervoort et al., 2002) (Tuckart et al., 2014).

Diversos autores relatam que o desgaste do PEUAPM ocorre pelos mecanismos básicos de desgaste abrasivo, desgaste adesivo e o desgaste por fadiga (Shi et al., 2000) (Nevelos, 2004) (Holmberg et al., 2007) (M C Sobieraj and Rimnac, 2009) (Day et al., 2012).

Kalácska 2013, avaliou 21 diferentes tipos de polímeros com relação a resistência ao desgaste. Foi observado que para o grupo com a presença do PEUAPM houve um aumento da resistência ao desgaste com o aumento do módulo de elasticidade, limite de escoamento e dureza. O autor estudou cada etapa do processo de desgaste e determinaram que para o sistema polímero-metal ocorre inicialmente o deslizamento dinâmico, atingindo a transição com maior valor do coeficiente de fricção, seguido da etapa de movimento estacionário (Figura 18).

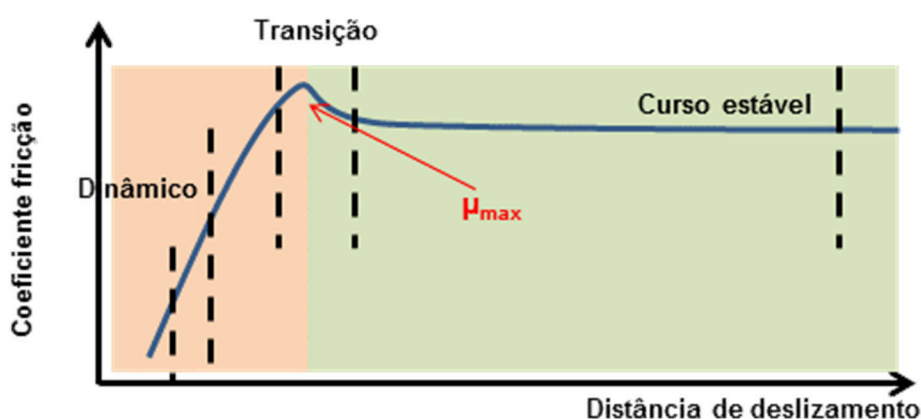


Figura 18 – Etapas do processo de desgaste do sistema polímero-metal (Adaptado Kalácska, 2013).

A relação entre reticulação e resistência ao desgaste foi avaliado por (Barkoula and Karger-Kocsis, 2002), onde foi relatado que a presença de reticulação deteriorou a resistência à erosão em ângulos de baixo impacto. Os autores ainda relatam que o material reticulado requer uma maior densidade de energia de deformação para iniciar o crescimento de fissuras, enquanto o crescimento de fissuras começa no material (região) onde não ocorreu a reticulação. Espera-se que este aumento na tenacidade à fratura se traduza em uma melhor resistência ao desgaste nas condições em que o mecanismo de desgaste é limitado ao crescimento de trincas por fadiga.

Lucas et al. 2011 avaliou a resistência à abrasão do sistema PEAD/PEUAPM, onde identificaram um aumento da resistência ao desgaste com o aumento do percentual de PEUAPM. O mecanismo de desgaste observado para blendas desse tipo (PEAD/PEUAPM) é caracterizado pela formação de fibrilas, e este processo é mais forte e contém maiores níveis de fibrilas em amostras contendo uma maior quantidade de PEUAPM. Este resultado está de acordo com as disposições de Budinski (1997), que previam que a resistência à abrasão está relacionada com a capacidade da amostra em se deformar plasticamente antes de ser retirado pela partícula abrasiva. Xue et al. 2006 avaliou o aumento da resistência ao desgaste do sistema PEAD/PEUAPM com a adição de nanotubos de carbono, onde foi identificado que o PEUAPM puro apresenta maior resistência ao desgaste em relação à blenda, porém com a adição de nanotubos o sistema apresenta alta resistência ao desgaste e a fluência.

Baena and Peng 2017 mostraram a influência da variação de temperatura provocada pelo atrito no movimento de desgaste na resposta de resistência ao desgaste e dureza de PEUAPM. Autores consideraram a combinação de PEUAPM com poliolefinas com sendo um compósito polímero-polímero, onde o PEUAPM se comporta como partículas duras dispersas na matriz de poliolefinas. Panin et al. 2017 avaliou o desgaste de compósitos polímeros-polímeros a base de PEUAPM com copolímeros compatíveis (PEAD-g-VTMS, PEAD-g-SMA, PEX-b, PP-b-PELBD). Os autores identificaram uma diminuição das propriedades mecânicas com a formação do compósito, um aumento da resistência ao desgaste de 1,6 a 2,5 vezes a moderada velocidade e carga ($V = 0,3 \text{ m/s}$ e $V = 60 \text{ N}$) em comparação com o PEUAPM puro. O sistema PEUAPM com PEX-b e PP-b-PELBD apresentou maior compatibilidade e maior eficiência. Rein et al. 1997 avaliou o sistema PEUAPM/fibra de PEUAPM como sendo um compósito particulado.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

5.1.1 Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)

Neste trabalho foi utilizado como matriz o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) de grade ML 3601 – U produzido pela Braskem com o comonômero hexeno. As propriedades típicas desse polímero estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades do PELBD.

Propriedades	Método	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (190°C/2,16Kg)	ASTM D 1238	g/10min	3,3
Densidade	ASTM D 792	g/cm ³	0,939
Tensão no Escoamento	ASTM D 638	MPa	21
Alongamento no Escoamento	ASTM D 638	%	14
Módulo de Flexão	ASTM D 790	MPa	760
Impacto com entalhe a -40°C	ISO 11542	kJ/m ²	82

Fonte: www.braskem.com.br, 2018.

5.1.2 Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) utilizado na blenda é um polímero comercial de grade UTEC 6540 na forma de pó produzido pela Braskem. As propriedades desse polímero estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades do PEUAPM.

Propriedades	Método	Unidades	Valores
Densidade	ASTM D 792	g/cm ³	0,925
Resistência à Tração na Ruptura	ASTM D 638	MPa	≥30
Dureza (Shore D)	ASTM D 2240	---	64
Impacto Charpy a T amb.	ISO 11542	KJ/m ²	>180

Fonte: www.braskem.com.br, 2018.

5.1.3 Peróxido dialquila

O reticulante utilizado nessa pesquisa foi o 2,5-dimetil 2,5-Di-(t-butilperoxi) hexane produzido pela Akzo Nobel de nome comercial Trigonox 101 XL na forma de pó. As propriedades desse aditivo estão apresentadas na Tabela 8 e a Figura 19 mostra a estrutura molecular do peróxido.

Tabela 8 – Propriedades do Peróxido.

Propriedades	Valores
Densidade (g/cm ³)	0,870
Peso Molecular	338
Oxigênio ativo	9,4
Tempo de meia vida	119°C 10 horas
	138°C 1 hora
	185°C 1 minuto

Fonte: www.arkema.com, 2018.

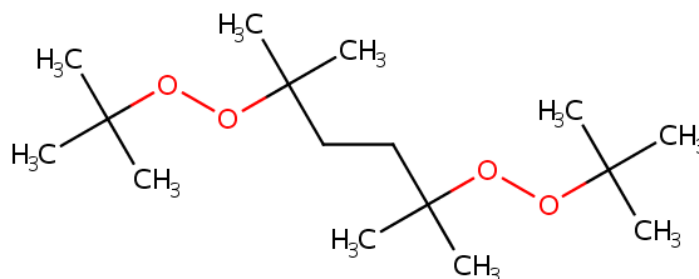


Figura 19 – Estrutura molecular do peróxido (Zweifel et al., 2009).

5.2 Métodos

Neste estudo, todas as amostras dos polímeros puros, suas blends com e sem peróxido foram preparadas a partir dos polímeros na forma de pós prensados à quente por compressão.

5.2.1 Micronização do Polietileno linear de baixa densidade.

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) utilizado nessa pesquisa passou pelo processo de micronização em um micronizador Pallman PKM 450 com uma rotação 1750 rpm, peneiras de 18 mesh, temperatura de câmara de micronização em 60°C.

5.2.2 Teste preliminar para determinação do tempo e temperatura de reticulação.

Como parte inicial do estudo, o PELBD foi selecionado para avaliar o tempo e temperaturas de prensagem para atingir uma condição apropriada de preparação das amostras na forma de placas. Os teores de peróxido adotados foram 0, 1 e 2%. A mistura dos componentes foi realizada à seco de forma manual. As formulações foram nomeadas por PELBD puro, PELBD 1% e PELBD 2% respectivamente. As temperaturas utilizadas para avaliação do processo de reticulação foram 140°C, 150°C e 160°C e o tempo de reticulação de 10, 20 e 30 minutos. O processo de reticulação foi realizado durante a conformação da mistura, na forma de placa, por prensagem à quente em uma prensa marca Advance, com platô aquecido por resistências elétricas, utilizando-se nos platôs uma pressão de 60 kgf/cm² e uma velocidade de abertura de 200 mm/segundo. Foi usado um molde quadrado, com 195 x 195 x 4 mm. Para alívio de tensão proveniente do processo de reticulação, os corpos de prova foram submetidos a uma imersão em água durante 1 hora, com temperatura controlada de 90 °C.

5.2.2.1 Determinação da distribuição de temperatura nas placas aquecidas da prensa

A prensa utilizada no processo de reticulação apresenta diferença na distribuição de temperatura entre os seus platôs, onde o seu aquecimento ocorre por meio de varetas de resistências elétricas, as quais criam linhas quentes na superfície do platô. Outro fator que afeta a distribuição das temperaturas é a falta de isolamento dos platôs que

deixa as bordas em contato com o ar ambiente, deixando as bordas do platô mais frias e o centro mais quente (Alpire-chavez et al., 2014).

Estes fatores não podem ser eliminados enquanto a transferência de calor for por condução e sejam empregadas prensas aquecidas com resistência ou linhas de vapor. Em função disto realizou-se um mapeamento das temperaturas dos platôs da prensa, visando identificar as áreas mais quentes e aquelas com menor dispersão de temperaturas, para que os corpos de provas a serem analisados fossem extraídos da mesma região e assim as propriedades se tornassem mais homogêneas. Para o mapeamento das temperaturas da prensa foi utilizado um termovisor do tipo câmera FLIR T300, com medição de temperatura na faixa de -20 a 650°C e com sensibilidade térmica de 0,05°C.

A Figura 20 apresenta os pontos onde foram coletadas as temperaturas e os valores estão listados nas tabelas que se encontra no anexo. Para o mapeamento foi utilizada a temperatura de meia vida do peróxido (138°C) para um tempo de 1 hora. Foi possível observar que para a temperatura de 138°C, no centro dos platôs, encontrou uma variação entre 138 e 140°C para o platô inferior e superior. Portanto os corpos de prova para análise foram retirados da região central do molde, para que a variação de temperatura encontrada na prensa não influencie na resposta das propriedades analisadas.

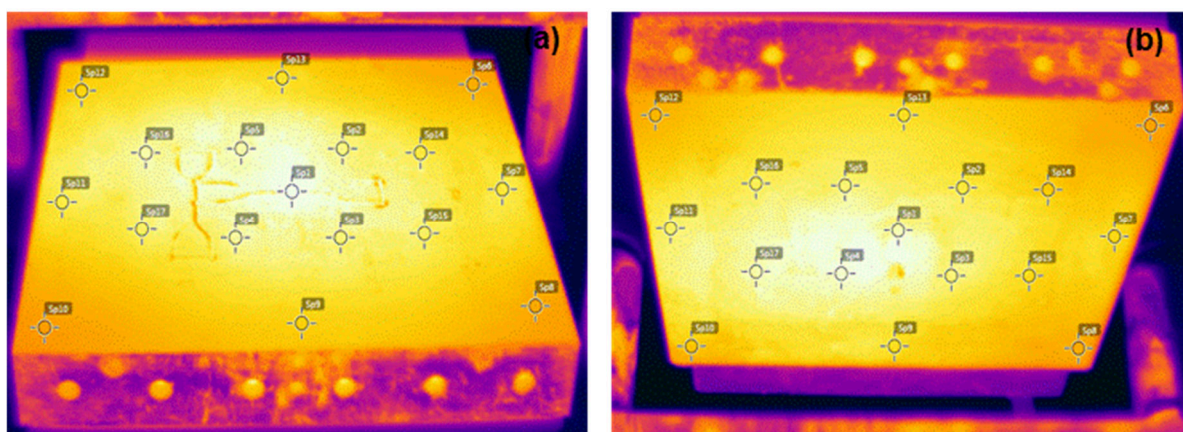


Figura 20 - Mapa térmico dos platôs da prensa (a) platô inferior e (b) platô superior.

5.2.2.2 Preparação das formulações PELBD/PEUAPM com e sem peróxido

Na segunda etapa da pesquisa ocorreu a preparação da blenda, onde foi realizada a mistura do polietileno (PELBD), o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) e o agente reticulação (peróxido) de forma manual e em seguida realizada a confecção de placas também por compressão a quente. Para a formação das blendas foram utilizadas as proporções de 15%, 30% e 45% de PEUAPM na matriz de PELBD contendo as concentrações de 0%, 1% e 2% de peróxido. Nessa etapa foram utilizados todos os parâmetros de reticulação utilizado na primeira etapa da pesquisa. A Tabela 9 apresenta todas as formulações avaliadas nessa pesquisa.

Tabela 9 – Formulações avaliadas na pesquisa.

Amostra	PELBD (%)	PEAUPM (%)	Peróxido (%)
PELBD Puro	100		
PEAUPM Puro		100	0
PELBD 85/PEAUPM 15	85	15	0
PELBD 70/PEAUPM 30	70	30	0
PELBD 55/PEAUPM 45	55	45	0
PELBD 85/PEAUPM 15_1%	85	15	1
PELBD 70/PEAUPM 30_1%	70	30	1
PELBD 55/PEAUPM 45_1%	55	45	1
PELBD 85/PEAUPM 15_2%	85	15	2
PELBD 70/PEAUPM 30_2%	70	30	2
PELBD 55/PEAUPM 45_2%	55	45	2

5.2.3 Técnicas de Caracterização

5.2.3.1 Caracterização física dos pós

A caracterização física dos pós foi realizado por meio da distribuição granulométrica por peneiramento, de acordo com Norma ASTM D 6913-04. Para os

dois polietilenos foi determinada a fluidez a seco (dry flow), onde o PELBD apresentou uma fluidez de 23 e o PEUAPM uma fluidez a seco (dry flow) de 18 segundos conforme norma ASTM D 1895-96.

5.2.3.2 Caracterização das Blendas

A caracterização de todas as formulações foi realizada de acordo com a sequência apresentada no fluxograma da Figura 21.

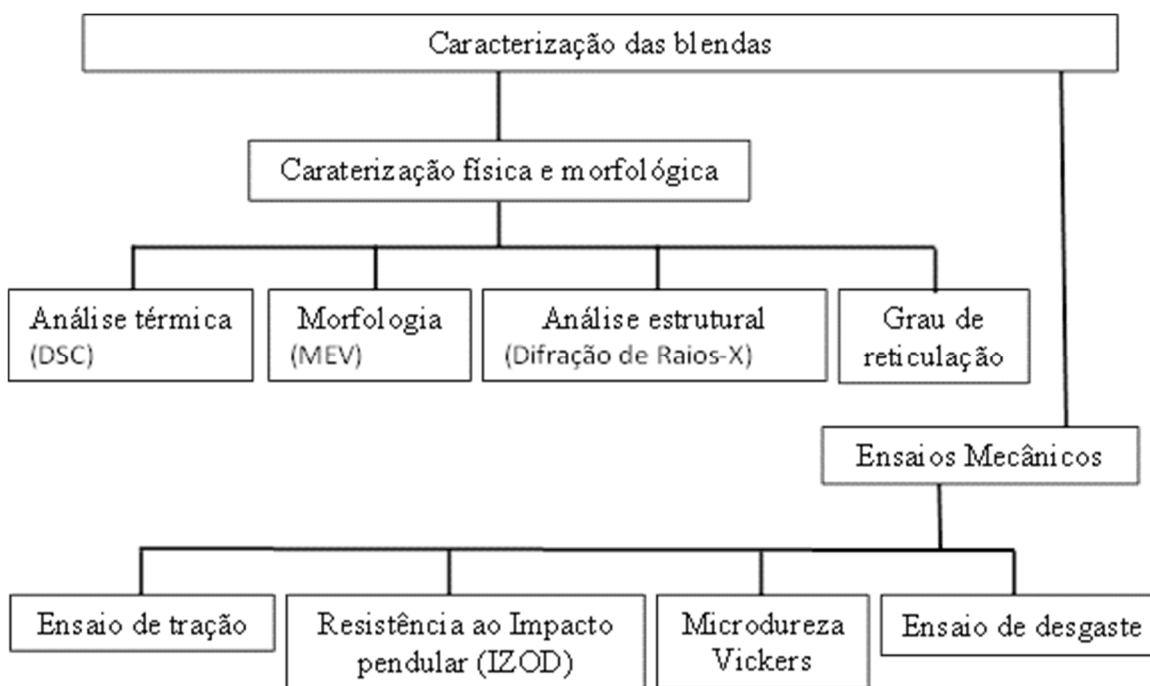


Figura 21 - Fluxograma da etapa de avaliação da blenda.

5.2.3.2.1 Ensaio de Tração uniaxial

O ensaio de tração foi realizado em equipamento marca EMIC modelo DL 200, seguindo norma ISO 527 tipo 5A sem uso de extensômetro. Os resultados de módulo de elasticidade (MPa), tensão no escoamento (MPa), deformação no escoamento (%), tensão na ruptura (MPa), deformação na ruptura (%) e tenacidade (N.mm) de cada formulação, foram obtidos pela média de cinco amostras. Para a realização do ensaio foi

utilizado taxa de deslocamento de 50mm/min. Os corpos de provas foram obtidos por meio de prensagem das placas conformadas de todas as formulações.

5.2.3.2.2 Ensaio de resistência ao impacto pendular IZOD

O ensaio de resistência ao impacto IZOD foi realizado em uma máquina de impacto pendular CEAST INSTRON 9050 conforme norma ISO 180. Foi realizado em todos os corpos de provas entalhes do tipo 45° com 2 mm de profundidade e o martelo utilizado possuía 2,7J de energia. Os resultados de cada formulação foram obtidos pela média de cinco amostras, para determinação da resistência ao impacto (J/m^2) para todas as formulações.

5.2.3.2.3 Microdureza Vickers (HV)

O ensaio de microdureza vickers foi realizado com um microdurômetro modelo HMV Shimadzu com ponto no formato de pirâmide 136°, carga de 1,961N durante 15 segundos em 10 pontos distintos. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente numa placa plana e sem riscos. Após retirada a carga de perfuração, o comprimento das diagonais da indentação foi medida com uma resolução de 1 μm . O ensaio foi realizado a temperatura de $22\pm 2^\circ\text{C}$ em amostras no formato de placas planas de todas as formulações.

5.2.3.2.4 Determinação do grau de reticulação por teor de gel

O grau de reticulação foi determinado de acordo com a norma ASTM D 2765. Análise da concentração do gel é baseada na determinação da fração insolúvel (% em massa) presente na blenda. O material foi pesado (W_{inic}) e em seguida extraído em xileno sob refluxo por 16h a uma temperatura de 140°C. Foi utilizado aproximadamente 100mL de xileno e aproximadamente 0,25g do polímero preso numa tela com 60 mesh (Figura 22). Após a extração, o material foi seco a 70°C sob vácuo até atingir peso constante (W_{gel}). Por meio da Equação 4 foi calculado o teor de gel do material

reticulado. Essa análise foi realizada para as amostras obtidas por prensagem depois da imersão em água. Para cada formulação foi realizada a réplica da análise do grau de reticulação.

$$\%gel = \frac{W_{gel}}{W_{inic}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

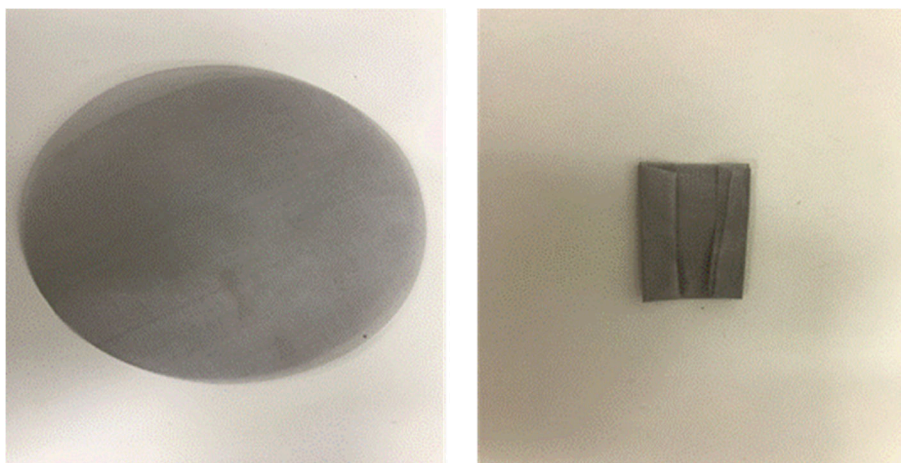


Figura 22 - Tela metálica utilizada para aprisionar a amostra.

5.2.3.2.5 Análise Térmica por Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)

A caracterização térmica foi realizada em um DSC da marca TA Instruments modelo Q3 com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura de 23 a 200°C, com duas corridas de aquecimento e uma de resfriamento. Para a análise foi utilizado um cadinho de alumínio. Para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c) foi utilizada a Equação 5, onde a entalpia do PELBD 100% cristalino utilizado foi 292 J/g e a entalpia do PEUAPM 100% cristalino utilizado foi 293 J/g. Para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c) foi utilizado a regra das misturas. Com a análise foi determinada a temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e temperatura de cristalização (T_c).

$$X_c = \frac{\Delta H_m(amostra)}{\Delta H_m(PE100\%cristalino)} \quad \text{Equação 5}$$

Com o grau de cristalinidade foi calculada a densidade (ρ) de cada formulação a partir da Equação 6 a seguir:

$$\rho = \frac{-\rho_c \rho_a}{X_c(\rho_c - \rho_a) - \rho_c} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$\rho_a = 0,853 \text{ g/cm}^3$ (densidade do polietileno 100% amorfo);

$\rho_c = 1,000 \text{ g/cm}^3$ (densidade do polietileno 100% cristalino).

5.2.3.2.6 Difratometria de Alto Ângulo por Raio X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro XRD 6000 Shimadzu utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e monocromador. Os ensaios foram realizados em um intervalo angular de varredura em 2θ de 8° - 32° . As medições foram realizadas à temperatura ambiente em modo contínuo de varredura, com passo angular de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 1,20 segundos. A tensão e corrente utilizadas nos ensaios foram 30 KV e 30 mA, respectivamente.

5.2.3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das misturas foi investigada por microscopia eletrônica de varredura usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da JEOL, modelo Carry Scopy JSM-6510LV da JEOL, com uma tensão de aceleração de 20kV. Foi analisada a superfície de fratura oriunda de corpos de prova após teste de resistência ao impacto. As amostras foram montadas em porta amostra de alumínio e recobertas com ouro por um equipamento de metalização por evaporação marca Denton Vacuum, modelo DESK V.

5.2.3.2.8 Ensaio de Abrasão

A resistência ao desgaste foi determinada utilizando o método de abrasão Slurry, conforme norma ISO 15527, onde a propriedade é determinada a partir da perda de massa das amostras, convertida em perda volumétrica a partir da densidade de cada amostra, após o teste de desgaste. Para esse teste foi utilizado o par tribológico metal-polímero, realizado por esferas de aço com diâmetro de 4,5mm (Swiss Arms – Airgun Steel BBs). Para o ensaio foi utilizado o abrasímetro modelo CB2-C, da INSTRUMENTEC BP, 60.000 ciclos de giro e uma solução água-alumina, tendo a alumina partículas com diâmetro médio de 80 μ m e uma concentração 3g. Os corpos de prova, na forma de placas, com as dimensões de 10x10x3cm foram obtidas de todas as formulações. A Figura 23 apresenta a máquina utilizada no ensaio de abrasão.



Figura 23 – Máquina de desgaste do Abrasímetro CB2-C.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados os resultados discutidos no sentido de desenvolver correlações importantes entre a morfologia desenvolvida, os componentes das formulações, a modificação química e as propriedades térmicas, mecânicas e desgaste das blendas. Inicialmente serão apresentados os resultados do estudo para determinar o tempo e temperatura de reticulação, o efeito do peróxido sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos componentes puros; em seguida, estas mesmas propriedades para as blendas entre PELBD e o PEUAPM.

6.1 Morfologia e distribuição granulométrica das partículas do PELBD e do PEUAPM

Inicialmente o PEUAPM e o PELBD foram caracterizados quanto à sua distribuição granulométrica. A Figura 24 apresenta a distribuição granulometria das resinas PELBD após a micronização e do PEUAPM como recebido. Observa-se que para o PELBD e o PEUAPM as partículas possuem uma distribuição de tamanho médio entre 106 e 212 μ m, porém para o PEUAPM as partículas apresentaram uma distribuição mais estreita.

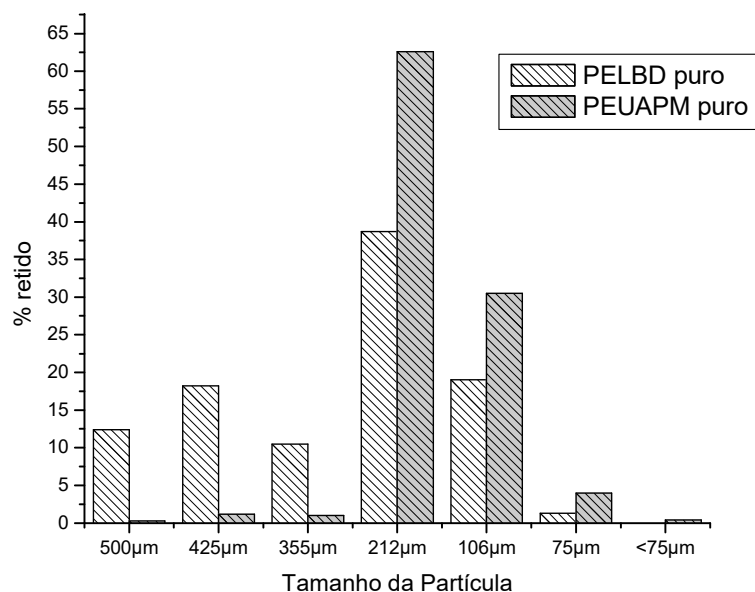


Figura 24 - Distribuição granulométrica do PELBD e do PEUAPM como recebido.

A partir das micrografias da Figura 25, obtidas por MEV, verifica-se que PEUAPM possui maior uniformidade de tamanho de partículas com relação ao PELBD e o tamanho das partículas é compatível com o determinado por peneiras (entre 106 e 212 μ m).

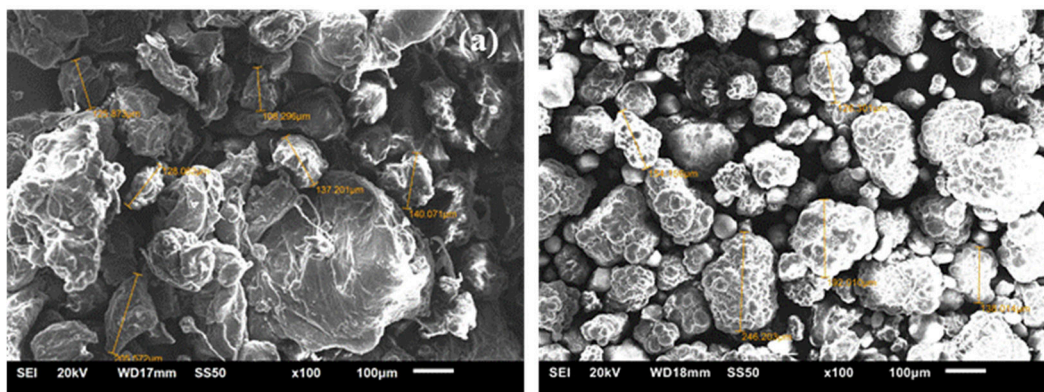


Figura 25 – Micrografia obtidas por MEV do pó de (a) PELBD e (b) PEUAPM puros.

As Figura 26 e Figura 27 ilustram as micrografias para o pó das resinas de PEUAPM e PELBD antes do processamento termomecânico. As morfologias das partículas do pó de PEUAPM consistem em agregados de partículas com dimensões entre 50 a 300 μ m, constituídas de partículas menores em torno de 10 μ m, que por sua vez são aglomerados de subpartículas ainda menores de 0,5 a 1 μ m cuja morfologia interna depende das condições de síntese (Figura 26). Verificou-se que estes agregados contêm microvazios que podem ser ligados por algumas fibrilas do polímero. Quando este material é processado (por compactação e sinterização), o espaço livre molecular é reduzido, e há poros, como em o pó nascente, com conexões muito fracas entre partículas (Zuo, Liu and Zhao, 2015) (Michler, 2016) (González et al., 2017a) (Golchin, Villain and Emami, 2017).

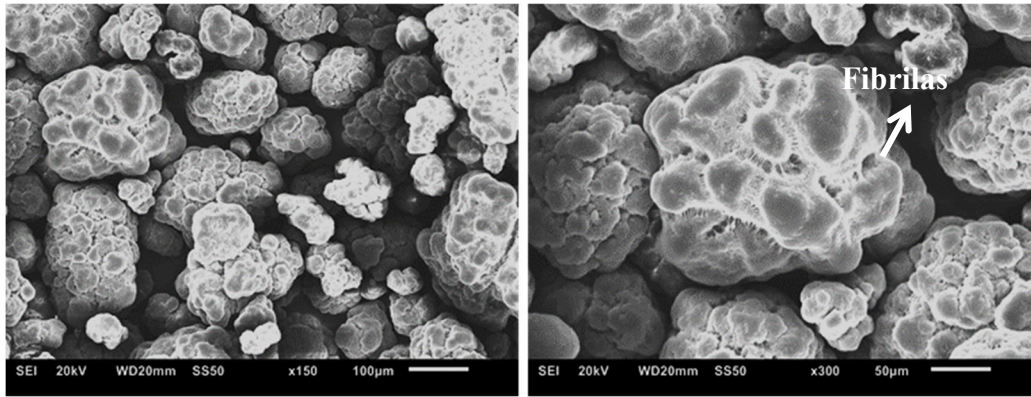


Figura 26 - Micrografia para o pó de PEUAPM puros como recebido.

A Figura 27 mostra a morfologia do pó de PELBD, onde esse pó foi produzido por meio de micronização de pellets do polímero. Observa-se um aspecto de partículas deformadas e diferente do PEUAPM, cada partícula é unitária e não um agregado de mais partículas.

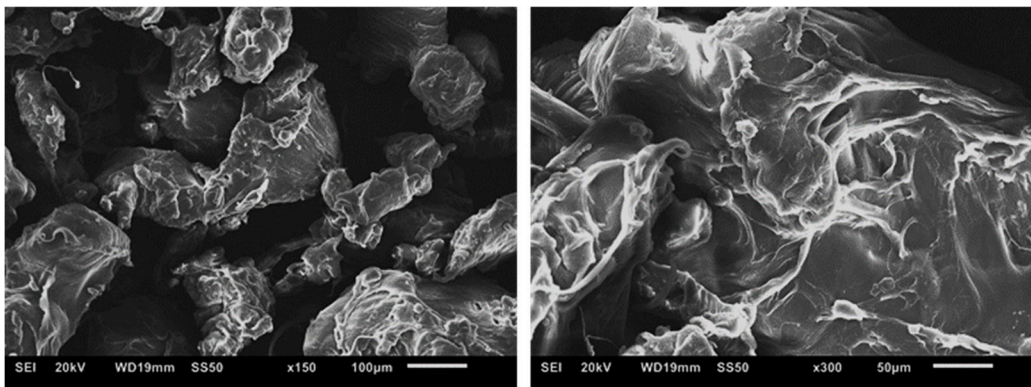


Figura 27 - Micrografia para o pó de PELBD puro micronizado.

6.2 Efeito da temperatura, tempo de reticulação e percentual de peróxido no teor de gel do PELBD

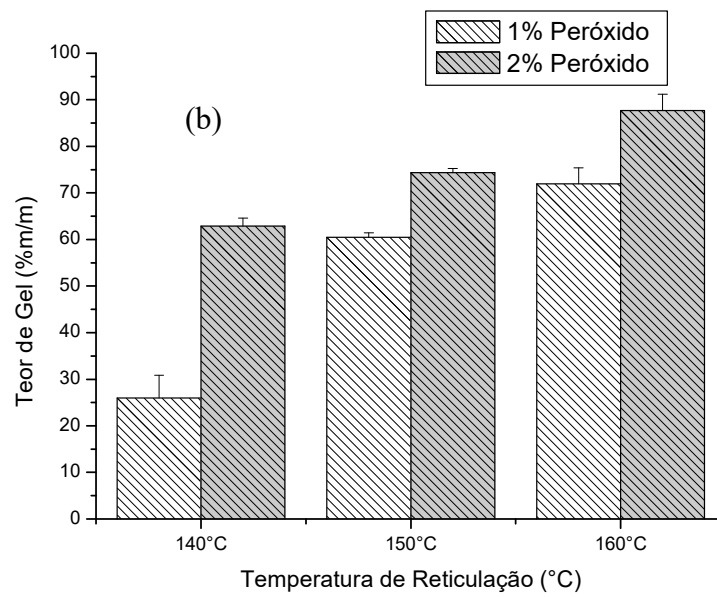
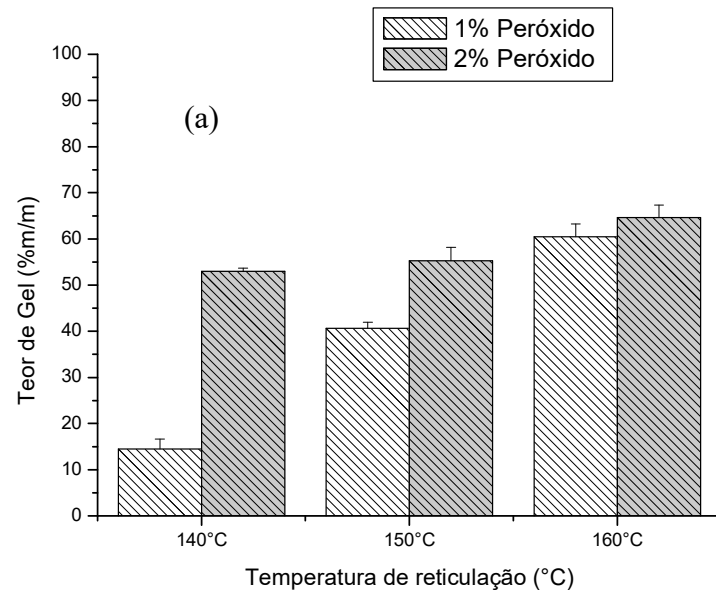
Para avaliação dos parâmetros de reticulação apenas o PELBD foi submetido ao processo. Para avaliar o efeito da temperatura, tempo de reticulação e teor de peróxido no processo de reticulação, foi determinado o percentual de gel como parâmetro de controle deste processo de reticulação. A Tabela 10 e a Figura 28 apresenta o teor de gel

em função da temperatura de reticulação, para as concentrações de agente reticulante de 1% e 2%, onde os tempos de residência na prensa foram de 10, 20 e 30 minutos para o PELBD. Observa-se um aumento do teor de gel com o aumento da temperatura e tempo de residência na prensa para todas as composições de peróxido.

Observa-se que acima de 20 minutos e 160°C todas as amostras alcançaram valores de teor de gel em torno do máximo possível nas condições de processamento, que conforme a literatura o grau ideal de reticulação ocorre entre 65% e 80% em gel (Penyelidikan et al., 2005). Nessas condições, aumentos no tempo, temperatura ou mesmo concentração de peróxido não resultam em maiores densidades de ligações cruzadas ou no aumento do teor de gel. Nos primeiros 20 minutos de reticulação a 160°C um platô é alcançado para todas as concentrações de reticulante, não sendo necessários, maiores tempos de residência na prensa. Para 1% observou-se um controle melhor da reticulação variando-se a temperatura, mas para 2% se identifica altos níveis de reticulação mesmo em temperaturas menores (140°C). A partir destes resultados foi adotada então a temperatura de 160°C e um tempo de 30 minutos na prensa para todas as formulações estudadas.

Tabela 10 – Percentual de gel encontrado para o PELBD modificado quimicamente com peróxido.

Parâmetros		Amostras	
		PELBD_1% (% m/m)	PELBD_2% (% m/m)
140°C	10 minutos	14,50 ± 2,12	52,99 ± 0,67
	20 minutos	25,98 ± 4,87	62,87 ± 1,76
	30 minutos	36,05 ± 0,34	78,56 ± 1,87
150°C	10 minutos	40,6 ± 1,34	55,29 ± 2,87
	20 minutos	60,45 ± 0,98	74,34 ± 0,87
	30 minutos	67,54 ± 2,54	81,56 ± 3,98
160°C	10 minutos	60,48 ± 2,76	64,65 ± 2,67
	20 minutos	71,98 ± 3,40	87,65 ± 3,50
	30 minutos	82,54 ± 7,45	89,65 ± 5,07



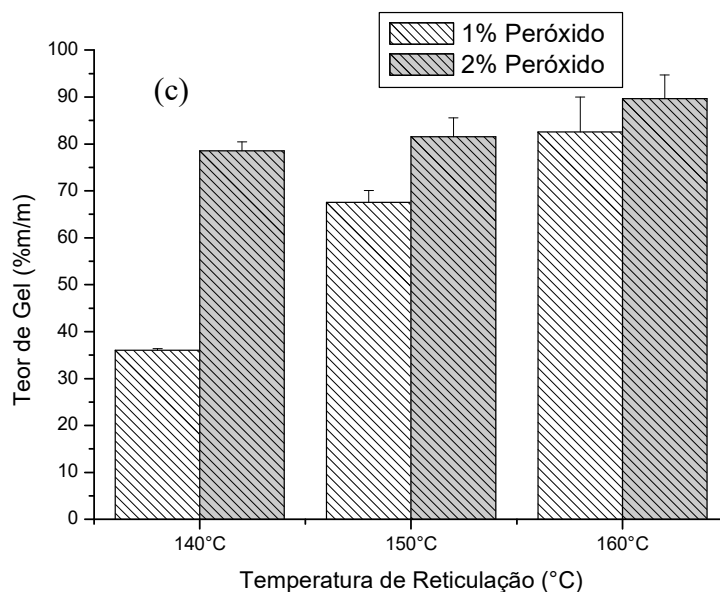


Figura 28 - Variação do teor de gel do PELBD com a temperatura para várias concentrações de agente reticulante (peróxido) para (a) 10 minutos de reação, (b) 20 minutos de reação e (C) 30 minutos de reação.

6.3 Avaliação do grau de reticulação por teor de gel para o PELBD e o PEUAPM

A Figura 29 apresenta os resultados para grau de reticulação a partir da incorporação de peróxido no PELBD e no PEUAPM a uma temperatura de 160°C durante 30 minutos para 0%, 1% e 2% de peróxido. Observa-se que com o aumento do percentual de peróxido incorporado nos polietilenos (PELBD e PEUAPM) o percentual de gel apresenta um pequeno aumento. A reticulação de polietileno ocorre por um mecanismo do tipo ‘gaiola’, envolvendo a decomposição de peróxido no momento quando dois segmentos de moléculas de polímero formam uma ‘gaiola’ em torno dessa molécula. O aumento do teor de gel alcançado para o PEUAPM em relação ao PELBD pode ser devido à maior densidade de emaranhamento devido ao seu peso molecular médio mais alto que o PELBD (Gul, 2008).

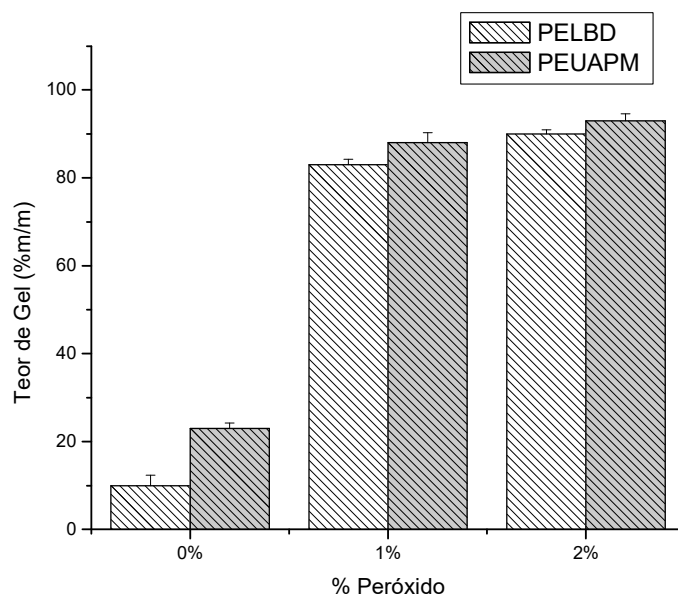


Figura 29 - Percentual de gel do PEUAPM e PELBD.

Alguns aspectos podem ser considerados na incorporação do peróxido nos polietilenos utilizando o processo termomecânico. Um deles é que durante o processo de mistura entre o peróxido e o polímero na forma de pó, pode ser considerado que ocorra a deposição do peróxido na superfície das partículas. Quando esta mistura é aquecida o peróxido se decompõe na superfície ao invés de se difundir nas partículas. Com o aumento do teor de peróxido aumenta a quantidade relativa de decomposição na superfície das partículas, proporcionado também pelo aquecimento no processo de prensagem. Nesse estágio o peróxido pode ser decomposto na superfície da partícula causando a reticulação prematura e com isso deficiência na compactação no processamento (Gul, 2008). Esse fenômeno pode explicar a pequena variação do teor de gel com o aumento do percentual de peróxido (1% para 2%), e consequentemente algumas características do PEUAPM, como o aspecto esbranquiçado e rugoso encontrado nos corpos de prova após ensaio de tração (Figura 38). Observa-se também que para os polietilenos puros (0% peróxido) é identificado um teor de gel que pode ser atribuído a certo grau de degradação proveniente do tempo de extração no solvente xileno. Kampouris and Andreopoulos 1989 relata que um tempo elevado utilizado na extração em alguns solventes para a determinação do teor de gel pode induzir a degradação do polietileno.

6.4 Efeito da reticulação sobre as propriedades térmicas do PEUAPM e do PELBD

6.4.1 Propriedades Térmicas

A determinação das propriedades térmicas do PELBD e PEUAPM foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC), onde foram determinadas a entalpia de fusão da fase cristalina (ΔH_m), temperatura de fusão (T_m) para 1° e 2° aquecimento, e o grau de cristalinidade (X_c) e a densidade (ρ) calculadas a partir do grau de cristalinidade onde os resultados podem ser encontrados nas Tabela 11 e Tabela 12. As Figura 30 e Figura 31 mostram os termogramas no intervalo de temperatura onde ocorre o evento de fusão ou cristalização para o PELBD e PEUAPM com adição de 1% e 2% de peróxido, respectivamente.

Tabela 11 – Propriedades térmicas do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido obtidas no primeiro aquecimento e no resfriamento.

Formulações	1° aquecimento		T_c (°C)	X_c (%)	ρ (g/cm ³)
	T_{m1} (°C)	ΔH_f (J/g)			
PELBD 0%	127,0±0,4	153,1±0,4	114,1±0,1	52,7±0,1	0,924
PELBD 1%	124,8±0,2	131,0±0,4	111,6±0,2	45,6±0,2	0,914
PELBD 2%	122,0±0,1	138,7±0,2	109,5±0,2	47,0±0,2	0,913
PEUAPM 0%	132,7±0,9	125,0±0,4	118,3±0,1	45,3±0,1	0,913
PEUAPM 1%	128,4±0,5	117,8±0,8	118,9±0,2	41,0±0,2	0,908
PEUAPM 2%	128,2±0,7	123,3±0,3	118,3±0,2	42,1±0,1	0,908

Tabela 12 - Propriedades térmicas do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido obtidas no segundo aquecimento.

Formulações	2° aquecimento		X_c (%)
	T_{m1} (°C)	ΔH_f (J/g)	
PELBD 0%	127,3±0,1	154,4±0,2	52,9±0,1
PELBD 1%	124,8±0,3	130,7±0,1	44,8±0,0
PELBD 2%	122,3±0,1	142,2±0,2	48,7±0,1
PEUAPM 0%	132,8±0,5	134,1±0,9	52,6±0,3
PEUAPM 1%	127,7±0,6	118,6±0,3	40,6±0,1
PEUAPM 2%	128,0±0,2	130,9±0,2	44,8±0,1

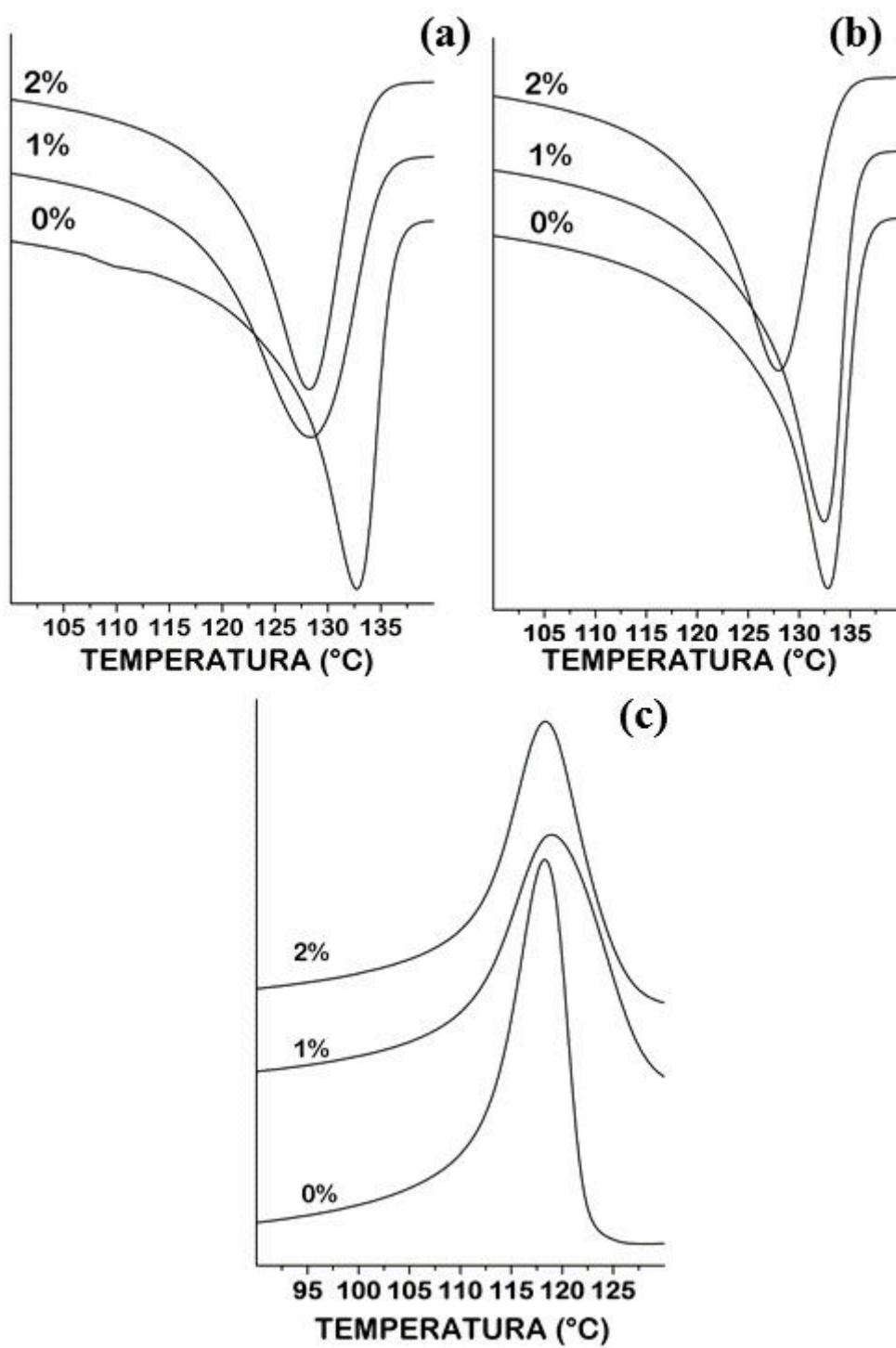


Figura 30 - Termograma do (a) primeiro e (b) segundo aquecimento, e do (c) resfriamento para PEUAPM com 1% e 2% respectivamente.

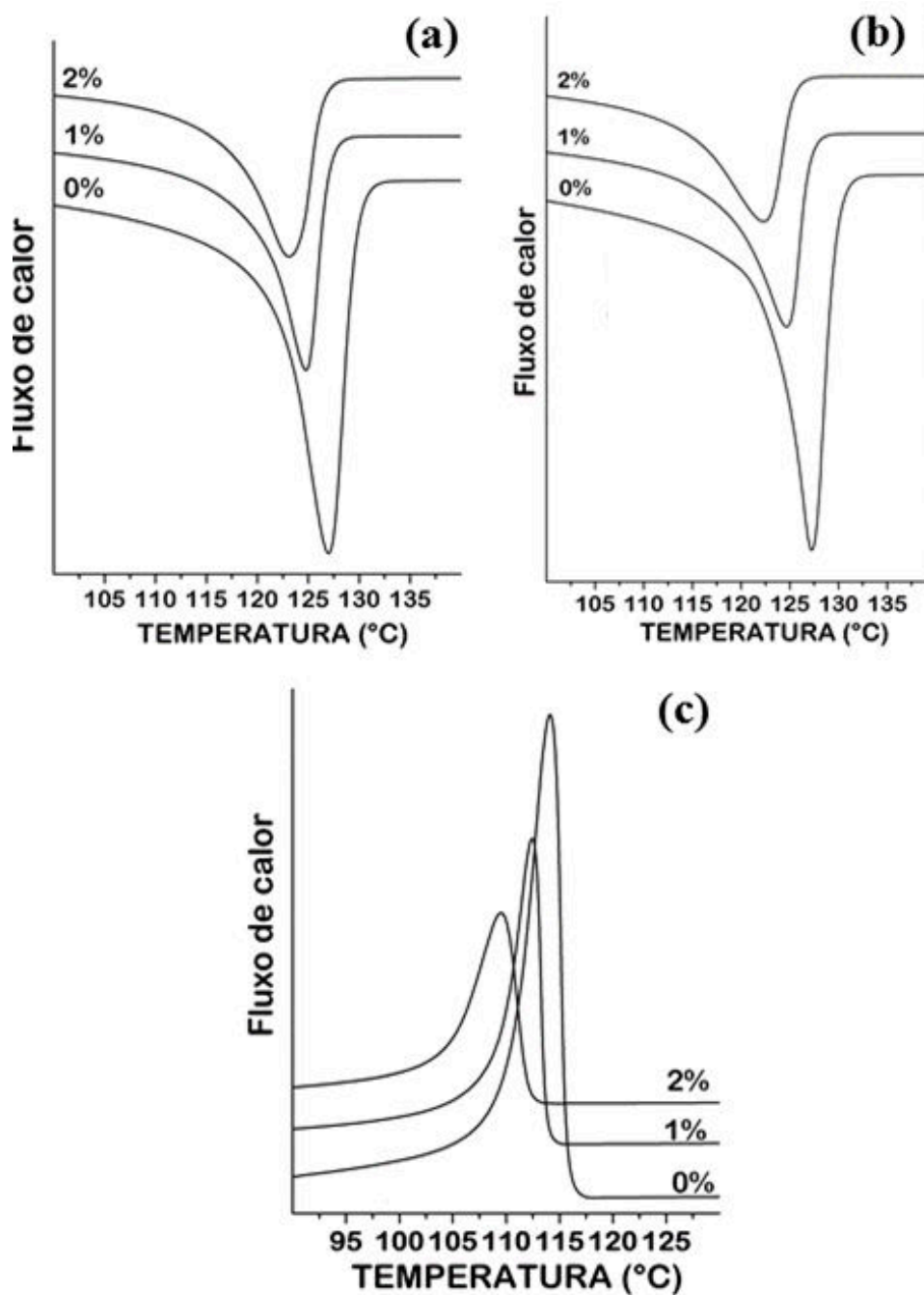


Figura 31 - Termograma do (a) primeiro e (b) segundo aquecimento, e do (c) resfriamento para PELBD com 1% e 2% respectivamente.

A entalpia de fusão diminui com a adição de 1% de peróxido para os dois polietilenos analisados e volta a aumentar ligeiramente com a adição de 2% de peróxido, para o primeiro e segundo aquecimento. Para a temperatura de fusão, é observado uma diminuição para o primeiro e segundo aquecimentos. Tal

comportamento é típico para polietilenos reticulados na presença de peróxidos (Krupa and A. Luyt, 2001).

A Figura 32 mostra a influência do teor de peróxido na cristalinidade das amostras de PELBD e do PEUAPM com teores de peróxido de 0%, 1% e 2%. Observa-se uma diminuição do grau de cristalinidade com o aumento da reticulação em relação ao polietileno puro e com a incorporação de 1% de peróxido, porém com o aumento do teor de peróxido (2% peróxido) essa diminuição foi menor. Essa variação no grau de cristalinidade ocorre devido à formação de ligações cruzadas enquanto o polímero está no estado fundido (amorfo), onde essas ligações dificultam a reorganização das cadeias poliméricas durante o processo de cristalização e este resulta na formação de cristalito imperfeito com tamanho menor (I. Krupa and Luyt, 2001) (Khonakdar et al., 2003) (Mo et al., 2013) (Likhitlert, Wongchaleo and Kositchaiyong, 2014).

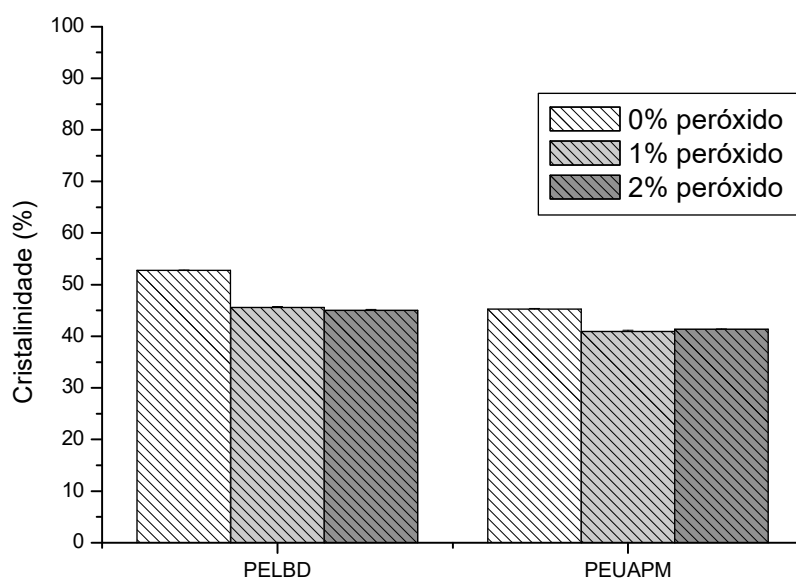


Figura 32 - Variação do grau de cristalinidade do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

O valor do grau de cristalinidade para o PELBD puro foi identificado em torno de 52%, sendo o valor de acordo ao encontrado por outros autores (I. Krupa and Luyt, 2001). A formação de uma rede reticulada no polietileno provoca dificuldades na reorganização das cadeias durante o processo de cristalização, resultando na formação

de cristais imperfeitos e, conseqüentemente, na diminuição das temperaturas de fusão, cristalização e na entalpia de fusão cristalina que pode causar variação nas propriedades que dependem diretamente da cristalinidade do material como a resistência à tração e o módulo elasticidade (Kanaga Karuppiyah, Angela L. Bruck et al., 2008) (Likhitlert, Wongchaleo and Kositchaiyong, 2014).

A diminuição na temperatura de fusão é indicativo da formação de lamelas cristalinas mais finas, provocado pelo aumento no conteúdo de peróxido (Włochowicz and Eder, 1984) (Liu and Harrison, 1994) (Zhou and Wilkes, 1997) (Pawlak, 2007) (Fu et al., 2010). Para determinar a espessura da lamela foi utilizada a Equação 7 e Equação 8:

$$L_c = \frac{2\sigma_e T_m^0}{(\Delta H_m^0 \Delta T)} \quad \text{Equação 7}$$

$$\Delta T = T_m^0 - T_m \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

L_c a espessura da lamela;

σ_e energia livre da superfície basal lamelar (para o polietileno é $9 \times 10^{-6} \text{ J/cm}^2$) (Włochowicz and Eder, 1984);

T_m^0 a temperatura de fusão de equilíbrio (para o PE 418K) (Włochowicz and Eder, 1984);

ΔH_m^0 o calor de fusão por unidade de volume (para o PE 280 J/cm^3) (Włochowicz and Eder, 1984);

T_m é a temperatura de fusão obtida pelo DSC.

A Figura 33 apresenta os resultados encontrados para a espessura da lamela calculada, onde é possível identificar a diminuição da espessura com a adição do peróxido. Esse aspecto identificado para o PELBD, que ocorre uma redução de 28%, já para o PEUAPM a redução ocorre quando é adicionado 1% de peróxido, não havendo mudança significativa da espessura quando aumenta esse percentual para 2%. A diminuição da espessura da lamela pode ser associada à fragmentação das lamelas

provocada pelo processo de reticulação (Ries and Pruitt, 2005). A diminuição da espessura da lamela afeta diretamente as propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade, resistência à tração, ductilidade e resistência à fadiga, comprovando a teoria da dependência das propriedades com a cristalinidade (Liu and Harrison, 1994) (Pruitt, 2005).

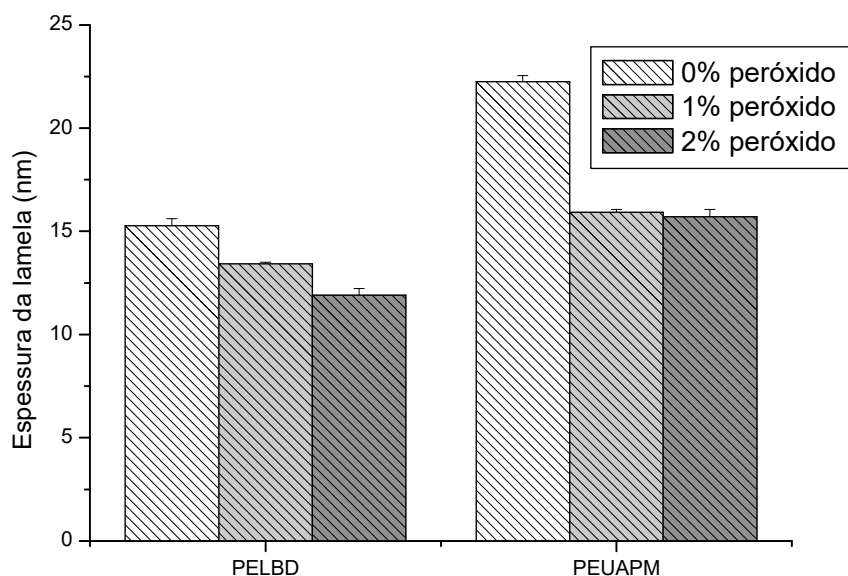


Figura 33 – Espessura da lamela determinada por DSC para do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

6.4.2 Propriedades Mecânicas

A Figura 34 (a – b) ilustram curvas típicas tensão versus deformação para o PELBD e o PEUAPM com adição de 0%, 1% e 2% de peróxido, respectivamente. Observa-se que para os dois polímeros o comportamento é de um material dúctil. Para o PELBD observa-se que com adição do peróxido ocorre um aumento na deformação até a ruptura e atinge as garras em ambas as extremidades do corpo de prova de tração. Esse alongamento causa um aumento na tensão correspondente ao aumento da tensão nominal à medida que as cadeias moleculares são esticadas, caracterizando o fenômeno denominado como “*strain hardening*” (endurecimento por tensão) (Amoedo and Lee, 1992). Para o PEUAPM é possível identificar o “*strain hardening*”, onde ocorre o aumento da resistência à deformação por escoamento plástico (Amoedo and Lee, 1992)

(Mijovic, 1994). Segundo Hillmansen and Haward 2001 o “*strain hadening*” é fortemente afetado pelo peso molecular, e no caso do PEUAPM essa interferência é mais evidente para os “grades” com maior peso molecular.

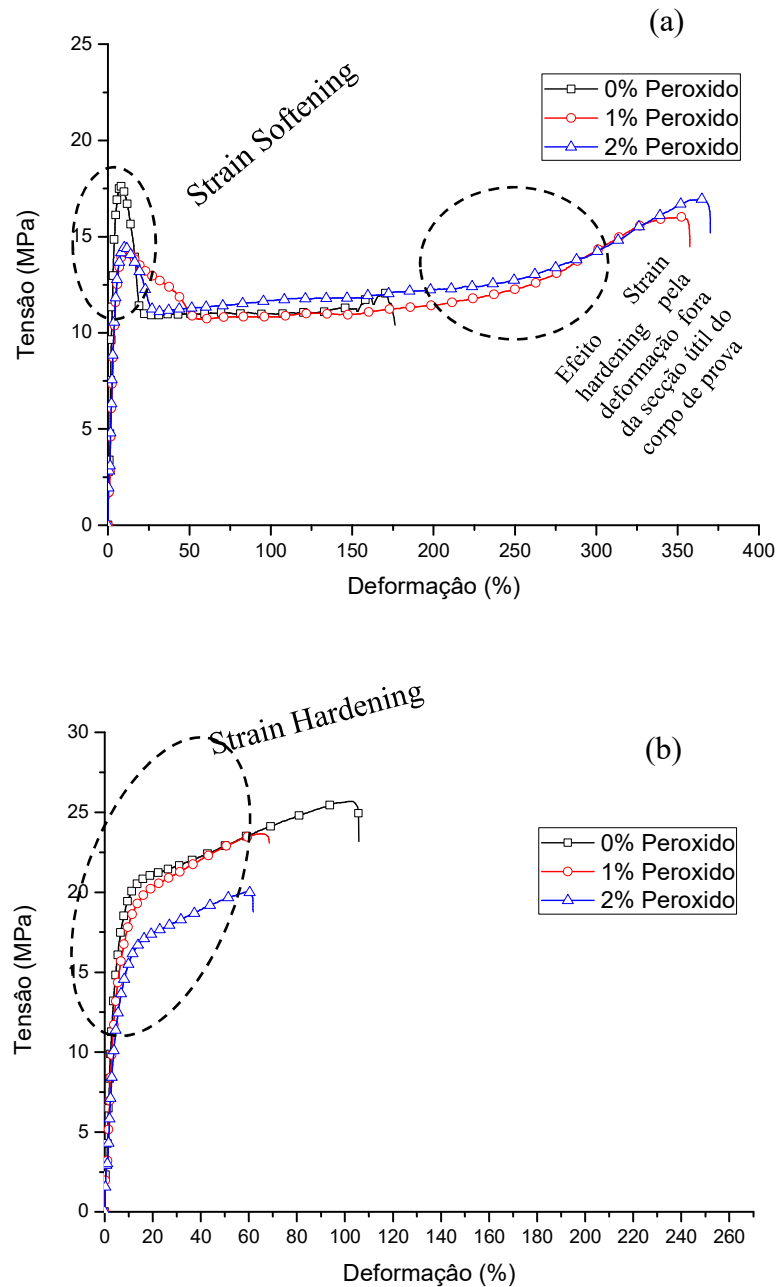


Figura 34 - Curva típica tensão deformação para (a) PELBD e (b) PEUAPM com adição de 1% e 2% de peróxido.

A Tabela 13 apresenta o resultado de propriedades mecânicas para o PELBD e o PEUAPM sem e com peróxido. Para o PEUAPM identifica-se uma diminuição na tensão de ruptura com a adição de 2% de peróxido em torno de 36% em relação ao PEUAPM puro, já para o PELBD ocorre um aumento dessa propriedade (tensão na ruptura).

Tabela 13 – Propriedades Mecânicas do PELBD e PEUAPM reticulados e o grau de cristalinidade (X_c).

Formulações	σ_r (MPa)	ε_r (%)	E (MPa)	σ_y (MPa)	R.I (kJ/m ²)	X_c (%) (1º. Aquec.)
PELBD puro	12,7±1,3	175±2	744±9	17,3±1,1	10,0±0,7	52,7±0,1
PELBD 1%	15,8±1,1	350±3	508±2	14,5±0,2	32,2±1,1	45,6±0,2
PELBD 2%	16,3±1,2	370±2	510±3	13,3±0,7	35,53±5,6	45,0±0,2
PEUAPM puro	25,1±0,7	187±12	485±12	22,4±0,7	17,76±0,6	45,3±0,1
PEUAPM 1%	23,4±2,6	105±7	246±29	16,2±0,2	30,1±8,6	41,0±0,2
PEUAPM 2%	16,3±1,4	65±6	196±23	14,7±0,6	37,1±2,1	41,3±0,1

A tensão na ruptura é fortemente afetada pela capacidade de tração do polímero antes da falha (Figura 35). Os polietilenos que sofrem “*strain hardening*” durante o alongamento tem maior resistência na ruptura que polietilenos que não sofrem endurecimento por tensão (Krupa and A. S. Luyt, 2001). Para as amostras analisadas o PELBD no início da deformação apresenta “*strain softening*” e ao final se torna “*strain hardening*”, já o PEUAPM deforma menos antes de romper e apresenta “*strain hardening*” desde o início do escoamento (PEUAPM), por esse aspecto que o mesmo apresenta uma diminuição da tensão na ruptura com o aumento da reticulação.

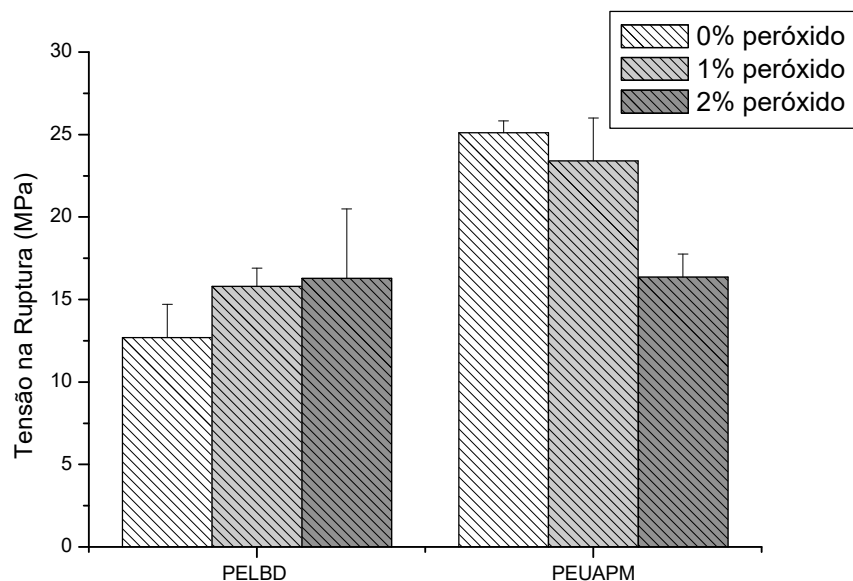


Figura 35 - Variação da tensão na ruptura do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

A Figura 36 apresenta o resultado encontrado para a propriedade de deformação na ruptura, onde se observa que o PEUAPM apresenta uma diminuição na deformação com a adição de peróxido, já o PELBD apresentou comportamento inverso. Segundo Liu, Gong and Zheng 2014 a restrição imposta ao alongamento do polímero aumenta com o aumento de ligações cruzadas químicas, o que pode ser identificado no PEUAPM. Esta restrição deve-se ao menor comprimento de segmentos disponíveis para alongamento e ao grau de cristalização (diminuiu), o que ocasiona também numa diminuição no módulo de elasticidade e na tensão de escoamento (Kanaga Karuppiah, Angela L. Bruck et al., 2008). Essa diminuição na tensão do escoamento pode ser identificado na Figura 37.

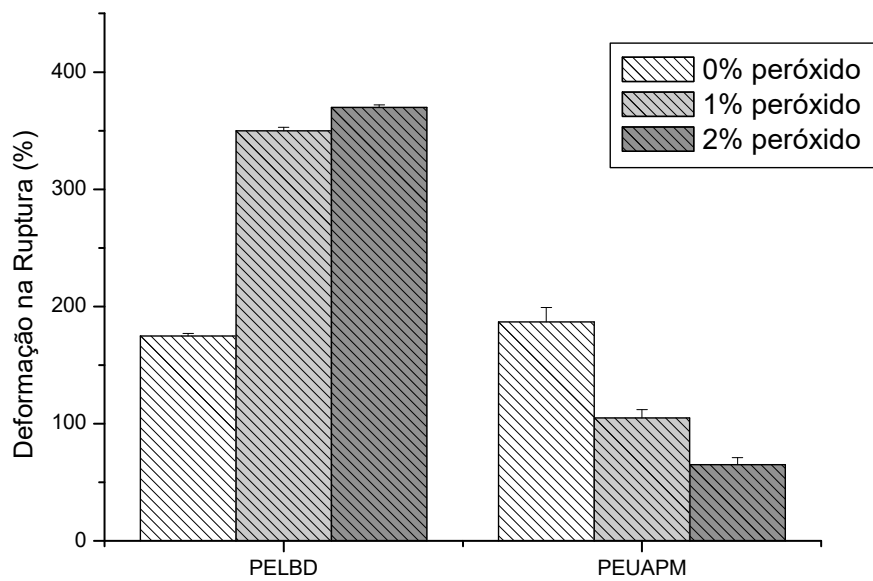


Figura 36 - Deformação na ruptura do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

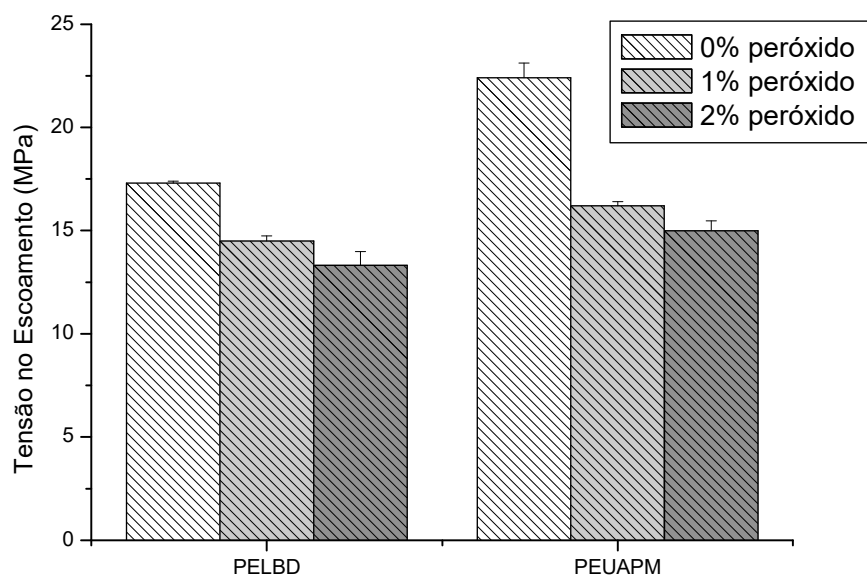


Figura 37 - Tensão no escoamento do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

Foi identificado que com a adição do peróxido as amostras analisadas apresentaram um aspecto “esbranquiçado” quando submetido ao esforço de tração na

região deformada, sendo mais acentuado para o PEUAPM com peróxido (Figura 38). Esse fenômeno pode ser caracterizado como “*esbranquiçamento*” sob tensão, onde os polímeros transparentes ou translúcido sofrem “*esbranquiçamento*” da área útil. Esse fenômeno ocorre devido alguns polímeros ao sofrer tensão aplicada, apresenta orientação da macromolécula, resultando na organização, variando o índice de refração sendo identificado o “*esbranquiçamento*” (Gencur, Rimnac and Kurtz, 2003)(M. C. Sobieraj and Rimnac, 2009).

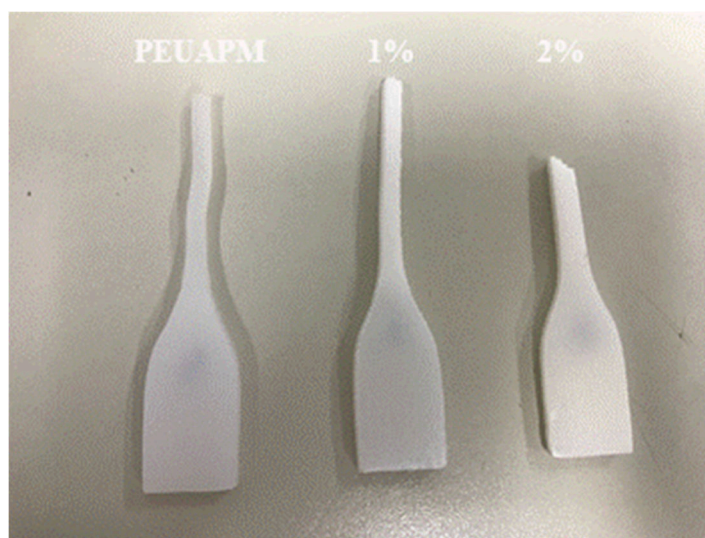


Figura 38 – Aspectos dos corpos de prova de PEUAPM com peróxido após o ensaio de tração.

Para o módulo de elasticidade (Figura 39), foi identificada uma diminuição com a adição do peróxido, devido ao menor grau de cristalinidade ou a existência de ligações cruzadas nas regiões amorfas mais afastadas dos cristalitos (Oliveira, 2008). Outro aspecto associado à diminuição do módulo de elasticidade é a relação entre os módulos da fase amorfa e da fase cristalina, onde o módulo da fase cristalina deve ser menor que o módulo da fase amorfa (Krupa and A. Luyt, 2001). Alguns autores relatam uma diminuição das propriedades mecânicas para polietilenos (PELBD e PEUAPM) reticulados, porém um aumento da resistência ao desgaste é identificado com a introdução da reticulação entre as moléculas (Muratoglu et al., 2002)(Pruitt, 2005)(Ferreto et al., 2012). Liu et al. 2014 relata que a reticulação adiciona um recurso muito importante ao polímero, faz o polímero semicristalino a se comportar, em relação

as propriedades mecânicas, como uma borracha acima da sua temperatura de fusão (T_m), mas ainda exibe propriedades de um termoplástico abaixo de T_m .

O mecanismo de deformação plástica de polímeros semicristalinos requer investigação devido à complexa arquitetura hierárquica de tais materiais. A deformação de um polímero semicristalino é um processo que leva em conta a presença de lamelas cristalinas, bem como camadas amorfas sem ordem. Nas temperaturas em que a fase amorfa exibe propriedades semelhantes à borracha ($T_d > T_g$), é nas regiões interlamelares que ocorre o estágio inicial de deformação. Portanto a tensão necessária para iniciar a deformação da fase amorfa constitui de 2% a 10% da tensão necessária para ativar os mecanismos de deformação da fase cristalina (Pruitt, 2005)(Rozanski and Galeski, 2013). Quando ocorre a modificação da fase amorfa existe interferência diretamente na tensão de escoamento e na ductilidade do polímero modificado. Para o PELBD e PEUAPM modificado quimicamente com a adição do peróxido, ocorre modificação direta da fase amorfa, ocasionando uma diminuição da tensão de escoamento e um aumento na deformação (Rozanski and Galeski, 2013).

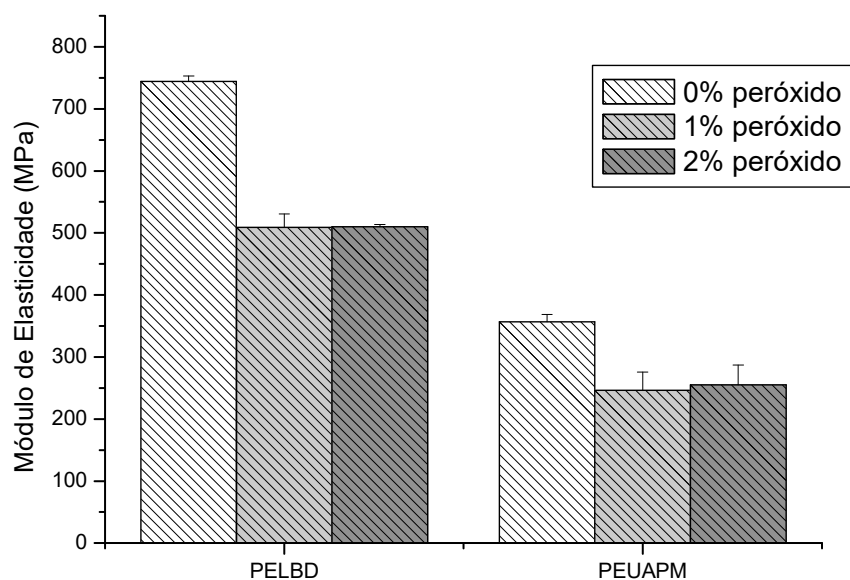


Figura 39 - Variação do módulo de elasticidade do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

A Figura 40 apresenta os resultados encontrados para o ensaio de impacto. Observa-se que as amostras apresentaram um aumento da resistência ao impacto com adição de peróxido para o PELBD e o PEUAPM, onde esse aumento deve-se ao aumento da massa molar e das moléculas de ligação entre as cadeias e a diminuição do grau de cristalinidade, proporcionado pelas ligações cruzadas, que fornecem resistência à propagação da fissura (Kim et al., 1992). Para o PEUAPM com peróxido foi identificado um aumento de aproximadamente 62% em relação ao PEUAPM puro e para o PELBD esse aumento foi mais acentuado, ficando em torno de 300%.

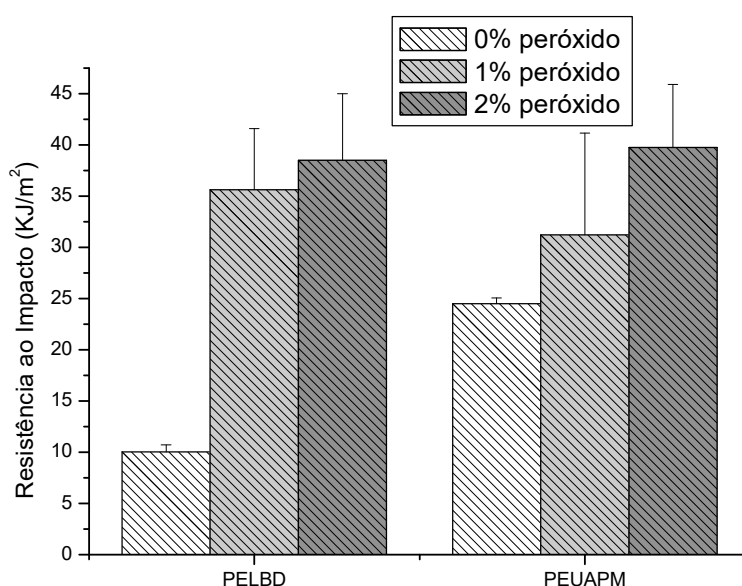


Figura 40 - Variação da resistência ao impacto do PELBD e PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

6.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A fim de verificar a variação da morfologia de fratura com o aumento do grau de reticulação, as amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figura 41 e Figura 42 apresentam as micrografias para o PEUAPM e o PELBD reticulado com os percentuais de peróxido de 0%, 1% e 2% respectivamente. O PEUAPM puro (0% peróxido) apresenta uma morfologia frágil, caracterizado por um pacote de bandas de microcisalhamento (Kinloch and Young, 1984). Já para PEUAPM

1% e PEUAPM 2% são possíveis identificar a morfologia de material dúctil predominante com algumas regiões frágeis (Oral et al., 2017) (Behavior, 2017) (Melk and Emami, 2018).

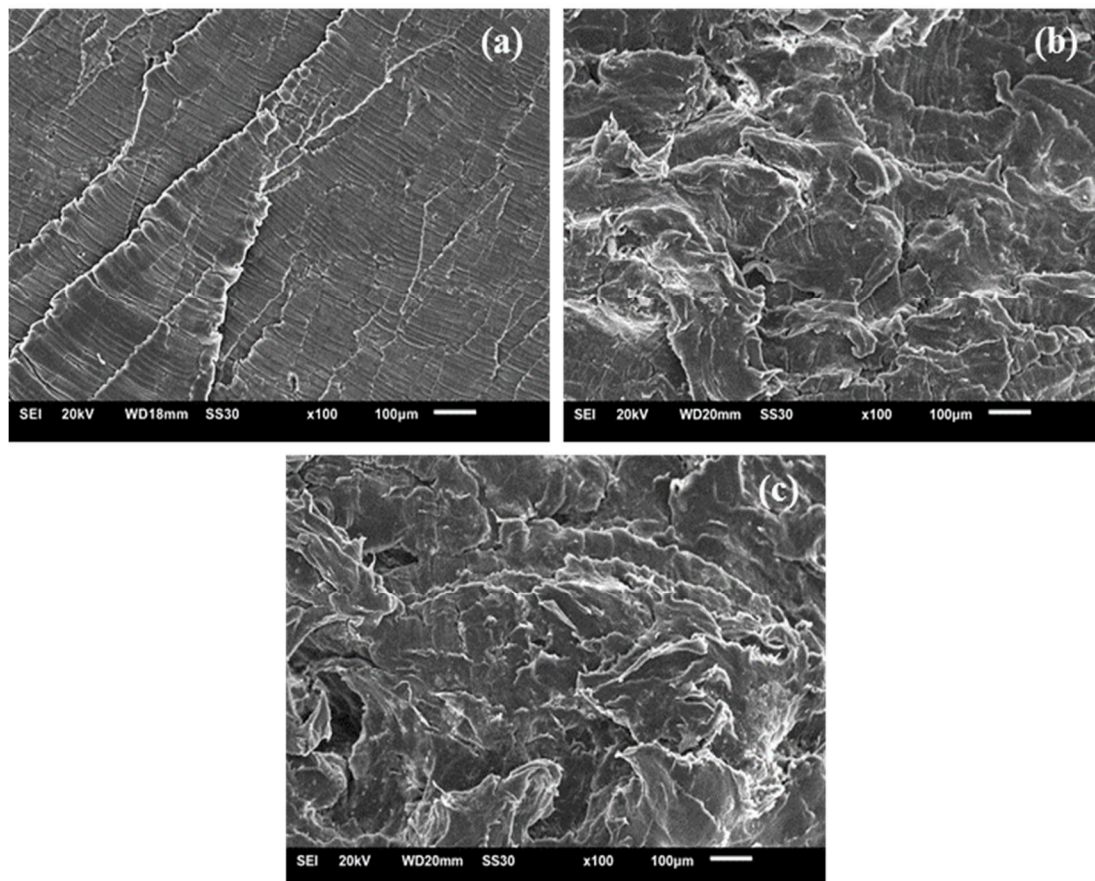


Figura 41 - Micrografias de PEUAPM com (a) 0% peróxido, (b) 1% peróxido e (c) 2% peróxido.

A Figura 42 apresenta as micrografias das regiões de fratura das amostras de PELBD com 0%, 1% e 2% de peróxido respectivamente. Para a amostra reticulada com 1% de peróxido é possível identificar certa porção de região com característica de fratura frágil, e uma menor porção de região com aspecto de fratura dúctil, ficando de acordo com o teor de gel (82% em gel) encontrado, onde para um maior teor de gel a morfologia de fratura se aproxima do aspecto frágil.

Geralmente os polietilenos podem apresentar dois mecanismos básicos de deformação, múltiplas fissuras (crazing) e escoamento cisalhante (shear yielding). O comportamento frágil resulta da junção de múltiplas fissuras e apresenta na forma esbranquiçada (Kinloch and Young, 1984)(Anderson, 2005). Já o comportamento dúctil

envolve o escoamento cisalhante (shear yielding). Esse aspecto esbranquiçado foi identificado nas amostras com maior teor de gel (2% de peróxido PELBD), caracterizando a transição de dúctil para frágil com o aumento da reticulação. Para as amostras reticulada com 2% de peróxido (PELBD 2%) é possível identificar os dois mecanismos de falha, dúctil e frágil, sendo uma maior quantidade na forma dúctil e poucos pontos com aspecto frágil.

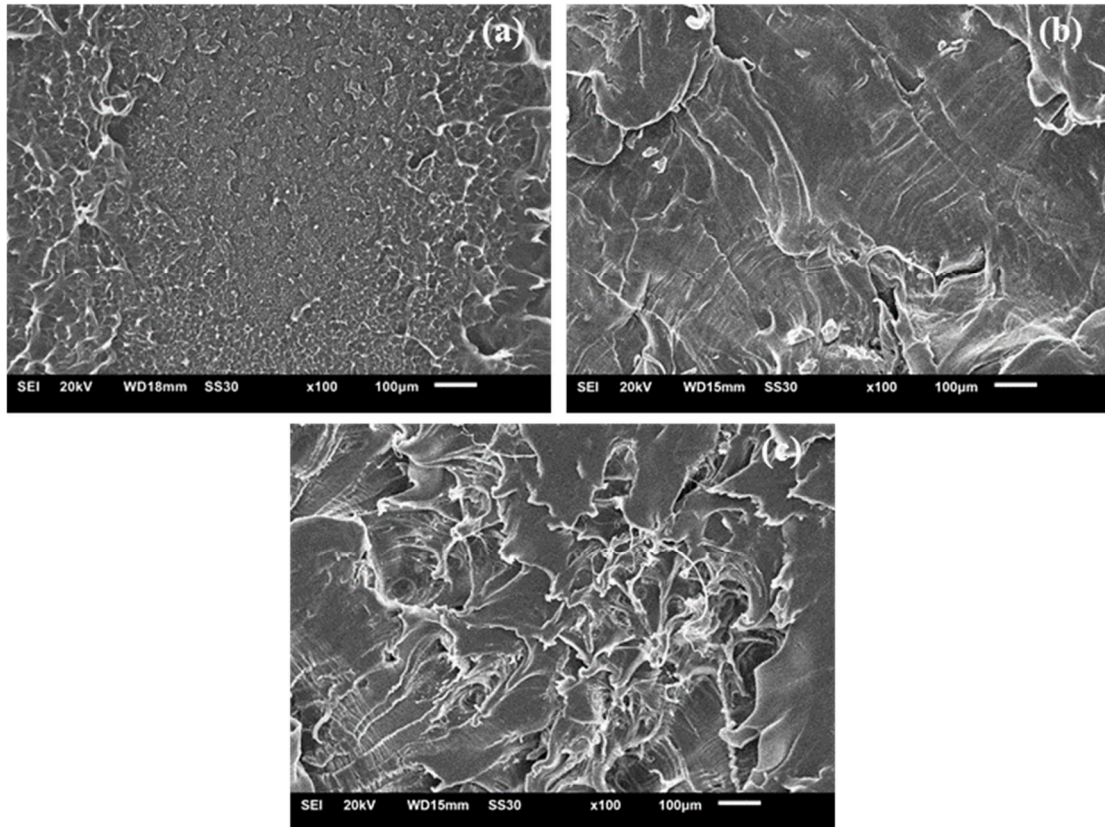


Figura 42 - Micrografias de PELBD reticulado (a) 0% peróxido, (b) 1% peróxido e (c) 2% peróxido.

6.5 Avaliação do efeito do PEUAPM nas propriedades térmicas, mecânicas e na morfologia das blendas sem adição de peróxido.

6.5.1 Propriedades Térmicas

Nesse item será discutida a influência da presença do PEUAPM nas propriedades térmicas, mecânicas e na morfologia das blendas. As Tabela 14 e Tabela 15 apresentam os valores das propriedades térmicas obtidas e calculadas com os dados da análise térmica DSC das misturas e dos polímeros puros.

Tabela 14 - Comportamento térmico do PELBD, PEUAPM e das blendas para o primeiro aquecimento e resfriamento.

Formulações	1º aquecimento			Resfriamento		X _c (%)	ρ (g/cm ³)	ΔT_c
	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH (J/g)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)			
PELBD puro	127,0±0,4	-----	153,1±0,4	114,1±0,1	-----	52,7±0,1	0,925	-----
15 PEUAPM	126,6±0,4	132,4±0,1	149,5±0,1	113,9±0,1	118,9±0,2	46,0±0,2	0,915	5,8
30 PEUAPM	126,8±0,1	131,6±0,2	159,5±0,7	113,7±0,1	118,8±0,1	51,3±0,1	0,923	4,8
45 PEUAPM	127,1±0,9	131,5±0,1	154,8±0,1	113,5±0,3	118,4±0,2	53,0±0,2	0,925	4,4
PEUAPM puro	-----	132,7±0,9	133,7±0,4	-----	118,3±0,1	45,3±0,1	0,914	-----

Tabela 15 - Comportamento térmico do PELBD, PEUAPM e das blendas para o segundo aquecimento e resfriamento.

Formulações	2º aquecimento			X _c (%)	ΔT_c
	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH (J/g)		
PELBD puro	127,2±0,1	-----	154,4±0,2	52,9±0,1	-----
15 PEUAPM	126,9±0,2	132,3±0,1	156,3±0,1	53,5±0,0	5,4
30 PEUAPM	127,1±0,1	131,8±0,1	164,3±0,1	56,3±0,1	4,7
45 PEUAPM	126,8±0,1	132,3±0,1	167,8±0,1	57,5±0,1	5,5
PEUAPM puro	-----	132,8±0,1	153,7±0,9	52,6±0,2	-----

Para os polímeros puros PELBD e PEUAPM, observa-se a fusão acontecendo em aproximadamente 127°C e 132°C, respectivamente. A diferença de valores entre o PEUAPM e o PELBD é resultado da diferença na estrutura da cadeia entre os dois polímeros. O PELBD possui ramificações curtas aleatoriamente distribuídas ao longo da

cadeia principal, o que causa a formação de fase cristalina com maior número de defeitos e de menor tamanho de lamelas (cristalitos) enquanto que o PEUAPM possui uma estrutura linear longa (Chen et al., 2014a) que permite a formação de cristais mais perfeitos, cujo resultado é o deslocamento do pico da temperatura de fusão para temperaturas maiores, neste caso, de 127°C para 132°C. Nas blendas em análise, verificam-se os mesmos picos endotérmicos associados à fusão da fase cristalina do PELBD, em torno de 127°C, e outro em aproximadamente 132°C referente à fase cristalina do PEUAPM. O fato das blendas apresentarem picos endotérmicos fundindo em temperaturas diferentes poderia ser explicado considerando-se que não ocorreu uma mistura com cocrystalização, e que esse fenômeno pode ser proveniente de uma mistura fraca (Kyu and Vadhar, 1986b). Kyu 1987 relata que as condições de mistura e técnica de mistura podem exercer efeitos profundos sobre a cocrystalização e miscibilidade nas misturas entre polietilenos, os autores avaliaram o sistema PEUAPM/PELBD por métodos diferentes de processamento.

Nas blendas os picos de fusão estão associados aos pontos de fusão das fases cristalinas do PELBD (127°C) e do PEUAPM (132°C), respectivamente. Não é identificado uma variação significativa do pico de fusão do PELBD com a adição do PEUAPM, mostrando que não há difusão de cadeias de PELBD no PEUAPM e vice-versa (Chen et al., 2014a). Gai & Zuo 2012 estudaram blendas de PEUAPM e demonstraram que com o aumento dos teores desse polímero ocorre o surgimento de duas fases distintas, sendo uma na forma de partículas duras dispersas na matriz. Vadhar 1986 e Shi-ru Hu 1987 avaliaram o sistema PEUAPM/PELBD, onde foi identificado apenas um pico para a temperatura de fusão. Os autores atribuíram esse aspecto ao fenômeno de cocrystalização, estando em divergência ao sistema (PELBD/PEUAPM) analisado nessa pesquisa. Essa divergência pode ser atribuída ao método utilizado para produção das blendas neste trabalho, prensagem à quente de pós ao invés de mistura no estado fundido o que reduz a capacidade de formar uma mistura íntima entre PELBD e o PEUAPM.

Durante a etapa de resfriamento, observa-se à ocorrência de dois eventos exotérmicos para as blendas, sendo o evento em torno de 114°C, a temperatura referente à máxima taxa de cristalização (T_c) do PELBD enquanto que o evento em torno de 118°C é atribuído à T_c do PEUAPM. Com adição de 15% de PEUAPM observou-se uma diminuição da cristalinidade, porém com o aumento do teor de PEUAPM ocorre

um pequeno aumento da cristalinidade em relação aos puros, 52,9% para o PELBD e 52,6% para o PEUAPM, mas esse resultado não foi considerado na discussão. Mas de modo geral, o grau de cristalinidade obtido no segundo aquecimento foi superior ao do primeiro aquecimento, sendo que provavelmente a taxa de resfriamento do moldado ao sair da prensa é maior que a taxa de resfriamento programada no DSC (10°C/mim).

A Figura 43 mostra os termogramas das misturas PELBD/PEUAPM após prensagem à quente para (a) primeiro aquecimento, (b) segundo aquecimento e (c) resfriamento, respectivamente. Os termogramas apresentam o comportamento de fusão (1º e 2º aquecimento) e cristalização (resfriamento) das blendas comparando-os ao dos polímeros puros. Para o termograma de aquecimento (1º e 2º aquecimento) é possível identificar dois picos equivalentes à temperatura de fusão (T_{m1} e T_{m2}), onde T_{m1} é atribuída à fusão do PELBD e a T_{m2} a fusão do PEUAPM. No resfriamento também é possível identifica dois picos de cristalização associados ao PELBD (T_{c1}) e ao PEUAPM (T_{c2}).

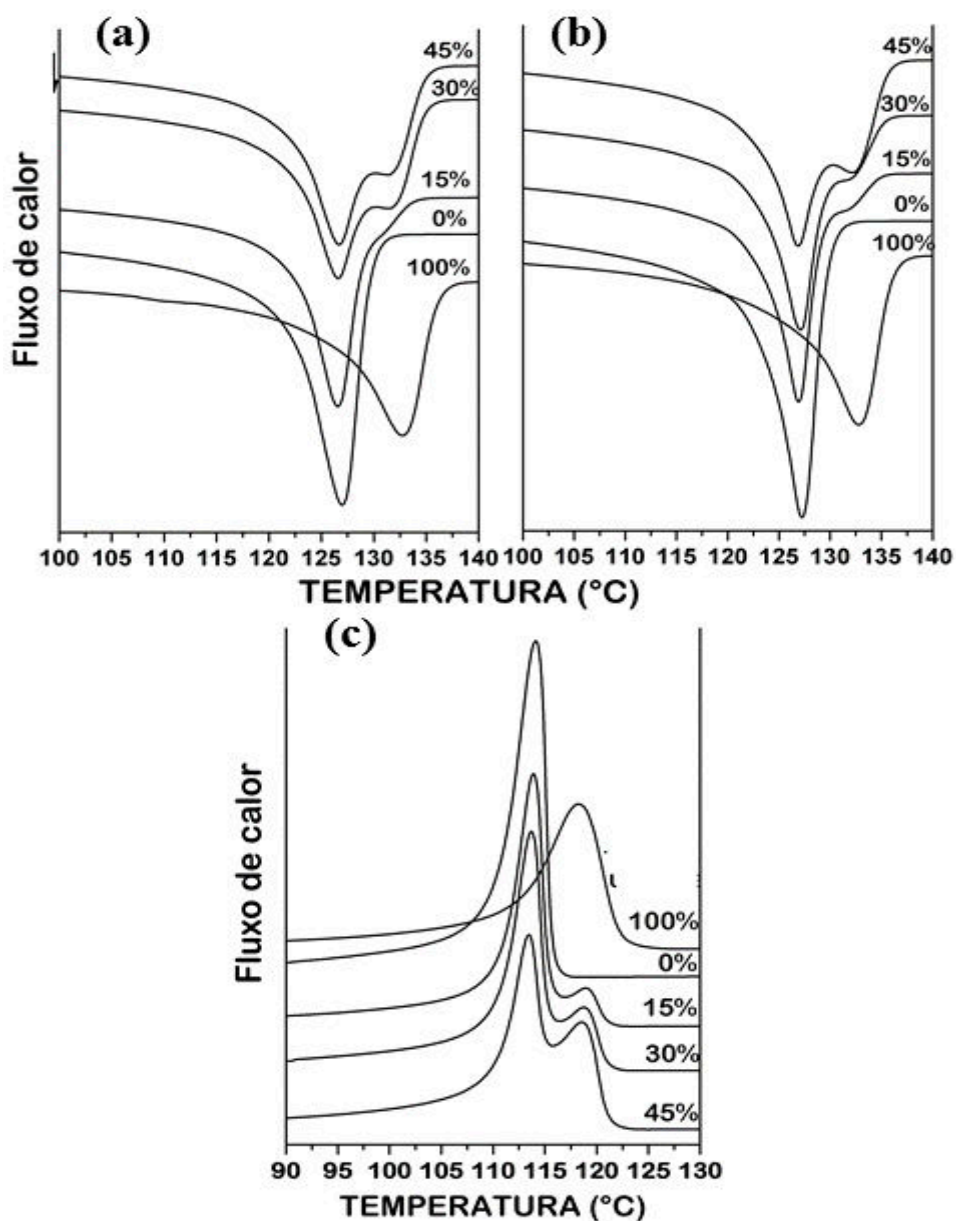


Figura 43 – Termograma do (a) primeiro e (b) segundo aquecimento, e do (c) resfriamento para a blenda PELBD/PEUAPM respectivamente. % com relação ao teor de PEUAPM.

Gao 1994 relata que a homogeneização do polímero durante a moldagem requer a conclusão de dois estágios, conforme pode ser visto no esquema da Figura 44. Fase 1 é a compactação do pó e remoção de vazios (defeitos de fusão Tipo 1) e o estágio 2 é randomização de conformações moleculares nos limites das partículas por auto-difusão,

remoção de memória das interfaces (defeitos de fusão do tipo 2). Segundo Wu, Buckley and Connor, 2002 o processo de auto-difusão (2º estágio) ao longo de todo o comprimento molecular é muitas ordens de grandeza mais lentas no PEUAPM. O processo de moldagem por compressão está completo quando todas as moléculas de limite são totalmente randomizados, e toda a memória das interfaces em termos de conformações moleculares foram perdidos. O problema prático é que ambas as etapas ocorrem muito lentamente no PEUAPM. Esse fenômeno pode ser decisivo na explicação das características encontradas para a formação da blenda de PELBD/PEUAPM.

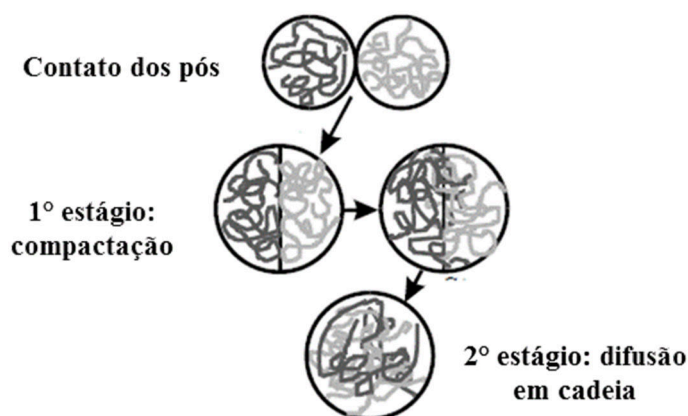


Figura 44 - Diagrama esquemático mostrando os dois estágios na Moldagem por compressão (Wu et al., 2002).

6.5.2 Propriedades Mecânicas

A Figura 45 mostra as curvas tensão *versus* deformação típica para as blendas PELBD/PEUAPM sem peróxido. A Tabela 16 apresenta as propriedades mecânicas encontradas para as blendas em ensaio de tração uniaxial.

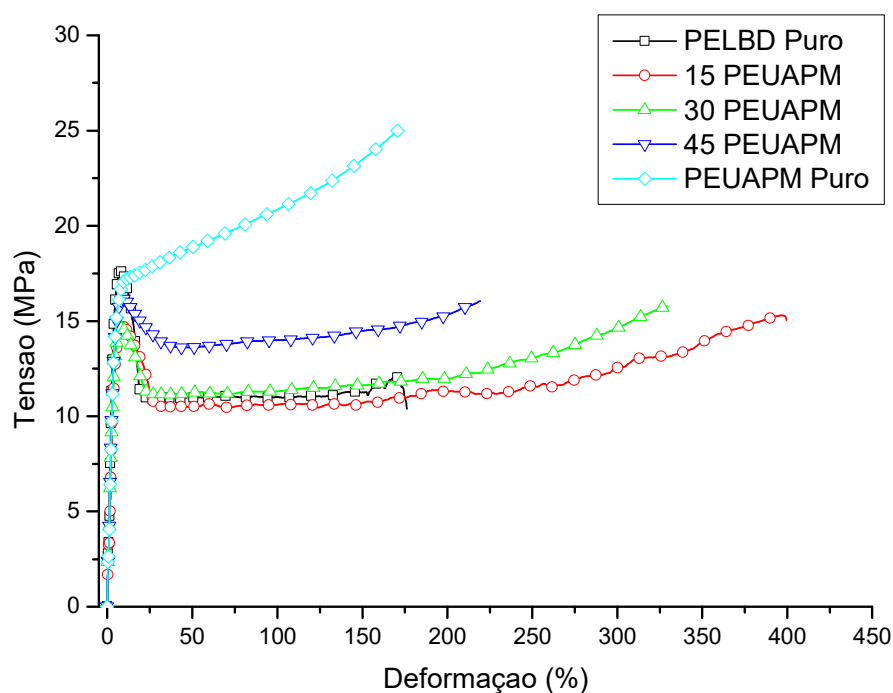


Figura 45 - Curva típica tensão deformação para as blendas.

Tabela 16 - Propriedades mecânicas obtidas em ensaio de tração uniaxial para blendas e o grau de cristalinidade obtido por análise térmica.

Formulações	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)	σ_y (MPa)	Xc (%) (1°. Aquec.)
PELBD puro	12,7 $\pm$ 1,1	175 $\pm$ 2	744 $\pm$ 9	17,3 $\pm$ 1,1	52,7 $\pm$ 0,1
15 PEUAPM	17,2 $\pm$ 0,7	359 $\pm$ 1	561 $\pm$ 7	17,6 $\pm$ 1,1	46,0 $\pm$ 0,2
30 PEUAPM	17,3 $\pm$ 0,5	328 $\pm$ 10	507 $\pm$ 58	17,3 $\pm$ 0,5	51,3 $\pm$ 0,1
45 PEUAPM	16,3 $\pm$ 3,8	210 $\pm$ 5	526 $\pm$ 7	16,5 $\pm$ 0,2	53,0 $\pm$ 0,2
PEUAPM puro	25,1 $\pm$ 0,7	187 $\pm$ 12	485 $\pm$ 12	17,7 $\pm$ 0,6	45,3 $\pm$ 0,1

As blendas apresentaram uma curva tensão-deformação (Figura 45) típica de material dúctil, onde com o aumento do percentual de PEUAPM ocorre uma diminuição da ductilidade da blenda, porém, a deformação até a ruptura das blendas foi superior à dos componentes puros. O módulo de elasticidade apresentou valor intermediário aos dos componentes puros, em torno de 507 a 567 MPa. Isso é compatível porque o PEUAPM tem módulo em torno de 485 MPa e o PELBD que possui o módulo em torno de 744MPa. Esse valor intermediário apresentado pelas as blendas caracteriza que as misturas apresentam aditividade. Para a mistura em análise (PELBD/PEUAPM) a fase

dispersa possui módulo menor em relação à matriz, com isso ao adicionar o PEUAPM na blenda o módulo de elasticidade tende a diminuir, aspecto identificado para as misturas analisadas. A partir da curva tensão-deformação das blendas foi possível identificar o fenômeno denominado de amolecimento por deformação ou “*strain softening*” (Amoedo and Lee, 1992) proveniente do comportamento do PELBD matriz.

A Figura 46 apresenta o efeito da adição do PEUAPM na blenda para a tensão na ruptura (σ_r). Observa-se que ocorre um aumento da tensão na ruptura com a adição do PEUAPM em relação ao PELBD, porém em relação ao aumento do teor de PEUAPM não é identificadas mudanças para a tensão na ruptura. Esse aumento identificado com adição do PEUAPM no sistema pode ser consequência do aumento das ligações cruzadas, que melhoram a capacidade de tração (Diop, Burghardt and Torkelson, 2014).

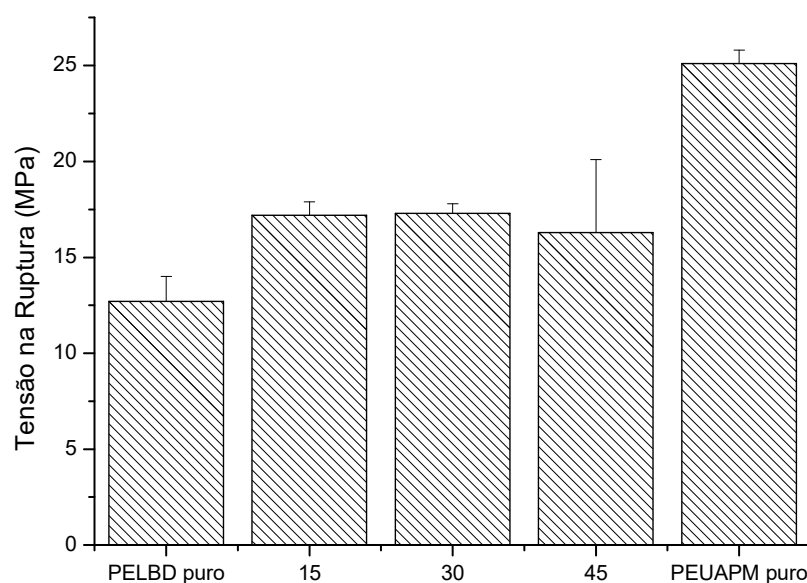


Figura 46 – Variação da tensão na ruptura para as blendas PELBD/PEUAPM com percentual de 15%, 30% e 45% de PEUAPM.

A Figura 47 apresenta a deformação na ruptura para as blendas PELBD/PEUAPM. Identifica-se que o alongamento à ruptura das misturas é maior que dos componentes puros, mas diminui gradualmente com o aumento da concentração do PEUAPM. Heng et al. 2015 identificou essa mesma característica para o sistema PEBD/PEUAPM, com diminuição da resistência a tração e alongamento na ruptura.

Essa diminuição do alongamento na ruptura pode ser atribuída à ampla distribuição de tamanho da fase dispersa, comprovado na morfologia das blendas (Figura 50) e a diferentes taxas de cristalização entre PELBD e PEUAPM, conforme relatado por Heng et al., 2015 e González et al., 2017.

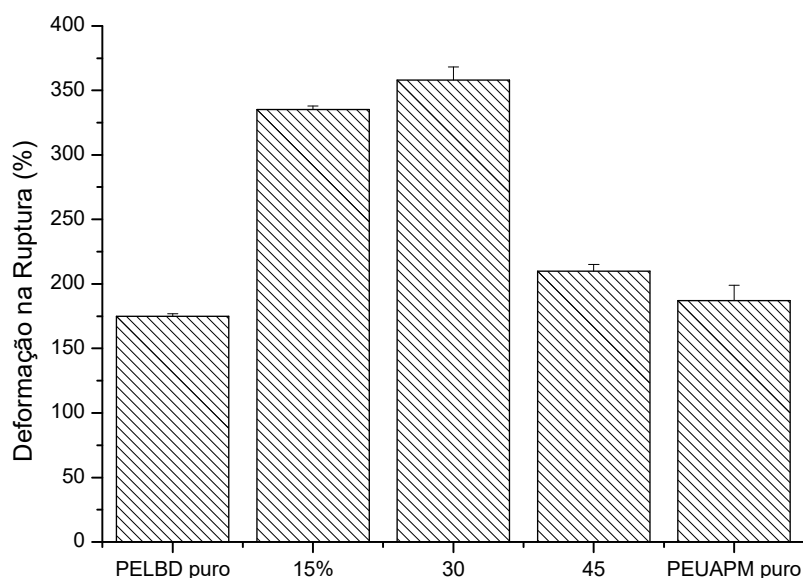


Figura 47 – Variação da deformação na ruptura para as blendas PELBD/PEUAPM com percentual de 15%, 30% e 45% de PEUAPM.

A Figura 48 ilustra o resultado encontrado para o módulo de elasticidade da blenda PELBD/PEUAPM. É possível verificar que com o aumento do PEUAPM no sistema ocorre uma diminuição do módulo de elasticidade em relação ao PELBD puro, já em relação à formação da blenda não é identificado mudança na resposta do módulo de elasticidade. Estas tendências de invariância no módulo de elasticidade das misturas poderiam estar relacionadas com a dispersão de PEUAPM e o recobrimento das partículas do PEUAPM com o PELBD de forma insuficiente (González et al., 2017a).

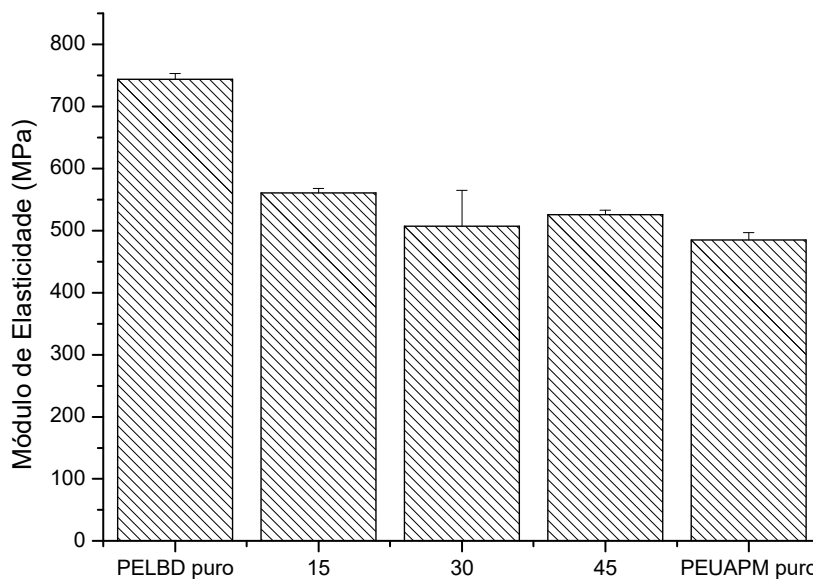


Figura 48 - Variação do módulo de elasticidade para as blendas PELBD/PEUAPM com percentual de 15%, 30% e 45% de PEUAPM.

6.5.3 Difratoograma de Raio X

A Figura 49 ilustra o difratograma de raio x para as misturas PELBD/PEUAPM com as proporções de 85/15, 70/30 e 55/45 respectivamente. Para todas as misturas foi identificada a presença de dois picos intensos a $2\theta \sim 21,4^\circ$ e $2\theta \sim 23,7^\circ$. Tal observação pode levar a um entendimento de que a mistura das duas fases cristalinas de polietilenos com diferenças de peso molecular não levam a mudanças significativas no alinhamento dos planos de cristal (Sui et al., 2009). Além disso, uma diminuição significativa na intensidade máxima a $2\theta \sim 21,4^\circ$ e $2\theta \sim 23,7^\circ$ correspondente a difração do plano de cristal 110 e 200 indica o aumento gradual na quantidade de PEUAPM nas misturas (Taylor et al., 2001). Jaggi et al. 2014 em seus estudos identificaram resultados semelhantes, e atribuiu o aspecto ao aumento do tamanho de cristalito do sistema PEAD/PEUAPM com aumento do conteúdo de PEUAPM.

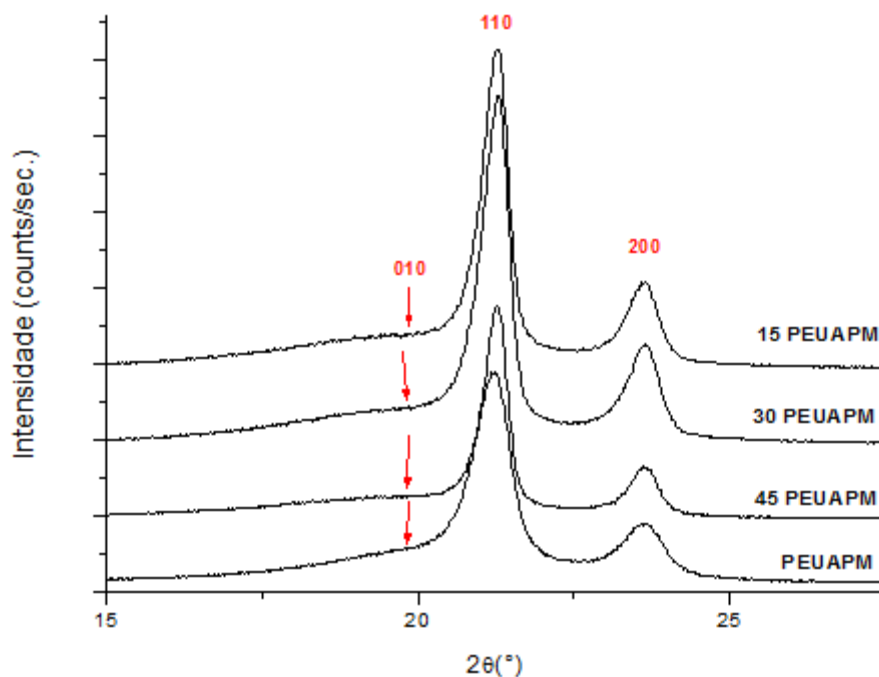


Figura 49 – Difração de raio X para as blendas PELBD/PEUAPM com percentual de 15%, 30% e 45% de PEUAPM.

O difratograma de raio x para o PEUAPM puro apresenta uma fraca reflexão equivalente ao cristal 010 triclinico bem próxima do pico 110 (ondulação). Este pico é típico da partícula de PEUAPM e é atribuído a uma morfologia da superfície da partícula que é diferente do núcleo da partícula, onde essa fase triclinica funde a 130°C e não recristaliza após arrefecimento (Sui et al., 2009). Observa-se que para as misturas a fase triclinica 010 se lineariza, o que indica o derretimento da pele superficial da partícula de PEUAPM, justificando o recobrimento das partículas do PEUAPM com o PELBD no estado sólido (Taylor et al., 2001)(Ratner et al., 2003).

6.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 50 apresenta a morfologia da superfície de fratura obtida pelo ensaio de impacto para a blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 15%, 30% e 45%. Para todas as blendas (15%, 30% e 45%) é identificado o aspecto de fibrilação, característica do PELBD (Heng et al., 2015), caracterizando uma ruptura por fissuramento, que pode ser dividida em três diferentes fases. A primeira é uma tendência ao fissuramento (*craze*)

sem defeitos aparentes (aparecimento de vazios entre as fibrilas). A segunda corresponde ao aparecimento de fissuras (com o rompimento das fibrilas), e a terceira caracteriza-se pela propagação destas fissuras promovendo a sua ruptura (Sui et al., 2009).

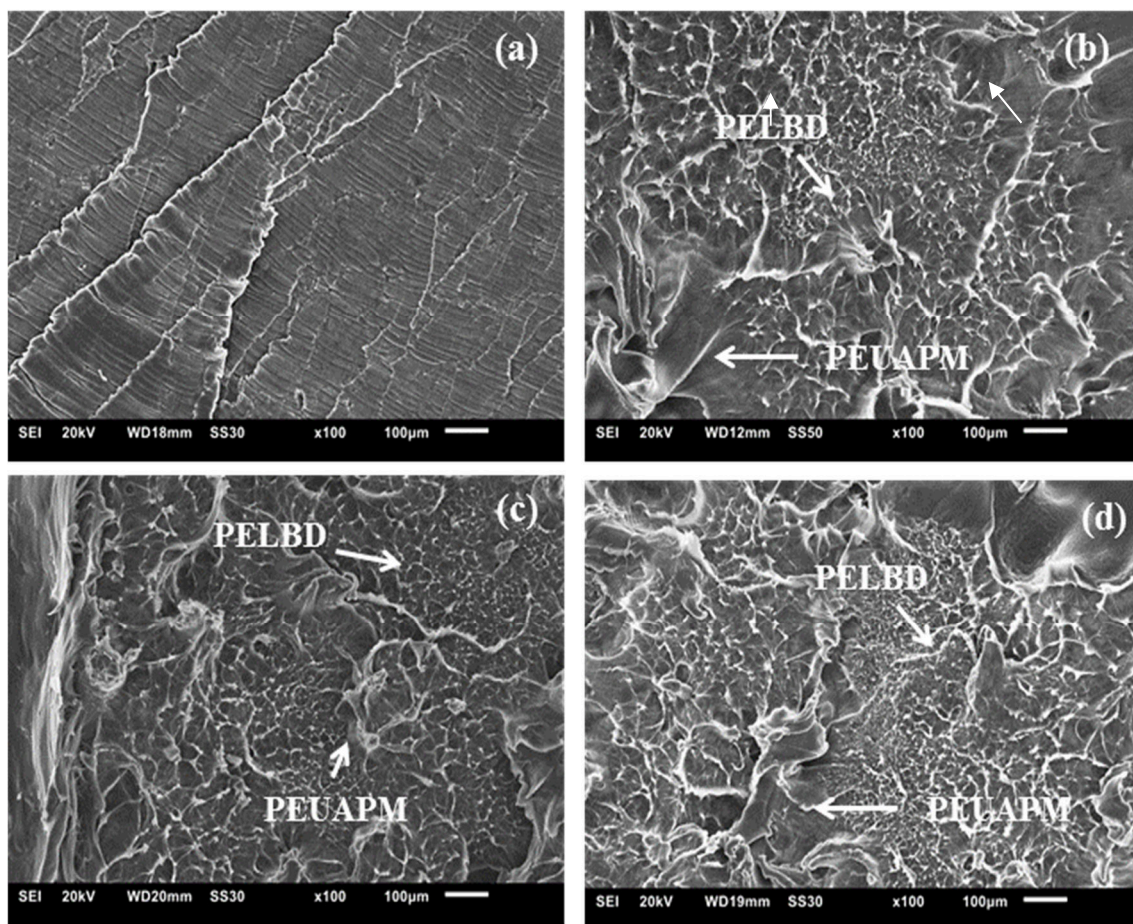


Figura 50 - Micrografia para blenda PELBD + PEUAPM com os percentuais (a) 0%, (b) 15%, (c) 30% e (d) 45%.

Para uma melhor identificação da distinção entre as fases, foi realizada a análise de microscopia da superfície de fratura obtida por fratura criogênica (Figura 51). Para as proporções de 70/30 (30%) e 55/45 (45%) foi identificada uma estrutura de rede densa, com limites de grãos que poderia estar relacionado à deficiência na mistura entre as fases (PELBD e PEUAPM). A presença de duas fases para as blendas pode caracterizar imiscibilidade do sistema ou modo de preparação das blendas, que ocorreu no estado sólido, onde os dois polímeros podem não ter se misturado intimamente, comprovando

os resultados encontrados com as análises térmicas. Chen, Zou, Liang & Liu, 2013 mostraram que o sistema (PELBD/PEUAPM) possui separação parcial de microfases e que a separação de fases dependia diretamente do conteúdo de PELBD. Durante o processamento para obtenção das misturas, o PELBD fundido pôde penetrar nos vazios entre as partículas principais de PEUAPM, esses vazios podem ser visualizados na Figura 26. Desta forma, ele age como uma transferência de calor e como adesivo entre as partículas devido a potencial miscibilidade no estado de fusão de PEUAPM e PELBD. Esse mecanismo de adesão foi analisado por diversos autores (Boscoletto et al., 1997a) (Zuo et al., 2015) (González et al., 2017a).

Para esse sistema (PELBD/PEUAPM) a imiscibilidade é provável de ocorrer também porque na forma de produção dessas blendas não é realizada mistura mecânica no estado fundido, apenas uma prensagem de pós, desta forma não há mistura íntima dos dois componentes. Tavan 1997 relatou que para o sistema PEAD/PEUAPM, as partículas de PEUAPM aparecem ser compostas por um grande número de pequenas unidades com a presença de micro-vazios entre elas, e que isto permite a boa molhabilidade observada e a incorporação de PEAD. Esses aspectos foram identificados na matriz PELBD/PEUAPM analisada. Portanto, o PEUAPM na mistura para formação de blendas com outros polietilenos desempenha um papel importante tanto como caudas de cadeia de alto peso molecular dissolvidas na fase contínua (PELBD) e como partículas fase suspensa na mistura.

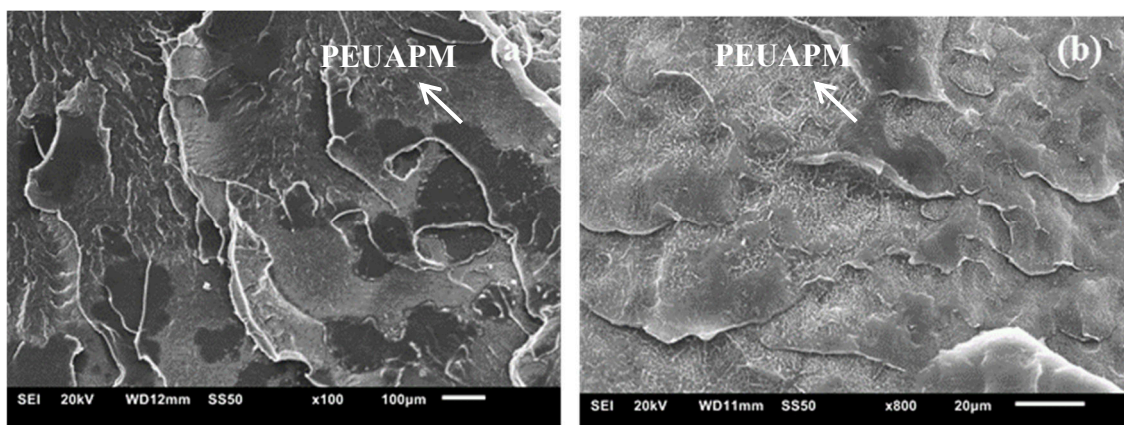


Figura 51 - Micrografia para blenda PELBD + PEUAPM com os percentuais (a) 30% e (b) 45% com fratura criogênica.

Outro fenômeno que pode ser observado está relacionado com a superfície de fratura que perpassa as partículas de PEUAPM e não em torno da interface entre PELBD e PEUAPM, indicando uma boa adesão interfacial (Figura 52). Este comportamento de fratura pode ser explicado em termos de um mecanismo de chamado como "*quebra-ponte*", em que as partículas dispersas são deformadas plasticamente e em seguida rasgadas. Segundo Tavan 1997, o PEUAPM pode ser solubilizado na matriz de PEAD através da mistura no estado sólido, onde esse autor identificou o mesmo fenômeno para o sistema PEAD/PEUAPM. Essa dissolução pode ser responsável pela boa interface, atribuindo a boa resistência ao impacto e outras propriedades mecânicas desse sistema PELBD/PEUAPM. A Figura 52 apresenta as superfícies de fraturas criogênicas de algumas das partículas de PEUAPM, comprovando o mecanismo proposto por Boscoletto et al. 1997a. Rosales et al. 2017 relataram que o PEUAPM comprimido possui memória particulada, ou seja, as superfícies das fraturas mostravam grãos individuais limites com as dimensões dos flocos originais de pós-nascentes de PEUAPM, como resultado da fusão incompleta das partículas. Analisando a micrografia da Figura 52 observa-se uma estrutura com limites de grãos que poderia estar relacionado a partículas não derretidas do pó de PEUAPM. Outra característica apreciável é a forma irregular e diferentes tamanhos de partícula da fase dispersa.

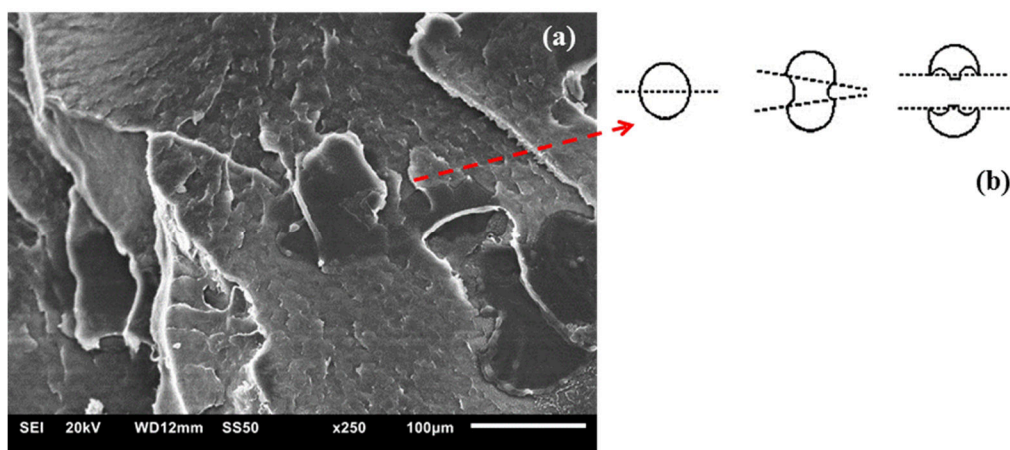


Figura 52 - (a) estrutura das partículas de PEUAPM e (b) mecanismo de quebra dessas partículas (Lucas et al., 2011).

6.6 Avaliação do efeito do teor de peróxido nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas das blendas.

6.6.1 Propriedades Mecânicas

A Figura 53 até a Figura 55 ilustram os termogramas referentes ao primeiro e segundo aquecimento e resfriamento para as formulações estudadas e as Tabela 17 e 18 apresentam os resultados encontrados para as propriedades térmicas das misturas.

Observa-se que no aquecimento (1° e 2° aquecimento) ocorreu um pequeno deslocamento do pico de fusão para a esquerda (temperaturas inferiores) em relação a blenda sem peróxido, e para o resfriamento a presença de dois picos para as blendas com 15%, 30% e 45% de PEUAPM, o que indica a formação da fase cristalina referente ao PEUAPM mesmo na presença de peróxido. Shen et al., 2015 relata que ocorrência de dois picos no resfriamento pode indicar uma baixa mistura entre os componentes mantendo a formação de cristais distintos, conforme mencionado no item 6.4, quando foi discutido o comportamento da blenda sem peróxido. Esse fenômeno pode ser atribuído à forma de produção dessas blendas, que não é realizada mistura mecânica no estado fundido, apenas uma prensagem de pós, desta forma não há mistura íntima dos dois componentes de fato. Chen et al. 2014b atribui a ocorrência dos dois picos na cristalização ao resultado de uma sobreposição de dois picos resultantes da reorganização durante a varredura, onde o pico de alta temperatura é atribuído à cocrystalização de frações lineares de PELBD e PEUAPM, enquanto que o ombro largo em temperatura representa fusão de lamelas formadas por cadeias de PELBD ramificadas (Diop et al., 2014)(Shen et al., 2015)(Chen et al., 2014b).

Para a cristalinidade também é possível identificar um aumento na largura do pico com a adição de PEUAPM para a formação da blenda, isso pode estar associado com a formação de fase cristalina de forma imperfeita, onde os cristais mal formados e menores fundem em temperaturas menores e alargam o intervalo de fusão (Diop et al., 2014). Para melhor entendimento desse comportamento foi identificado a variação entre a T_c do PELBD e o PEUAPM (ΔT_c) para as misturas com o comportamento bimodal (dois picos de cristalização). Quando a diferença das T_c da mistura se apresenta inferior à diferença das T_c dos dois polímeros puros, pode interferir que está acontecendo a

cocristalização (Chen et al., 2014b). Para os polímeros puros (PELBD e PEUAPM) foi identificado uma diferença de 4,2, onde para as blendas essa diferença de T_c é superior à do PELBD e PEUAPM puros. Porém com a adição de peróxido essa diferença diminui, se aproximando da diferença para os polímeros puros, onde para as blendas com 30% e 45% de PEUAPM com peróxido apresentam uma diferença entre as T_c inferior a 4,2 (PELBD e PEUAPM puros). Podendo caracterizar uma possível cocristalização na mistura.

A presença de único pico de fusão para as blendas com peróxido, onde para as blendas sem peróxido foi identificado dois picos, pode ser atribuído ao método de resfriamento utilizado no processo de conformação das blendas, onde a presença do peróxido modificou a cristalização das fases na conformação. Hill et al. 1991 avaliaram o comportamento de uma blenda de um polietileno linear com um ramificado e verificou que a presença de dois picos pode ser atribuído à ocorrência da fusão das fases de duas formas, as duas fases completamente fundidas ou uma única fase fundida. Galante, Mandelkern and Alamo 1998 identificou que a cocristalização é afetada pela temperatura de cristalização na produção da blenda e que quantidade de cocristalização aumenta com a diminuição temperatura de cristalização. A presença de peróxido na blenda analisada pode ter modificado a taxa de resfriamento na conformação da blenda, o que proporcionou a cocristalização de forma parcial, confirmada pela presença de um único pico na fusão e dois picos na cristalização.

Tabela 17 - Comportamento térmico da blenda PELBD/PEUAPM reticulada com peróxido para o primeiro aquecimento e resfriamento.

Formulações	1° aquecimento		Resfriamento		X _c (%)	ρ (g/cm ³)	ΔT _g
	T _{m1} (°C)	ΔH (J/g)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)			
PELBD puro	126,9±0,4	153,1±0,3	114,1±0,1	-----	52,7±0,1	0,925	-----
15 PEUAPM 1%	125,8±0,3	141,3±0,1	113,3±0,3	117,9±0,2	51,4±0,0	0,923	4,6
15 PEUAPM 2%	124,2±0,1	128,2±0,5	111,6±0,3	115,7±0,1	43,7±0,2	0,912	4,1
30 PEUAPM 1%	124,0±0,2	135,6±0,1	112,1±0,1	115,9±0,1	42,0±0,1	0,909	3,8
30 PEUAPM 2%	122,8±0,8	128,3±0,4	110,8±0,1	113,7±0,4	43,4±0,1	0,911	2,9
45 PEUAPM 1%	123,9±0,4	132,8±0,7	111,7±0,2	115,9±0,2	42,9±0,2	0,910	4,2
45 PEUAPM 2%	123,5±0,2	117,8±0,3	108,9±0,3	112,8±0,2	39,7±0,1	0,906	3,9
PEUAPM puro	132,7±0,8	127,6±0,3	-----	118,3±0,1	45,3±0,1	0,914	-----

Tabela 18 – Comportamento térmico da blenda PELBD/PEUAPM reticulada com peróxido para o segundo aquecimento.

Formulações	2° aquecimento		X _c (%)
	T _{m1} (°C)	ΔH (J/g)	
PELBD puro	126,9±0,4	154,4±0,2	52,9±0,1
15 PEUAPM 1%	126,1±0,1	146,7±0,3	50,2±0,1
15 PEUAPM 2%	124,1±0,1	129,9±0,2	44,5±0,1
30 PEUAPM 1%	123,9±0,3	137,1±0,2	47,0±0,1
30 PEUAPM 2%	122,6±0,1	128,4±1,0	44,0±0,3
45 PEUAPM 1%	124,2±0,3	137,2±0,2	47,0±0,1
45 PEUAPM 2%	122,8±0,2	116,1±0,9	39,8±0,4
PEUAPM puro	132,7±0,8	133,7±0,8	45,8±0,4

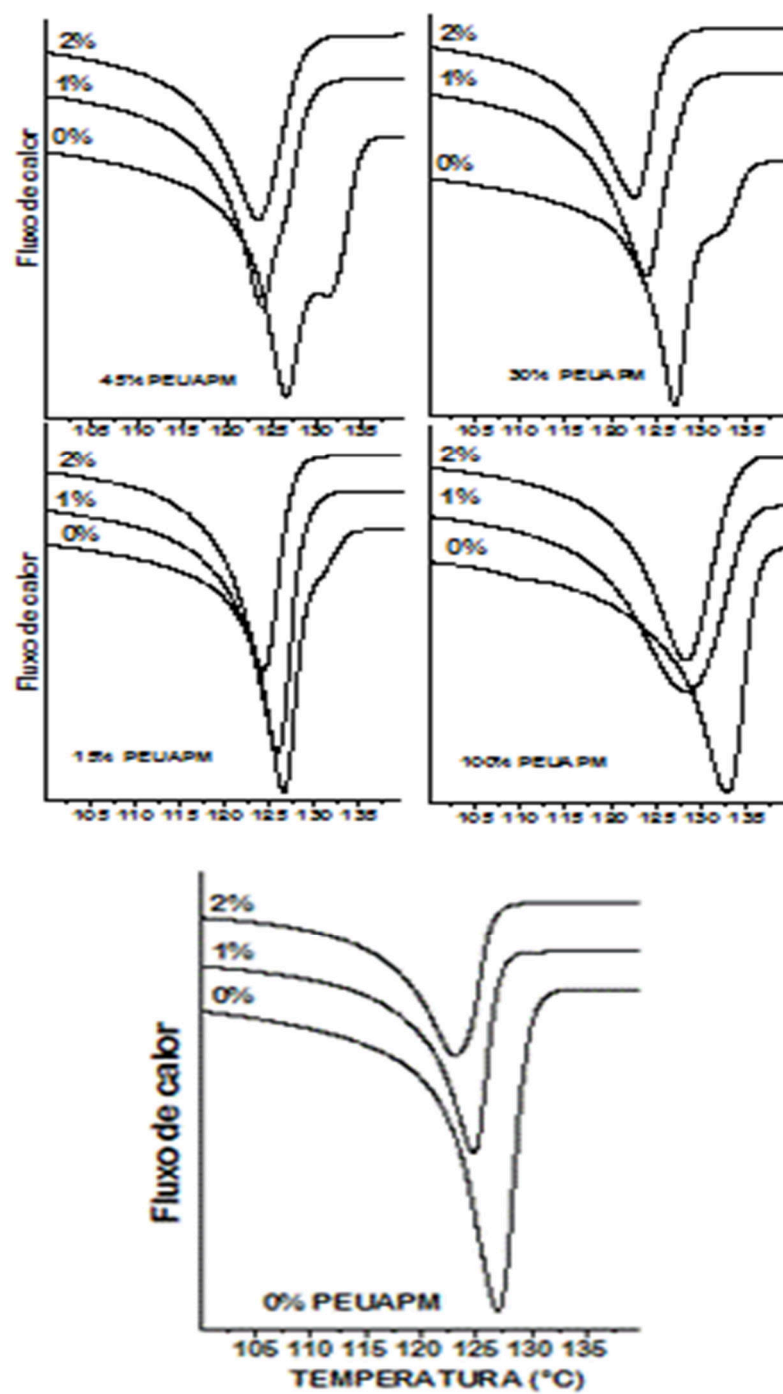


Figura 53 – Termograma do primeiro aquecimento para as blends PELBD - PEUAPM (15%, 30% e 45% respectivamente) com adição de 1% e 2% de peróxido.

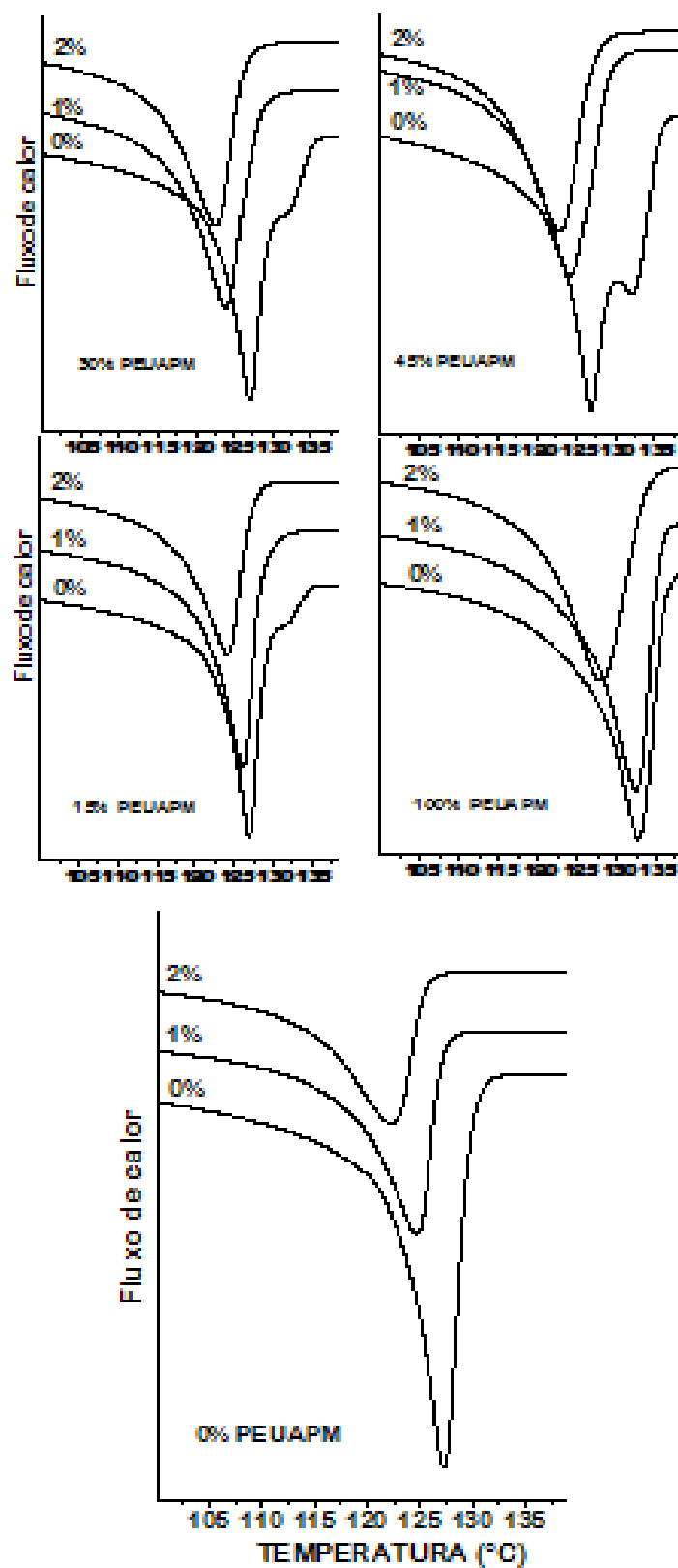


Figura 54 - Termograma do segundo aquecimento para as blends PELBD - PEUAPM (15%, 30% e 45% respectivamente) com adição de 1% e 2% de peróxido.

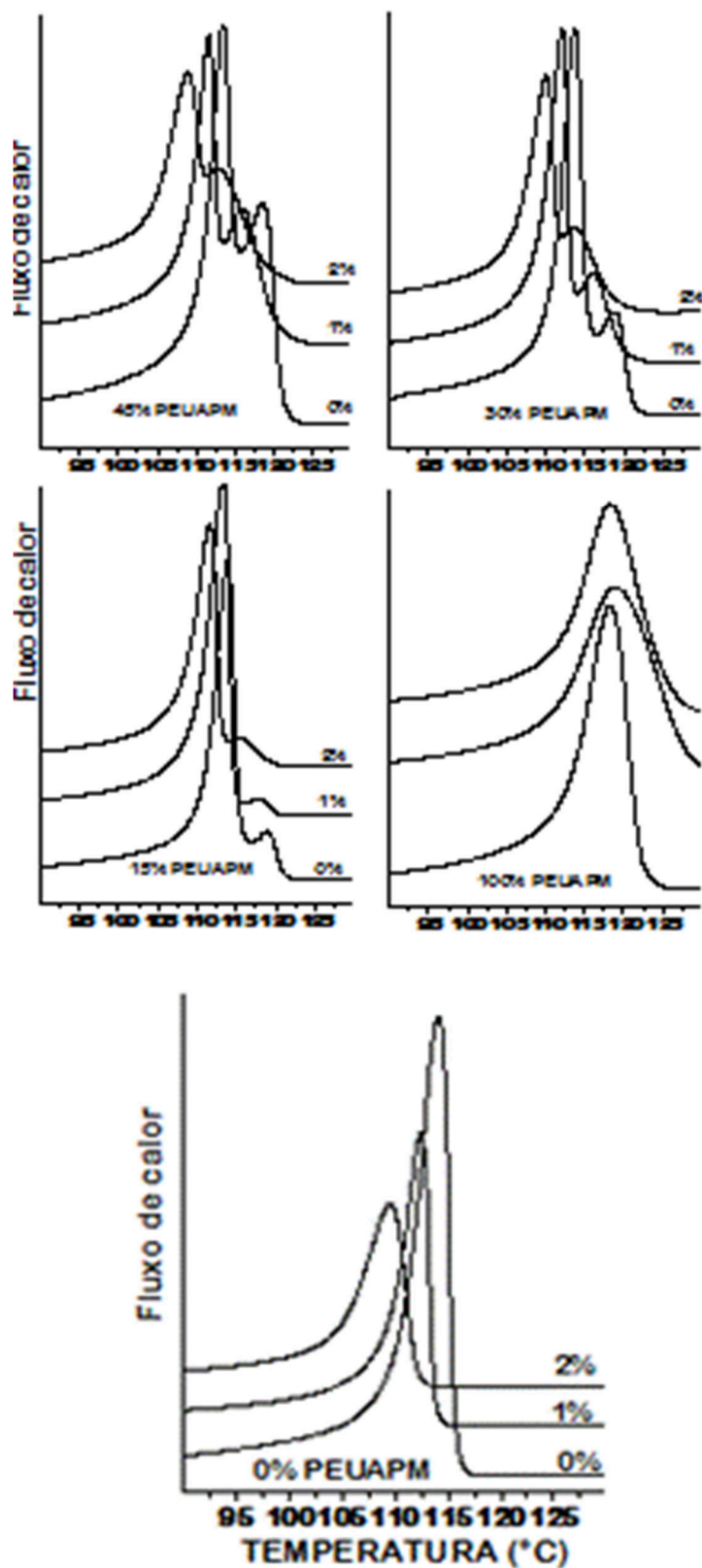


Figura 55 – Termograma de resfriamento para as blends PELBD - PEUAPM (15%, 30% e 45% respectivamente) com adição de 1% e 2% de peróxido.

Na Figura 56 estão plotadas as temperaturas de fusão (T_m) das Tabela 17 e

Tabela 18 em função do teor de PEUAPM e de peróxido (0%, 1% e 2%) para melhor visualização destes resultados. Nas blendas, a fusão da fase de PEUAPM somente foi verificada nas blendas sem peróxido tanto no primeiro aquecimento quanto no segundo aquecimento. Observa-se uma variação significativa da temperatura de fusão da blenda com adição do PEUAPM e para 1% de peróxido, porém com adição de 2% de peróxido apresenta menor influência. É possível identificar uma pequena diminuição (não linear) da temperatura de fusão após a adição de 30%PEUAPM na presença de peróxido (primeiro e segundo aquecimento). Entre o primeiro e segundo aquecimento não é identificado mudanças significativas. A temperatura do pico de fusão do PELBD (T_{m1}) aumenta à medida que o conteúdo de PEUAPM aumenta (Figura 56), no entanto, a temperatura do pico de fusão de PEUAPM (T_{m2}) diminui com o aumento do conteúdo de PELBD, observações semelhantes foi utilizado por Gao et al. 2004. Esse aspecto pode indica que existe alguma interação entre PELBD e PEUAPM, que pode ser atribuído à cocrystalização parcial da blenda (Galante et al., 1998).

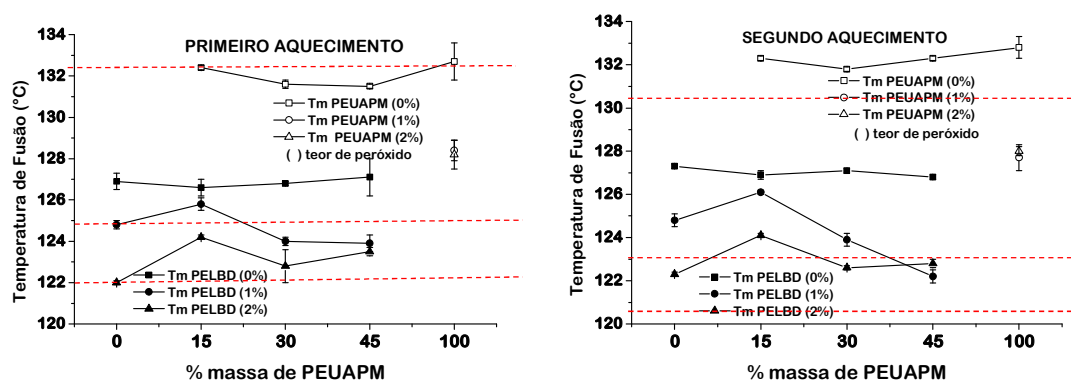


Figura 56 – A temperatura de fusão em função da composição, adição do PEUAPM e peróxido para o primeiro e segundo aquecimento.

A Figura 57 mostra a tendência da temperatura de cristalização (T_c) em função da adição do PEUAPM e incorporação de peróxido na blenda. Observa-se que para as blendas em análise (15%, 30% e 45%) é identificada a cristalização das duas fases (PELBD e PEUAPM), onde a temperatura de cristalização é modificada com a adição

de peróxido. Conforme mencionado no item 6.4 a interferência na temperatura de cristalização ocorre devido à reticulação atribuir uma restrição ao menor comprimento de segmentos disponíveis para cristalização, onde a mesma diminuiu (Kanaga Karuppiah and Angela L. Bruck et al., 2008). Para a blenda sem peróxido não é identificado mudança na temperatura de cristalização com a adição do PEUAPM, apenas a mudança da temperatura de cristalização ocorreu com a adição de peróxido, onde reduziu T_c do PEUAPM e aumentou T_c do PELBD na presença de peróxido. O PELBD se apresenta mais sensível à incorporação do peróxido na cristalização em comparação ao PEUAPM.

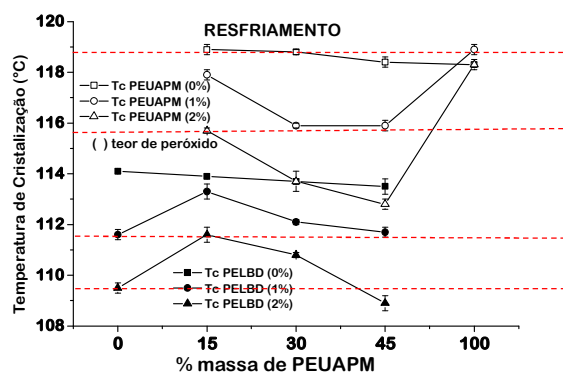


Figura 57 - A temperatura de cristalização em função da composição da mistura, adição do PEUAPM e peróxido.

A Figura 58 mostra a variação da cristalinidade das blendas 15%, 30% e 45% com adição de peróxido. Observa-se que com o aumento do teor de PEUAPM na formação da blenda ocorre um aumento no grau de cristalinidade, porém quando é adicionado o peróxido no sistema ocorre uma diminuição na cristalinidade. As ligações cruzadas podem introduzir defeitos na rede cristalina causando uma redução no grau de cristalinidade do polímero (I. Krupa and Luyt, 2001) (Khonakdar et al., 2003) (Gul, 2008) (Mo et al., 2013) (Likhitlert, Wongchaleo and Kositchaiyong, 2014).

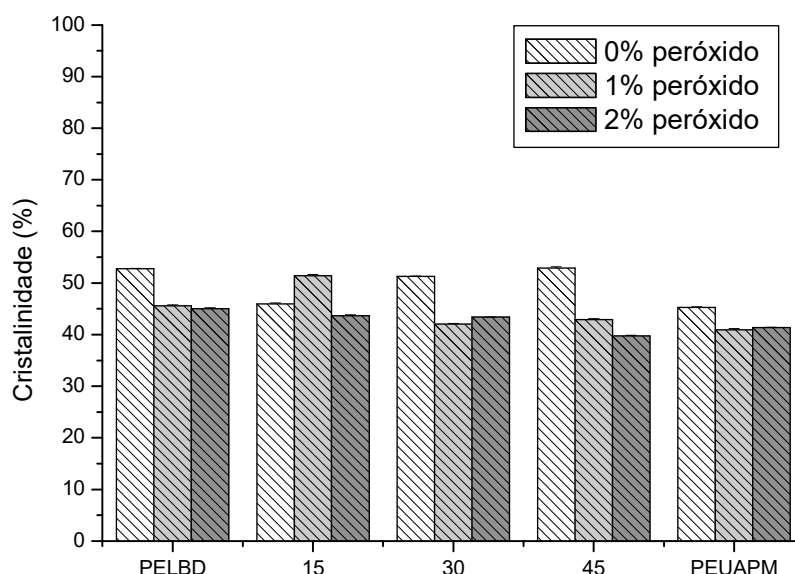


Figura 58 - Variação da cristalinidade com a formação da blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

6.6.2 Propriedades Mecânicas

As Figura 59 (a, b e c) mostram as curvas tensão *versus* deformações típicas para as blendas PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido, respectivamente. É possível identificar uma maior interferência no comportamento mecânico com a incorporação do peróxido na mistura, ocorrendo certa diminuição nas propriedades de resistência à tração e deformação na ruptura. Observa-se que com adição do peróxido ocorre uma mudança nas características da curva tensão-deformação, onde o fenômeno denominado como amolecimento por tensão ou “*strain softening*” característico do PELBD diminui com a incorporação do PEUAPM e do peróxido. Essa mudança pode ser atribuído a perda de mobilidade da molécula com a presença do agente de reticulação peróxido (Hillmansen and Haward, 2001)(Galeski, 2003). Outro aspecto identificado (observado fisicamente) é a mudança do comportamento de deformação plástica localizada para distribuída ao longo da extensão da área útil do corpo de prova com a adição do PEUAPM e peróxido.

A Tabela 19 apresenta as propriedades mecânicas e cristalinidade para o sistema PELBD/PEUAPM reticulado. A Figura 60 mostra a variação do limite de escoamento nas blendas PELBD/PEUAPM com adição de peróxido. Observa-se o aumento da tensão de escoamento com a adição do peróxido para a blenda com o maior percentual de PEUAPM (45 PEUAPM). Esse aspecto foi identificado também no estudo realizado por Heng et al., 2015.

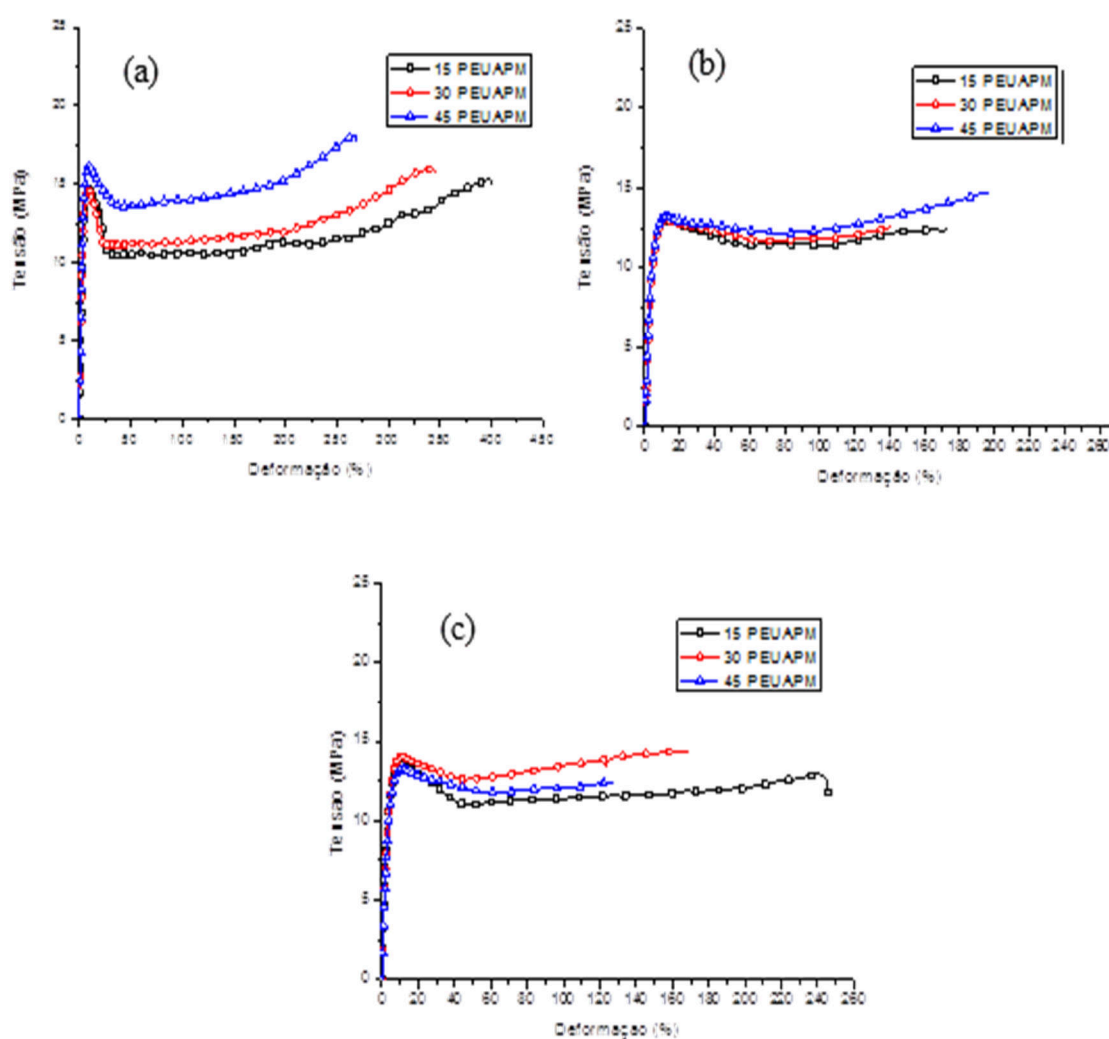


Figura 59 - Curva típica tensão-deformação para as blendas PELBD / PEUAPM com (a) 0% peróxido, (b) 1% peróxido e (c) 2% peróxido.

Tabela 19 – Propriedades Mecânicas para o sistema PELBD/PEUAPM reticulados.

Formulações	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)	σ_y (MPa)	R.I (kJ/m ²)	HV	Xc (%) (1°. Aquec)
PELBD puro	12,7±1,3	175±2	744±9	17,3±1,1	10,0±0,7	13,3±2,4	52,9±0,1
15 PEUAPM 1%	12,9±3,1	171±7	501±39	14,2±0,4	31,8±3,2	12,6±2,7	50,2±0,1
15 PEUAPM 2%	15,7±3,7	294±5	606±12	13,9±0,8	38,6±5,1	16,8±2,5	44,5±0,1
30 PEUAPM 1%	11,8±1,0	138±1	507±8	13,7±0,3	31,6±5,5	13,9±2,8	47,0±0,1
30 PEUAPM 2%	12,3±1,0	167±4	554±27	13,3±0,4	33,1±4,9	15,8±0,2	44,0±0,3
45 PEUAPM 1%	16,4±0,2	198±9	526±7	15,1±0,2	25,0±5,6	12,4±1,9	47,0±0,1
45 PEUAPM 2%	14,3±1,2	126±8	526±33	14,9±0,3	36,7±3,2	11,8±3,8	39,8±0,4
PEUAPM puro	25,1±0,7	187±12	485±12	22,4±0,7	17,7±0,6	6,1±0,2	45,8±0,4

De acordo com Wang et al. 1998, as propriedades mecânicas do PEUAPM são influenciadas pelo balanço entre regiões cristalinas e amorfas, isto é, cristalinidade, número de conexões entre regiões cristalinas que é inversamente proporcional à espessura do cristalito e no número e natureza de conexões dentro das regiões amorfas, isto é, o grau de moléculas atadoras.

A Figura 60 ilustra a variação da tensão de escoamento da blenda PELBD/PEUAPM com adição de peróxido de 1% e 2%. Observa-se uma diminuição da propriedade de tensão no escoamento (σ_y) (Figura 60) com relação à propriedade do PEUAPM puro, porém com adição de peróxido, para cada composição da blenda (15%, 30% e 45% de PEUAPM) não houve mudanças significativas. Essa invariância da propriedade pode ser relacionada com o método utilizado para formação da blenda (estado sólido) (González et al., 2017a). Yan-ling Huang & Brown 1992 constataram que o limite de escoamento é a propriedade que possui maior sensibilidade à mudança na cristalinidade e na orientação do cristalito. A deformação plástica de um polímero semicristalino envolve deformação e fragmentação das regiões cristalinas em conjunto com o alinhamento da cadeia nas regiões amorfa e cristalina (Heng et al., 2015).

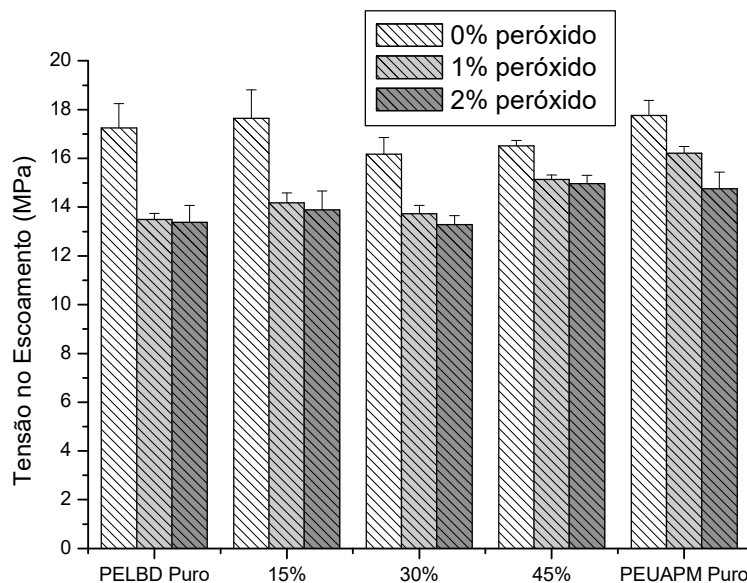


Figura 60 - Variação da tensão de escoamento com a formação da blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

A Figura 61 demonstra a variação do módulo de elasticidade para a blenda PELBD/PEUAPM com adição de 0%, 1% e 2% de peróxido. É identificado uma redução do módulo de elasticidade com o aumento do PEUAPM em relação ao PELBD puro, porém com a adição do peróxido não é identificadas mudanças significativas para as blendas 15/85, 30/70 e 45/65.

Observam-se que valores de módulo de elasticidade sempre foram intermediários nas blendas com relação aos puros, e com a adição do peróxido, no teor de 1%, o módulo das blendas com 15 e 30% de PEUAPM é praticamente o mesmo do PELBD 1% já para a blenda com 45% de PEUAPM ficou entre o PEUAPM e o PELBD com 1% de peróxido, o que se aproxima da regra da mistura. Com 2% de peróxido, todas as blendas apresentaram módulo superior ao PELBD. Esse aspecto pode ser relacionado a grande redução na mobilidade molecular devido à reticulação (Hillmansen and Haward, 2001)(Galeski, 2003).

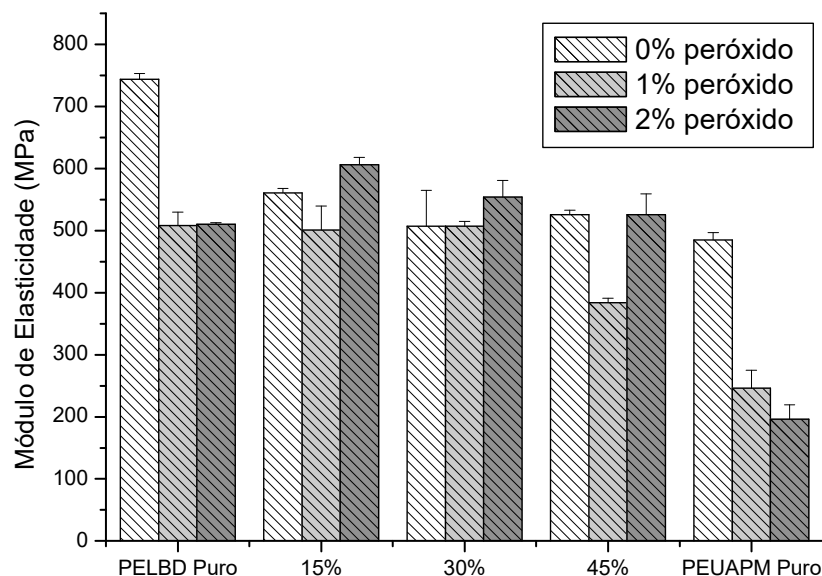


Figura 61 - Variação do módulo de elasticidade com a formação da blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

A Figura 62 apresenta os resultados de resistência ao impacto para as blendas em função do teor de PEUAPM e de peróxido. Para o PELBD, a presença de 1% de peróxido elevou a resistência ao impacto de $10,02\text{kJ/m}^2$ para $31,8\text{kJ/m}^2$, um aumento de aproximadamente 300%. De 1% para 2% de peróxido não houve mudança significativa nesta propriedade do PELBD. Para o PEUAPM, o valor desta propriedade passou de $24,5\text{kJ/m}^2$ para $30,13\text{kJ/m}^2$. Comparando os resultados das blendas sem o peróxido, verifica-se um aumento significativo desta propriedade de $26,32\text{kJ/m}^2$ para $28,89\text{kJ/m}^2$. Tanto para o PEUAPM quanto para o PELBD com a reticulação ocorre um aumento da resistência ao impacto, onde esse aspecto pode ser atribuído a maior densidade de ligações primárias que precisam ser rompidas para ocorrer a fratura, por conta de ter uma rede tridimensional de ligações primárias.

Para a blenda 15% PEUAPM observa um aumento na resistência ao impacto, porém para o 45% PEUAPM os resultados seguiram a mesma tendência do PEUAPM com respectivos teores de peróxido (1% e 2%). O PEUAPM tem efeito muito mais preponderante sobre as propriedades da blenda em relação ao teor de peróxido. Devido a sua baixa temperatura de transição vítrea (T_g) que é próximo de -120°C , o PEUAPM mantém sua excelente propriedade de resistência ao impacto, mesmo quando faz parte

da formação de uma blenda (Suzuki, 2009). Boscoletto et al. 1997b atribuiu este aumento na resistência ao impacto à maior capacidade de PEUAPM em absorver energia, que está associada à boa interface difusa dos dois polímeros. Lucas et al. 2011 estabeleceu que devido à sua alta tenacidade, as peças PEUAPM podem absorver a força aplicada no momento da aplicação da energia de impacto, retardando a propagação da trinca.

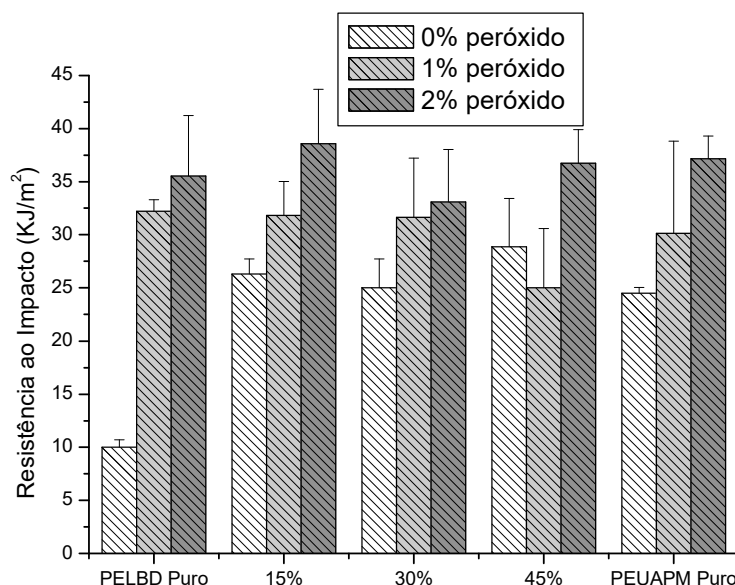


Figura 62 - Variação da resistência ao impacto com a formação da blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

6.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 63 ilustram as morfologias encontradas para as blendas com adição de 1% e 2% de peróxido respectivamente. É possível identificar um aspecto fibroso para a blenda com a maior proporção de PEUAPM (Figura 63– b), porém com a adição de 2% de peróxido o aspecto passa a ser de fratura frágil (Figura 63– c).

A blenda com menor quantidade de PEUAPM e menor percentual de peróxido (1%) é possível identificar a separação de fases, já para as demais amostras não foi possível fazer essa distinção. Esse fenômeno pode ser atribuído à presença do peróxido, que para esse sistema se comporta como um agente de compatibilização entre as fases, formando ligação cruzada auxiliando na união das fases. Observa-se que para a blenda

85/15 com 1% de peróxido (Figura 63– a), as partículas de PEUAPM dispersa na matriz de PELBD apresenta dimensão inferior as partículas de PEUAPM antes do processamento (Figura 25). A diminuição dessas partículas com a adição de peróxido poder ser relacionado à dissolução superficial das partículas de PEUAPM proporcionada pela ação do peróxido (Wang et al., 2017). Com a adição do peróxido identifica a fase dispersa (PEUAPM) com maior área de contato interfacial e uma boa adesão interfacial (Chen and Nie et al., 2013).

Observa-se também regiões com superfície de fratura com pouca deformação plástica aparente, onde apenas *crazing* são mais visíveis (1% peróxido e 15% PEUAPM) (Figura 63 – a). Para a blenda com 15% PEUAPM com 2% peróxido apresenta um aspecto muito fibroso característico da formação de *crazing*. Foi identificado que o módulo de elasticidade do PEUAPM é menor que da matriz PELBD, mesmo com a adição do peróxido, com isso pode ser considerado que o PEUAPM deforma mais fácil que a matriz. Ao analisar as micrografias dos polímeros puros (PELBD e PEUAPM) com peróxido (Figura 41 e Figura 42) verifica-se maior ocorrência de deformação plástica por *shear yielding* do que a ocorrência de *crazing*, principalmente para o PELBD. Para o PEUAPM com 1% de peróxido observa-se uma maior deformação plástica e com 2% tem menor deformação plástica (Figura 41 e Figura 42), estando de acordo com as informações da Figura 34, considerar que as micrografias analisadas são da superfície de fratura obtida pelo o ensaio de impacto e não de tração. Analisando os resultados foi identificado nas micrografias para as blendas, um sinergismo no impacto com a adição do peróxido, pois a deformação plástica da matriz aumenta com o peróxido e a tensão no escoamento e o módulo de elasticidade diminui com teor de peróxido, o que justificaria uma material mais tenaz (Brough et al., 2004).

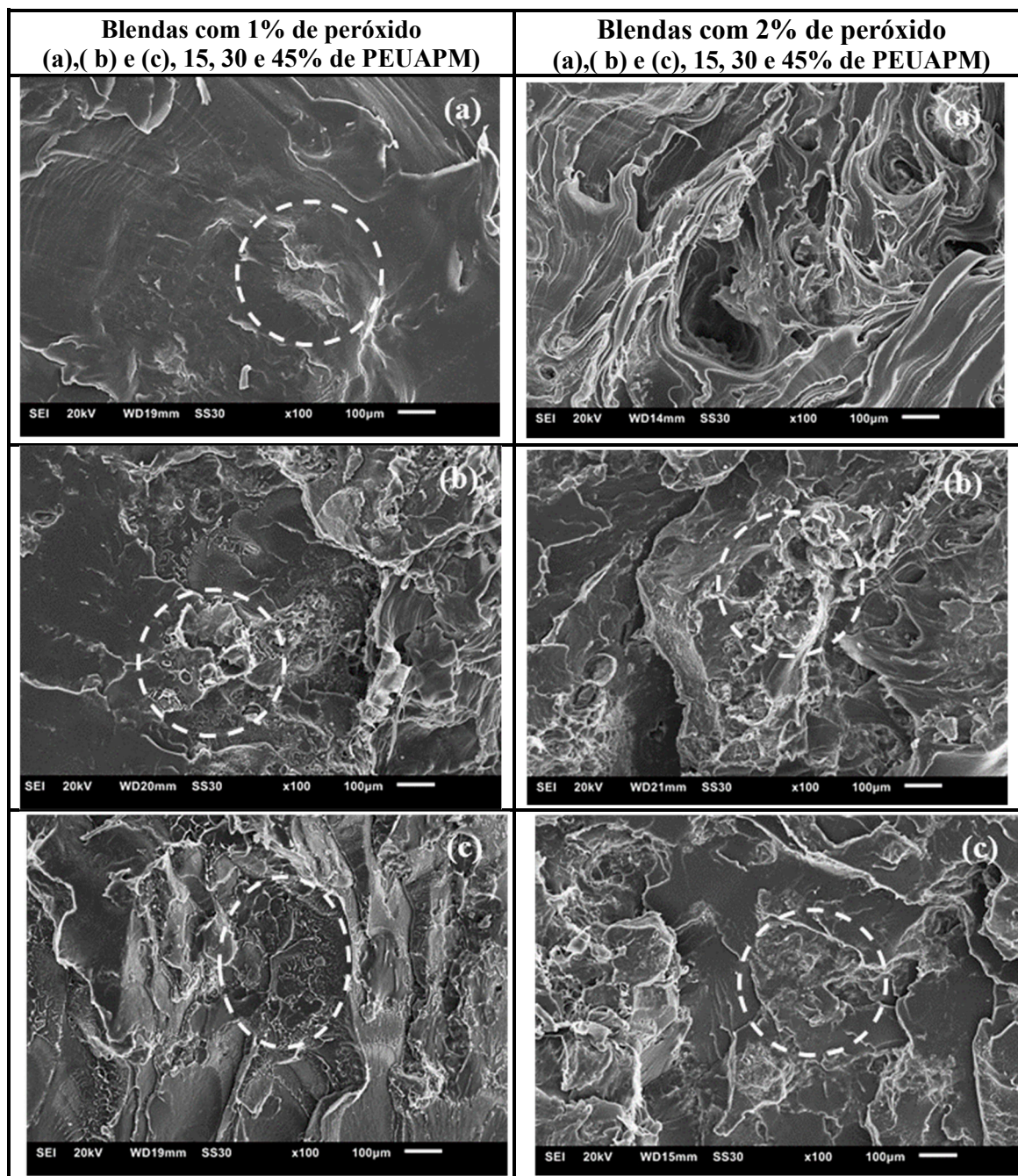


Figura 63 - Micrografia para as blendas (a) 85/15, (b) 70/30 e (c) 55/45 com 1% e 2% de peróxido respectivamente.

6.7 Avaliação do efeito do teor de peróxido na resistência ao desgaste das blendas

Para avaliação da resistência ao desgaste foi utilizado a metodologia de desgaste abrasivo com o sistema tribológico polímero-metal, tendo como indicador a perda de massa em relação a um padrão. O método consiste na geração de uma ação abrasiva de

alta capacidade de desgaste à temperatura ambiente, sem impacto e sem tensionamento, semelhante à das aplicações mecânicas mais comuns. A Figura 65 mostra a relação da taxa de desgaste com a formação da blenda PELBD/PEUAPM.

Identifica-se que quanto maior for o percentual de peróxido, menor será o desgaste e consequentemente maior será a resistência à abrasão. Observa-se que para o PEUAPM com a adição do peróxido apresenta uma maior resistência à abrasão. Para a formação das blendas observa-se uma maior resistência à abrasão para as blendas sem a adição de peróxido. Para a blenda 55/45 com adição do peróxido (1%) observa-se um aumento do desgaste e uma diminuição do desgaste com 2% de peróxido. Esse aumento da taxa de desgaste com 1% pode estar relacionada com presença de estrutura de cadeia longa ramificada no material que limita a orientação molecular que pode ocorrer na superfície de contato do desgaste, ou a adesão do material inicialmente desgasta nas feras metálicas utilizada no ensaio (McKellop et al., 1999). Molinari and Tuckart 2016 identificou esse mesmo aspecto quando avaliou o desgaste de PE reticulado com peróxido. Em comparação com o PEUAPM puro, que já é considerado um material com boas características de desgaste, as blendas em análise apresentam taxas de desgaste equivalente. Para a blenda 55/45 com 2% de peróxido foi identificada uma diminuição de 60% na taxa de desgaste em relação ao PELBD puro.

O tipo de desgaste ocorrido nas blendas foi avaliado por meio da correlação de Ratner-Lancaster (Figura 64). Observa-se que não foi identificada uma linearidade na correlação, o que pode caracterizar que o mecanismo de desgaste não foi puramente abrasivo. Briscoe 1981 preconiza que dificilmente em polímeros é identificado apenas um mecanismo de desgaste, devido às ligações interfaciais, principalmente com a presença do peróxido nas blendas.

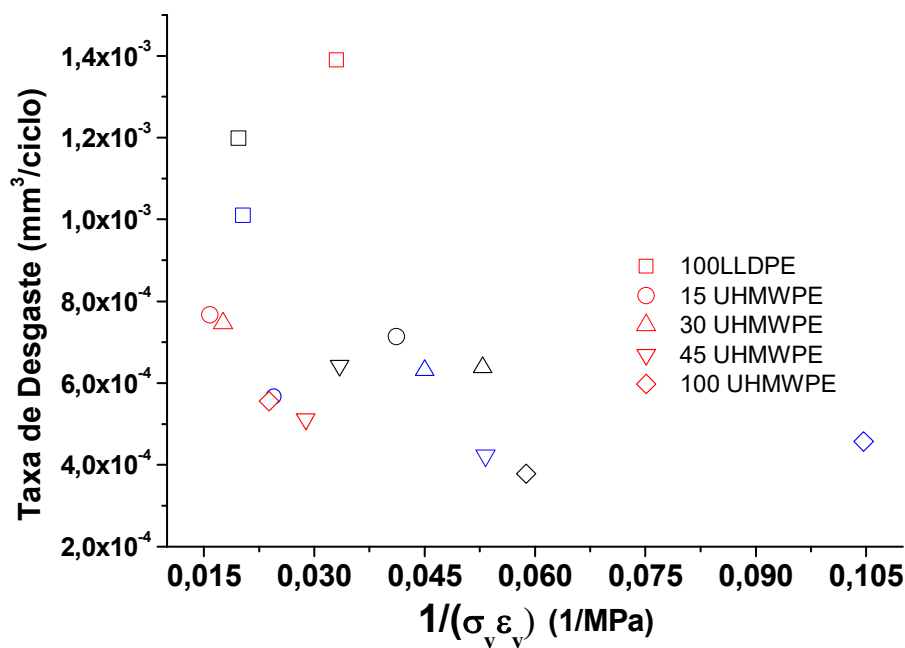


Figura 64 - Correlação Ratner-Lancaster para desgaste abrasivo: σ_y e ϵ_y (vermelho 0% peróxido; preto 1% peróxido e azul 2% peróxido)

Alguns autores relatam a correlação da resistência ao desgaste com a capacidade de absorção de energia. Segundo Budinski 1997 boa resistência à abrasão tem relação com a capacidade de absorver energia por sua própria deformação e baixo coeficiente de atrito. A propriedade que caracteriza a absorção de energia para um material é a sua tenacidade, portanto quanto maior a tenacidade do material maior a resistência à abrasão (Cenna et al., 2003). Esse aspecto foi identificado para as misturas analisadas. A Figura 66 apresenta absorção de energia obtida pelo ensaio de tração para cada formulação da blenda. Com o aumento do PEUAPM na mistura identifica-se uma diminuição na tenacidade, o que pode ser relacionada à sua imiscibilidade no estado de fusão e a separação de fases líquido-sólido devido à diferentes taxas de cristalização entre PELBD e PEUAPM (González et al., 2017b).

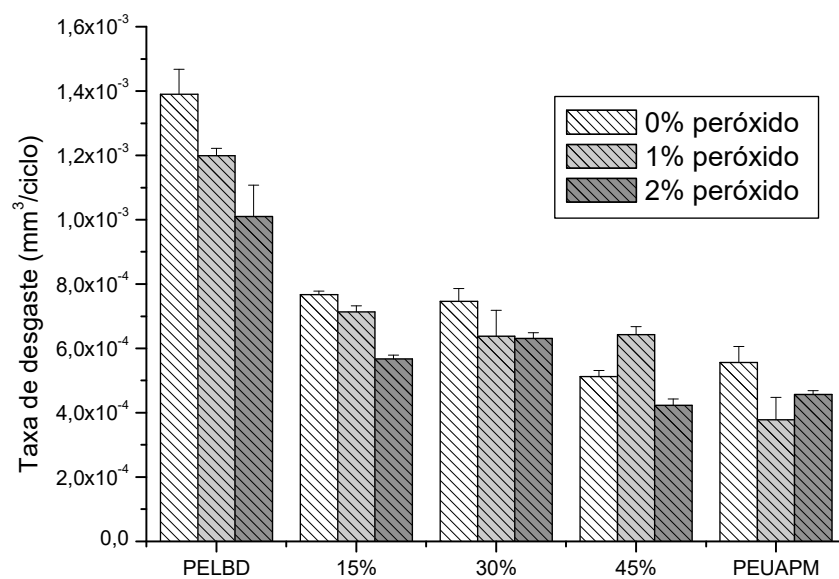


Figura 65 – Taxa de desgaste relacionado ao PELBD para as blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

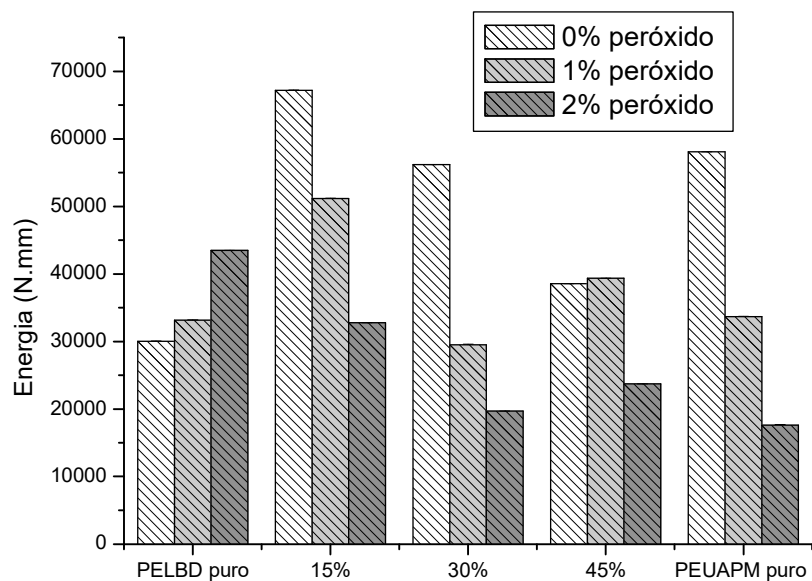


Figura 66 - Variação da energia absorvida para as blendas PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

A Figura 67 demonstra a variação da microdureza vickers em relação à formação da blenda com 1% e 2% de peróxido. Identifica-se uma diminuição da dureza em

relação à formação da blenda, onde quanto maior é o percentual de PEUAPM na blenda maior é a dureza. Estudos envolvendo PE observaram uma relação entre dureza e cristalinidade, embora proporcionalidade direta entre eles não seja observada ao longo de uma ampla faixa de cristalinidade. Molinari and Tuckart 2016 avaliou a variação da microdureza com a cristalinidade onde identificou que a dureza mostra uma tendência de aumento com o aumento do nível de cristalinidade (Kanaga Karuppiyah and Angela L Bruck et al., 2008). Attenburrow and Bassett 2000 relatam que a microdureza mostra uma tendência geral para aumentar com o aumento módulo elástico, estando de acordo com os resultados encontrados nessa pesquisa.

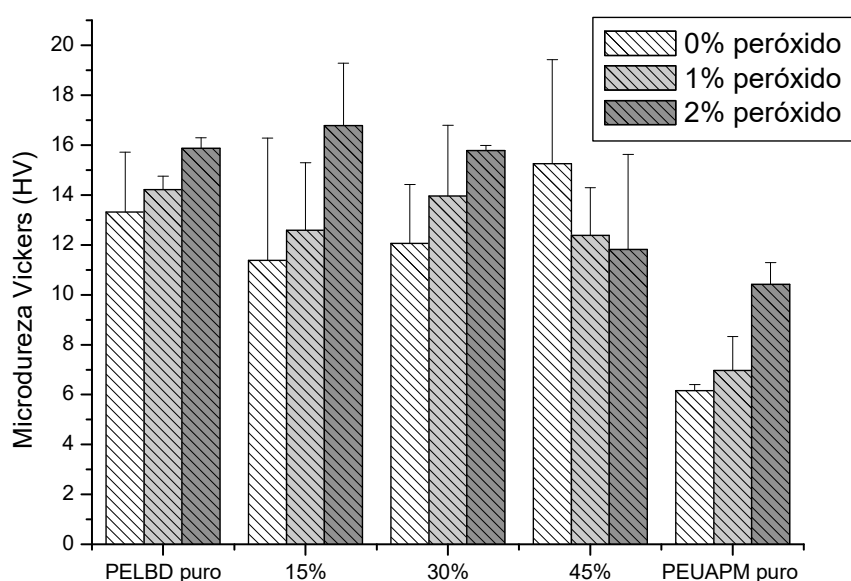


Figura 67 – Variação de microdureza Vickers com a blenda PELBD/PEUAPM com 0%, 1% e 2% de peróxido.

A morfologia da superfície de desgaste para as blendas demonstraram uma característica típica de mecanismo de desgaste por adesão, onde um pequeno pedaço de material é removido de uma superfície e fica ligado à superfície adjacente (Nevelos, 2004) (Burger, de Vaal and Meyer, 2007) (Figura 68). Wang et al., 1998 relatam que o PEUAPM pode apresentar quatro tipos de características de superfície oriundas de teste de desgastes: variedades regulares e irregulares de ondulações e protuberâncias na superfície, fibrilas orientadas e não orientadas com pontas soltas, fibrilas orientadas sem pontas soltas, e riscos multidirecionais com fibrilas soltas que às vezes são visíveis.

Para as blendas analisadas podemos observar todas as características mencionadas, porém com o aumento do PEUAPM na blenda (55/45) identifica-se a diminuição do aspecto fibroso, o que pode caracterizar o aumento da resistência ao desgaste (Topolovec, Cör and Milošev, 2014). A Figura 68 apresenta a morfologia da superfície de desgaste para os polietilenos (PELBD e PEUAPM) puros.

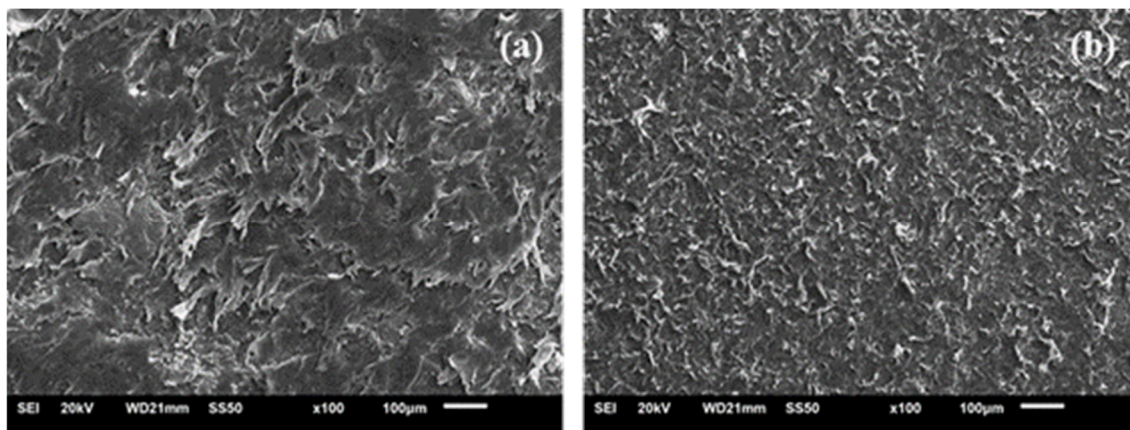


Figura 68 - Micrografia da superfície de desgaste para (a) PELBD puro e (b) PEUAPM puro.

As Figura 69, Figura 70 e Figura 71 apresentam as micrografias das blendas 85/15, 70/30 e 55/45 com 0%, 1% e 2% de peróxido respectivamente. Observa-se a predominância da ocorrência do mecanismo de desgaste por abrasão para as blendas. O mecanismo de desgaste por abrasão ocorre com a remoção de material de uma superfície pela outra, onde é destacado o material com menor dureza (Nevelos, 2004).

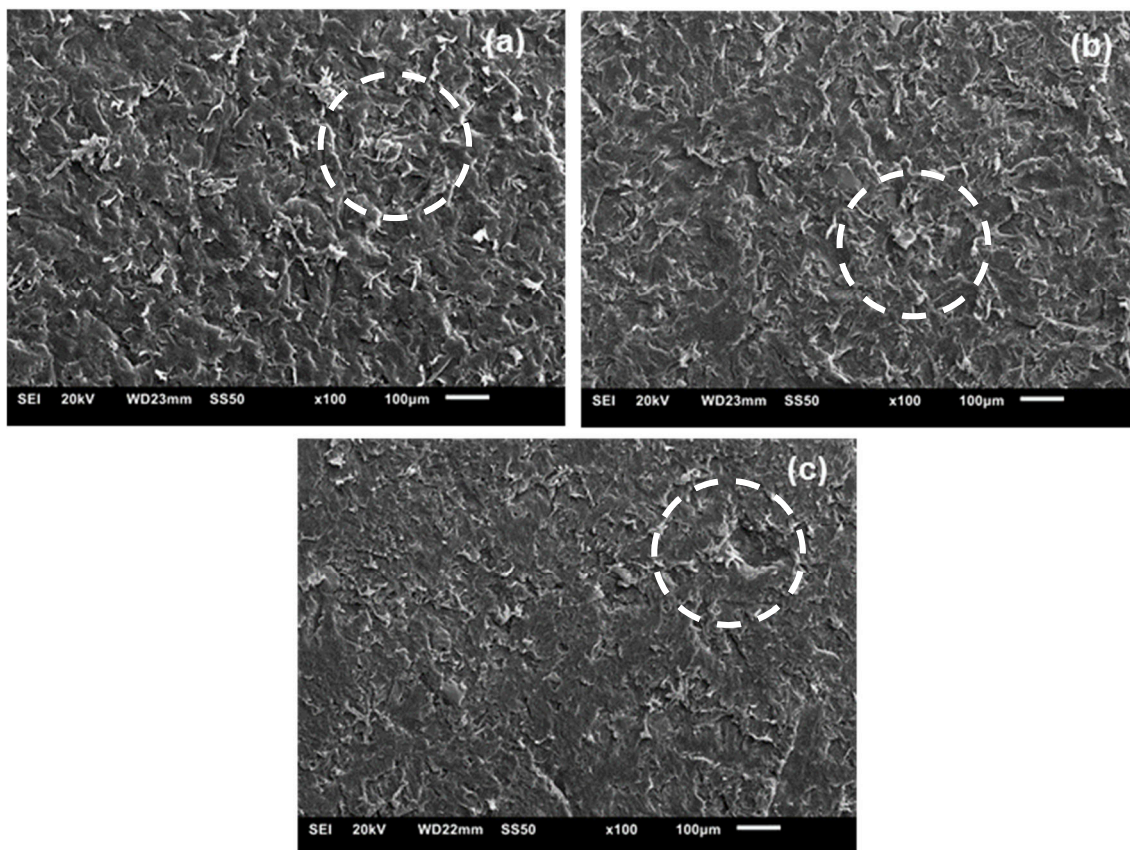


Figura 69 - Micrografia da superfície de desgaste para as blendas 85/15, 70/30 e 55/45 com 0% de peróxido.

Com adição do PEUAPM e do peróxido diminui a ocorrência do desgaste por abrasão devido às partículas destacada ser do PELBD e do peróxido agir como agente de contabilização entre as duas fases da blenda. Com a adição do peróxido ainda pode identificar a diminuição dos dois mecanismos (adesão e abrasão) e aspecto fibroso observado para a formação das blendas sem a adição do peróxido, também identificado com a Correlação Ratner-Lancaster (Figura 64). Wang et al., 1998 relata que os dois mecanismos de desgaste (adesão e abrasão) são provocado pela deficiência de crosslinking do PEUAPM e a ausência da reticulação resulta em maior mobilidade das cadeias moleculares do PEUAPM, verificando o alinhamento preferencial das cadeias (M C Sobieraj and Rimnac, 2009) (Pruitt, 2005).

Observa-se (Figura 70 e Figura 71) que ocorre uma diminuição da ocorrência de fibrilas com consequentemente uma diminuição do desgaste com a adição do peróxido. Entende-se que a redução de desgaste é baseada na diminuição na ductilidade causada

pela ligação cruzada de cadeias na fase amorfa (Oral et al., 2009)(Oral et al., 2006) (Hua et al., 2014).

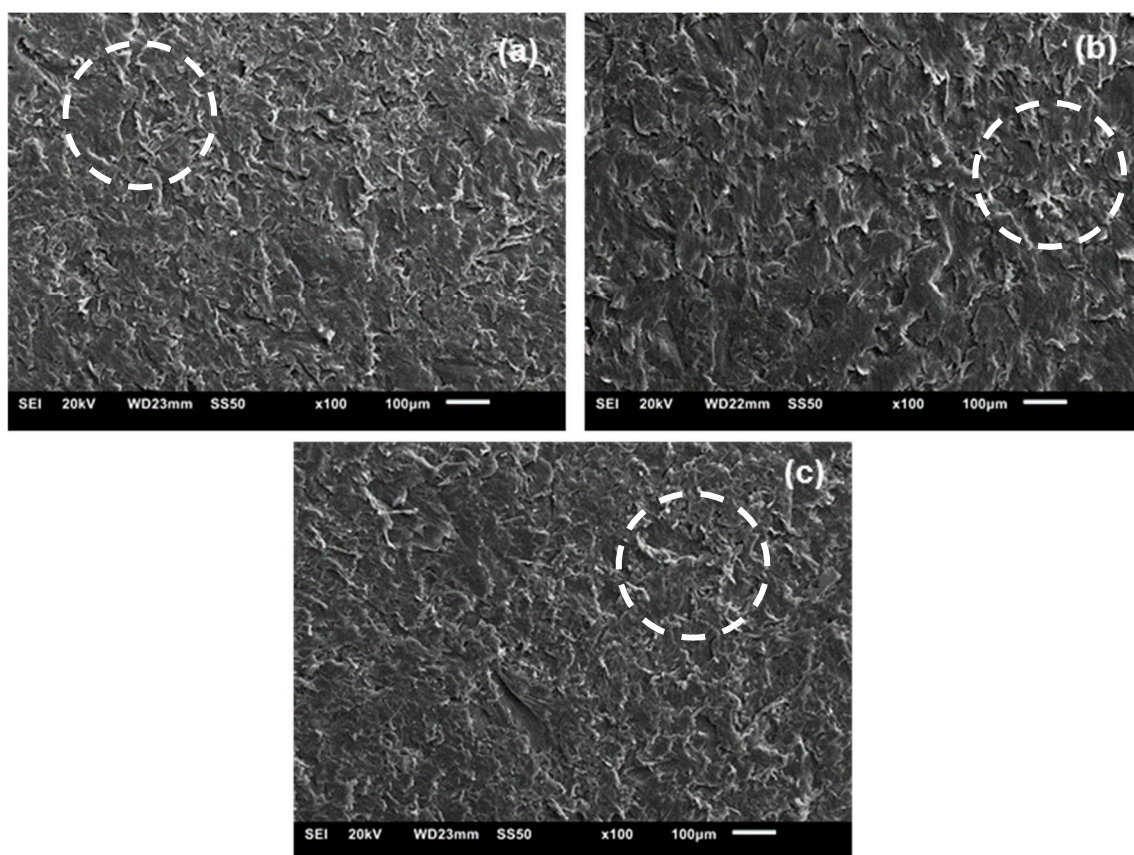


Figura 70 - Micrografia da superfície de desgaste para as blendas 85/15, 70/30 e 55/45 com 1% de peróxido.

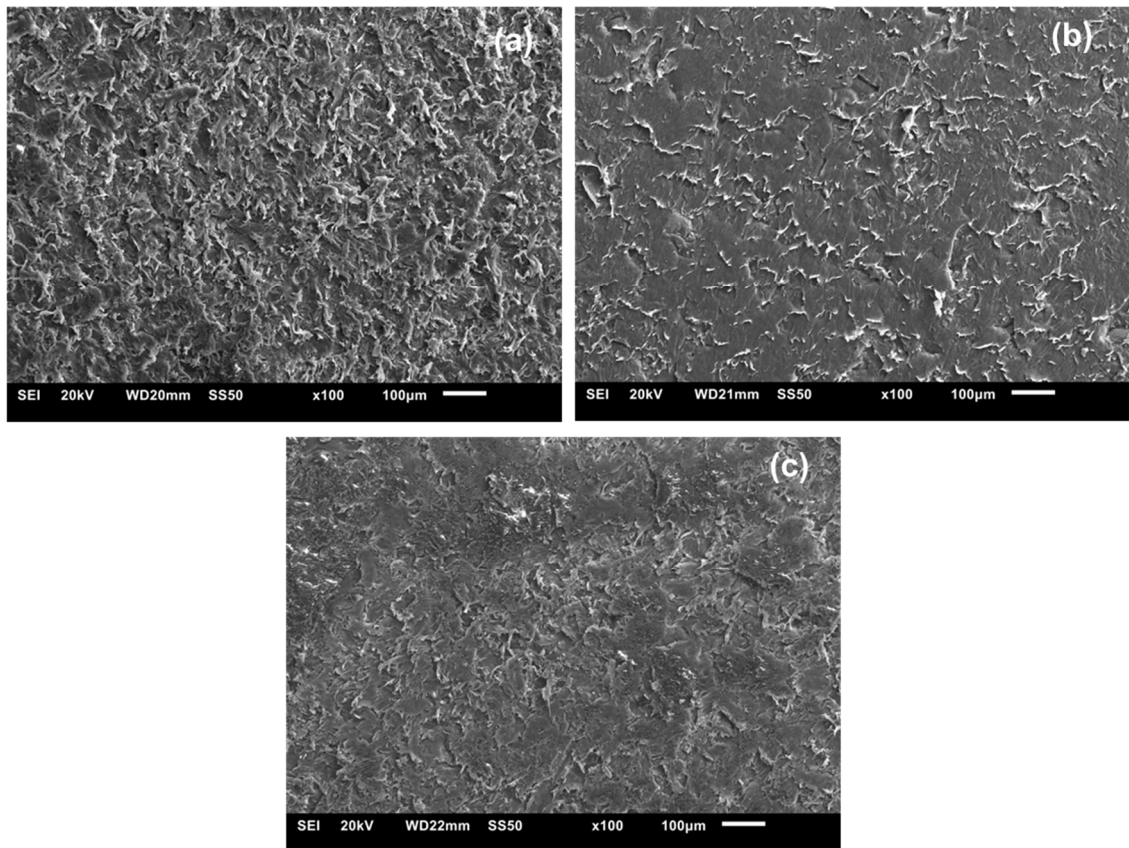


Figura 71 - Micrografia da superfície de desgaste para as blendas 85/15, 70/30 e 55/45 com 2% de peróxido.

7. CONCLUSÕES

As principais conclusões a partir deste trabalho são:

- ✓ A adição de peróxido no PELBD e no PEUAPM promove a formação de uma rede reticulada que provoca dificuldade na reorganização das cadeias durante o processo de cristalização, resultando na formação de cristais imperfeitos e, conseqüentemente, na diminuição das temperaturas de fusão, cristalização e na entalpia de fusão cristalina;
- ✓ A morfologia do PELBD e PEUAPM com peróxido apresentou características predominantes de material dúctil, com a ocorrência de crazing com o aumento do teor de peróxido. Esse fenômeno pode caracterizar a mudança de comportamento do material de dúctil para frágil;
- ✓ Para as blendas sem peróxido foi identificado que não ocorreu uma mistura com cocrystalização, e que esse aspecto pode ser proveniente do tipo de processo utilizado (estado sólido);
- ✓ As propriedades mecânicas da blenda sem peróxido estão em concordância com as características térmicas e a morfologia identificada. Onde a tensão na ruptura, alongamento e módulo de elasticidade diminuíram com o aumento do PEUAPM, em decorrência da diminuição do grau de cristalinidade;
- ✓ A morfologia das blendas apresentaram o aspecto de ruptura por fissuramento. Foi identificado a separação das duas fases, onde o PEUAPM se apresenta de forma densa e uma boa interface sem fissuras e eficiente adesão;
- ✓ Para a blenda com peróxido foi identificado a ocorrência de um pico de fusão e dois picos de cristalização, podendo caracterizar uma baixa entre os componentes mistura provocada pelo peróxido mantendo a formação de cristais separados;
- ✓ As blendas com peróxido apresentam comportamento diferente da curva tensão deformação, em que a adição do peróxido provocou uma diminuição na de resistência a tração e deformação na ruptura, onde o *strain softening* também diminuiu;

- ✓ O aspecto fibroso foi identificado na morfologia das blendas com peróxido, porém com o aumento do teor de peróxido a blenda passa a ter características de material frágil. A blenda com menor teor de peróxido é possível identificar a separação de fases, com o aumento desse agente não se distingue as duas fases, podendo caracterizar que o peróxido auxiliou na interação das fases;
- ✓ Para a análise de desgaste foi identificado que com o aumento do PEUAPM na blenda ocorre uma diminuição na perda volumétrica, o que caracteriza uma maior resistência ao desgaste, porém com a dição do peróxido na blenda ocorre um aumento na perda volumétrica. Já em comparação ao PEUAPM as blendas com peróxido apresentaram resistência ao desgaste equivalente;
- ✓ A morfologia da superfície de desgaste para as blendas demonstraram uma característica típica de mecanismo de desgaste por adesão, onde um pequeno pedaço de material é removido de uma superfície e fica ligado a superfície adjacente, estando de acordo com a resistência ao desgaste encontrada.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar o comportamento da blenda PELBD/PEUAPM com peróxido no estado fundido;
- ✓ Estudar a mecânica da fratura para a blenda PELBD/PEUAPM modificada com peróxido;
- ✓ Realizar o estudo reológico da blenda PELBD/PEUAPM modificada com peróxido;
- ✓ Estudar a cocrystalização da blenda por outros métodos de análise;
- ✓ Estudar a cinética de cristalização das blendas com peróxido e uso de microscopia ótica de luz polarizada com estágio a quente;
- ✓ Estudar a cristalização das blendas em diferentes temperaturas de resfriamento.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akay, Mustafa. 2012. *Introduction to Polymer Science and Technology*.
- Alpire-Chavez, Manoel, Joyce B. Azevedo, Romulo F. Freitas, and Marcelo S. Rabello. 2014. "Heterogeneities and Physical Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Foams Containing Calcium Carbonates." *Journal of Cellular Plastics* 50(2):163–77. Retrieved (<http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0021955X13506024>).
- Amoedo, J. and D. Lee. 1992. "Modeling the Uniaxial Rate and Temperature Dependent Behavior of Amorphous and Semicrystalline Polymers." *Polymer Engineering and Science* 32(16):1055–65. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760321603>).
- Anderson, T. L. 2005. *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, Third Edition*. Taylor & Francis. Retrieved (http://books.google.com.br/books?id=K_0hiig1co4C).
- Ansari, Farzana, Bernd Gludovatz, Adam Kozak, Robert O. Ritchie, and Lisa A. Pruitt. 2016. "Notch Fatigue of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Used in Total Joint Replacements." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 60:267–79. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.02.014>).
- Ayoub, G. et al. 2011. "Effects of Crystal Content on the Mechanical Behaviour of Polyethylene under Finite Strains: Experiments and Constitutive Modelling." *International Journal of Plasticity* 27(4):492–511. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2010.07.005>).
- Azim, Nur Husna, Atiqah Subki, and Zetty Norhana Balia Yusof. 2018. "Abiotic Stresses Induce Total Phenolic, Total Flavonoid and Antioxidant Properties in Malaysian Indigenous Microalgae and Cyanobacterium" edited by Intergovernmental Panel on Climate Change. *Malaysian Journal of Microbiology* 14(1):25–33. Retrieved (https://www.cambridge.org/core/product/identifier/CBO9781107415324A009/type/book_part).
- Baena, Juan-carlos and Zhongxiao Peng. 2017. "Mechanical and Tribological Performance of UHMWPE in Fl Uenced by Temperature Change." *Polymer Testing* 62:102–9. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.06.017>).
- Barkoula, N. M. and J. Karger-Kocsis. 2002. "Processes and Influencing Parameters of the Solid Particle Erosion of Polymers and Their Composites." *Journal of Materials Science* 37(18):3807–20.
- Behavior, Wear. 2017. "Ultra-High Molecular Weight Polyethylene : Influence of the Chemical , Physical and Mechanical Properties." *Materials* 10.

- Boscoletto, A. Boscol., R. Franco, M. Scapin, and M. Tavan. 1997a. "An Investigation on Rheological and Impact Behaviour of High Density and Ultra High Molecular Weight Polyethylene Mixtures." *European Polymer Journal* 33(1):97–105. Retrieved (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWW-3WNNHMS-10/2/55435a5d92e4227af28e9ec6fc5193>).
- Boscoletto, A. Boscol., R. Franco, M. Scapin, and M. Tavan. 1997b. "An Investigation on Rheological and Impact Behaviour of High Density and Ultra High Molecular Weight Polyethylene Mixtures." *European Polymer Journal* 33(1):97–105. Retrieved (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TWW-3WNNHMS-10/2/55435a5d92e4227af28e9ec6fc5193>).
- Boudenne, Abderrahim, Laurent Ibos, Yves Candau, and Sabu Thomas. 2011. *Handbook of Multiphase Polymer Systems*.
- Briscoe, B. 1981. "Wear of Polymers: An Essay on Fundamental Aspects." *Tribology International* 14(4):231–43.
- Brough, I., R. N. Haward, G. Healey, and A. Wood. 2004. "Scanning Electron Micrographs of High Density Polyethylene Fracture Surfaces." *Polymer* 45(10):3115–23.
- Brown, R. P. 1988. "Plastics Materials." *Polymer Testing* 8(5):370.
- Budinski, Kenneth G. 1997. "Resistance to Particle Abrasion of Selected Plastics." *Wear* 203-204:302–9.
- Burger, N. D. L., P. L. de Vaal, and J. P. Meyer. 2007. "Failure Analysis on Retrieved Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Acetabular Cups." *Engineering Failure Analysis* 14(7):1329–45.
- Cayer-Barrioz, J. et al. 2006. "On the Correlation Abrasive Wear Resistance - Molecular Weight: A Quantitative Wear Law for Polymeric Fibres." *Wear* 261(3-4):460–66.
- Celina, M. and G. A. George. 1995. "Characterisation and Degradation Studies of Peroxide and Silane Crosslinked Polyethylene." *Polymer Degradation and Stability* 48(2):297–312.
- Cenna, A. A., S. Allen, N. W. Page, and P. Dastoor. 2003. "Modelling the Three-Body Abrasive Wear of UHMWPE Particle Reinforced Composites." *Wear* 254(5-6):581–88.
- Chakrabarty, Gautam, Mayank Vashishtha, and Daniel Leeder. 2015. "Polyethylene in Knee Arthroplasty: A Review." *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma* 6(2):108–12. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0976566215000983>).
- Chen, Yang, Xin Nie, Huawei Zou, Mei Liang, and Pengbo Liu. 2013. "Structure and Tensile Properties Change of LDPE/UHMWPE Blends via Solid State Shear

- Milling.” *Journal of Applied Polymer Science* 130(4):2487–93. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/app.39397>).
- Chen, Yang, Huawei Zou, Ya Cao, and Mei Liang. 2014a. “Melt Miscibility of HDPE/UHMWPE, LDPE/UHMWPE, and LLDPE/UHMWPE Blends Detected by Dynamic Rheometer.” *Polymer Science Series A* 56(5):630–39. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1134/S0965545X14050046>).
- Chen, Yang, Huawei Zou, Ya Cao, and Mei Liang. 2014b. “Melt Miscibility of HDPE/UHMWPE, LDPE/UHMWPE, and LLDPE/UHMWPE Blends Detected by Dynamic Rheometer.” *Polymer Science Series A* 56(5):630–39. Retrieved (<http://link.springer.com/10.1134/S0965545X14050046>).
- Chen, Yang, Huawei Zou, Mei Liang, and Pengbo Liu. 2013. “Rheological, Thermal, and Morphological Properties of Low-Density Polyethylene/ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene and Linear Low-Density Polyethylene/ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Blends.” *Journal of Applied Polymer Science* 129(3):945–53.
- Cisneros-López, Erick O. et al. 2017. “Effect of Fiber Content and Surface Treatment on the Mechanical Properties of Natural Fiber Composites Produced by Rotomolding.” *Composite Interfaces* 24(1):35–53.
- Cohen, Yachin, Dmitry M. Rein, and Lev Vaykhansky. 1997. “A Novel Composite Based on Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene.” *Composites Science and Technology* 57(8):1149–54.
- Coutinho, Fernanda M. B., Ivana L. Mello, and Luiz C. De Santa Maria. 2003. “Polietileno: Principais Tipos, Propriedades E Aplicações.” *Polímeros* 13(1):1–13.
- Day, Judd S. et al. 2012. “Polyethylene Wear in Retrieved Reverse Total Shoulder Components.” *Journal of Shoulder and Elbow Surgery* 21(5):667–74. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jse.2011.03.012>).
- Devaux, E. and C. Cazé. 1999. “Composites of UHMW Polyethylene Fibres in a LD Polyethylene Matrix. I. Processing Conditions.” *Composites Science and Technology* 59(3):459–66.
- Dion, Neil T., Charles Bragdon, Orhun Muratoglu, and Andrew a. Freiberg. 2015. “Durability of Highly Cross-Linked Polyethylene in Total Hip and Total Knee Arthroplasty.” *Orthopedic Clinics of North America* 46(3):321–27. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030589815000280>).
- Diop, Mirian F., Wesley R. Burghardt, and John M. Torkelson. 2014. “Well-Mixed Blends of HDPE and Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene with Major Improvements in Impact Strength Achieved via Solid-State Shear Pulverization.” *Polymer* 55(19):4948–58. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2014.07.050>).
- Ebewele, Robert O. 2000. “Condensation (Step-Reaction) Polymerization.” Pp. 161–80 in *Polymer Science and Technology*. Retrieved

(<http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420057805.fmatt> \n <http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/9781420057805>).

- Fatima, By, Ezzahra Hanana, and Denis Rodrigue. 2015. "Rotational Molding of Polymer Composites Reinforced with Natural Fibers." *Plastics Engineering* 71(August):28–31. Retrieved (<http://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/julyaugust2015/plasticsprocessingequipment.html>).
- Ferreto, H. F. R., A. C. F. Oliveira, L. F. C. P. Lima, D. F. Parra, and A. B. Lugão. 2012. "Thermal, Tensile and Rheological Properties of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Irradiated by Gamma-Ray in Different Atmospheres." *Radiation Physics and Chemistry* 81(8):958–61. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969806X12000692>).
- Flores, A., F. .. Baltá Calleja, G. .. Attenburrow, and D. .. Bassett. 2000. "Microhardness Studies of Chain-Extended PE: III. Correlation with Yield Stress and Elastic Modulus." *Polymer* 41(14):5431–35. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386199007557>).
- Fu, Jun, Bassem W. Ghali, Andrew J. Lozynsky, Ebru Oral, and Orhun K. Muratoglu. 2010. "Ultra High Molecular Weight Polyethylene with Improved Plasticity and Toughness by High Temperature Melting." *Polymer* 51(12):2721–31. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.04.003>).
- Gai, Jing Gang and Yuan Zuo. 2012. "Metastable Region of Phase Diagram: Optimum Parameter Range for Processing Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Blends." *Journal of Molecular Modeling* 18(6):2501–12.
- Galante, Maria J., Leo Mandelkern, and Rufina G. Alamo. 1998. "The Crystallization of Blends of Different Types of Polyethylene: The Role of Crystallization Conditions." *Polymer* 39(21):5105–19.
- GALDINO, GÉRON VARGAS. 2014. "Avaliação Do Efeito Do Reprocessamento Do Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Sobre Suas Propriedades Mecânicas, Térmicas E Morfológicas" edited by Dordrecht. *Dissertação de Mestrado. PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS*. Retrieved (<http://repositorio.pucrs.br/dspace/bitstream/10923/6660/1/000458759-Texto+Completo-0.pdf>).
- Galeski, Andrzej. 2003. "Strength and Toughness of Crystalline Polymer Systems." *Progress in Polymer Science* 28(12):1643–99. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670003000935>).
- Gao, Jungang, Dong Wang, Maoshang Yu, and Zihua Yao. 2004. "Nonisothermal Crystallization, Melting Behavior, and Morphology of Polypropylene/metallocene-Catalyzed Polyethylene Blends." *Journal of Applied Polymer Science* 93(3):1203–10.

- Gao, P. and M. R. Mackley. 1994. "The Structure and Rheology of Molten Ultra-High-Molecular-Mass Polyethylene." *Polymer* 35(24):5210–16. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0032386194904715>).
- Gencur, S. J., C. M. Rimnac, and S. M. Kurtz. 2003. "Failure Micromechanisms during Uniaxial Tensile Fracture of Conventional and Highly Crosslinked Ultra-High Molecular Weight Polyethylenes Used in Total Joint Replacements." *Biomaterials* 24(22):3947–54.
- Girish Chandran, V. and Sachin D. Waigaonkar. 2017. "Mechanical Properties and Creep Behavior of Rotationally Moldable Linear Low Density Polyethylene-Fumed Silica Nanocomposites." *Polymer Composites* 38(3):421–30.
- Golchin, Arash, Alexis Villain, and Nazanin Emami. 2017. "Tribology International Tribological Behaviour of Nanodiamond Reinforced UHMWPE in Water-Lubricated Contacts." *Tribology International* 110(October 2016):195–200. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.016>).
- González, Jeanette et al. 2017a. "Rheological and Mechanical Properties of Blends of LDPE with High Contents of UHMWPE Wastes." *Journal of Applied Polymer Science* 134(26):1–13. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/app.44996>).
- González, Jeanette et al. 2017b. "Rheological and Mechanical Properties of Blends of LDPE with High Contents of UHMWPE Wastes." *Journal of Applied Polymer Science* 134(26):1–13.
- Greco, A., G. Romano, and A. Maffezzoli. 2014. "Composites : Part B Selective Reinforcement of LLDPE Components Produced by Rotational Molding with Thermoplastic Matrix Pultruded Profiles." *Composites Part B* 56:157–62. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.08.047>).
- Gul, Rizwan M. 2008. "The Effects of Peroxide Content on the Wear Behavior, Microstructure and Mechanical Properties of Peroxide Crosslinked Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Used in Total Hip Replacement." *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 19(6):2427–35.
- Guo, Chuigen, Lin Zhou, and Jianxiong Lv. 2013. "Effects of Expandable Graphite and Modified Ammonium Polyphosphate on the Flame-Retardant and Mechanical Properties of Wood Flour-Polypropylene Composites." *Polymers and Polymer Composites* 21(7):449–56.
- Hendra, P. J., A. J. Peacock, and H. A. Willis. 1987. "The Morphology of Linear Polyethylenes Crosslinked in Their Melts. The Structure of Melt Crystallized Polymers in General." *Polymer* 28(5):705–9.
- Heng, Z., Y. Chen, H. Zou, and M. Liang. 2015. "Investigations of Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE/UHMWPE and LDPE/EVA Blends." *Plastics, Rubber and Composites* 44(6):218–25. Retrieved (<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/1743289815Y.0000000017>).

- Hill, M. J., P. J. Barham, a. Keller, and C. C. a. Rosney. 1991. "Phase Segregation in Melts of Blends of Linear and Branched Polyethylene." *Polymer* 32(8):1384–93.
- Hillmans, S. and R. N. Haward. 2001. "Adiabatic Failure in Polyethylene." *Polymer* 42(22):9301–12.
- Holmberg, Kenneth, Helena Ronkainen, Anssi Laukkanen, and Kim Wallin. 2007. "Friction and Wear of Coated Surfaces - Scales, Modelling and Simulation of Tribomechanisms." *Surface and Coatings Technology* 202(4-7):1034–49.
- Hua, Xijin et al. 2014. "Contact Mechanics of Modular Metal-on-Polyethylene Total Hip Replacement under Adverse Edge Loading Conditions." *Journal of Biomechanics* 47(13):3303–9. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiomech.2014.08.015>).
- Huang, Yan Ling and Norman Brown. 1992. "Slow Crack Growth in Blends of HDPE and UHMWPE." *Polymer* 33(14):2989–97.
- Huang, Yan-fei et al. 2017. "Melt Processing and Structural Manipulation of Highly Linear Disentangled Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene." *Chemical Engineering Journal* 315:132–41. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.133>).
- Hutchings, I. M. 1992. "Chapter 13_ Friction and Wear Measurement Techniques.pdf." 273.
- Inspection, Chemicals. 1997. "VULCANIZATION AND CROSSLINKING." 22(96):475–521.
- Jaggi, Harjeet S., Bhabani K. Satapathy, and Alok R. Ray. 2014. "Viscoelastic Properties Correlations to Morphological and Mechanical Response of HDPE/UHMWPE Blends." *Journal of Polymer Research* 21(8).
- Jiang, Wen-Rou et al. 2014. "Morphology, Interfacial and Mechanical Properties of Polylactide/poly(ethylene Terephthalate Glycol) Blends Compatibilized by Polylactide-G-Maleic Anhydride." *Materials & Design* 59:524–31. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306914002027>).
- Kalácska, G. 2013. "An Engineering Approach to Dry Friction Behaviour of Numerous Engineering Plastics with Respect to the Mechanical Properties." *Express Polymer Letters* 7(2):199–210.
- Kampouris, E. M. and A. G. Andreopoulos. 1989. "Gel Content Determination in Cross-Linked Polyethylene." *Biomaterials* 10(3):206–8. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0142961289900264>).
- Kanaga Karuppiyah, K. S. S., Angela L. Bruck, et al. 2008. "Friction and Wear Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene as a Function of Polymer Crystallinity." *Acta Biomaterialia* 4(5):1401–10. Retrieved (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706108000597>).

- Kanaga Karuppiyah, K. S. S., Angela L. Bruck, et al. 2008. "Friction and Wear Behavior of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene as a Function of Polymer Crystallinity." *Acta Biomaterialia* 4(5):1401–10. Retrieved (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706108000597>).
- Karger-Kocsis, József. 2008. *Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis*. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
- Kim, K. J., Y. S. Ok, and B. K. Kim. 1992. "Crosslinking of Polyethylene with Peroxide and Multifunctional Monomers during Extrusion." *European Polymer Journal* 28(12):1487–91. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/001430579290140W>).
- Kinloch, A. J. and R. J. Young. 1984. *Chapter 4 Shear Yielding*. Springer-S. Elsevier Science Publishers LTD.
- Koning, Cor, Martin Van Duin, Christophe Pagnoulle, and Robert Jerome. 1998. "Strategies for Compatibilization of Polymer Blends." *Progress in Polymer Science (Oxford)* 23(4):707–57.
- Kresge, E. N., D. J. Lohse, and S. Datta. 1992. "Polyolefin Blends." *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 53(1):173–89. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/masy.19920530117>).
- Krupa, I. and A. .. Luyt. 2001. "Thermal and Mechanical Properties of LLDPE Cross-Linked with Gamma Radiation." *Polymer Degradation and Stability* 71(3):361–66. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391000001865>).
- Krupa, I. and A. S. Luyt. 2001. "Mechanical Properties of Uncrosslinked and Crosslinked Linear Low-Density Polyethylene/wax Blends." *Journal of Applied Polymer Science* 81(4):973–80. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1519>).
- Kurtz, S. M. 2009. *UHMWPE Biomaterials Handbook - UHMWPE in Total Joint Replacement and Medical Devices*. 2nd Editio.
- Kurtz, Steven. 2004. *The UHMWPE Handbook. Principles and Clinical Applications in Total Joint Replacement*. Elsevier A.
- Kurtz, Steven M., Orhun K. Muratoglu, Mark Evans, and Avram A. Edidin. 1999. "Advances in the Processing, Sterilization, and Crosslinking of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene for Total Joint Arthroplasty." *Biomaterials* 20(18):1659–88.
- Kyu, Parimal Vadhar and Thein. 1987. "Effects of Mixing on Morphology, Rheology, and Mechanical Properties of Blends of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene With Linear Low-Density Polyethylene." *Polymer Engineering and Science* 27(3).

- Kyu, Thein and Parimal Vadhar. 1986a. "Cocrystallization and Miscibility Studies of Blends of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene with Conventional Polyethylenes" edited by V. P M and L. Yu. *Journal of Applied Polymer Science* 32(6):5575–84. Retrieved (<https://books.google.com/books?id=ubrHCgAAQBAJ&pgis=1>).
- Kyu, Thein and Parimal Vadhar. 1986b. "Cocrystallization and Miscibility Studies of Blends of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene with Conventional Polyethylenes." *Journal of Applied Polymer Science* 32(6):5575–84. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/app.1986.070320625>).
- Lancaster, J. K. 1968. "Relationships between the Wear of Polymers and Their Mechanical Properties." *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* 183:98–106. Retrieved (http://pcp.sagepub.com/lookup/doi/10.1243/PIME_CONF_1968_183_283_02).
- Likhitlert, Somthida, Chatchai Wongchaleo, and Apisit Kositchaiyong. 2014. "Thermal Characteristics and Temperature Profile Changes of Structurally Different Polyethylenes with Peroxide Modifications." *J Vinyl Addit. Technol* 129–33.
- Liu, Shan Qiu, Wei Guang Gong, and Bai Cun Zheng. 2014. "The Effect of Peroxide Cross-Linking on the Properties of Low-Density Polyethylene." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 53(1):67–77.
- Liu, T. M. and I. R. Harrison. 1994. "A DSC Method of Measuring Short-Chain Branching Distribution in Linear Low Density Polyethylene." *Thermochimica Acta* 233(1):167–71.
- Lo, Chieh Tsung, Soenke Seifert, Pappannan Thiyagarajan, and Balaji Narasimhan. 2004. "Phase Behavior of Semicrystalline Polymer Blends." *Polymer* 45(11):3671–79.
- Lucas, Alessandra De A., José D. Ambrósio, Harumi Otaguro, Lidiane C. Costa, and José A. M. Agnelli. 2011. "Abrasive Wear of HDPE / UHMWPE Blends." *Wear* 270(9-10):576–83. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.011>).
- Macuvele, Domingos Lusitâneo Pier et al. 2017. "Advances in Ultra High Molecular Weight Polyethylene/hydroxyapatite Composites for Biomedical Applications: A Brief Review." *Materials Science and Engineering: C* 76:1248–62. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493117305908>).
- Madani, Mohammad, Naser Sharifi-Sanjani, Ehsan Rezaei-Zare, and Reza Faridi-Majidi. 2007. "Preparation of Granular Crosslinkable Medium-Density Polyethylene." *Journal of Applied Polymer Science* 104(3):1873–79.
- McKellop, Harry, Fu-wen Shen, Bin Lu, Patricia Campbell, and Ronald Salovey. 1999. "Development of an Extremely Wear-Resistant Ultra High Molecular Weight Polyethylene for Total Hip Replacements." *Journal of Orthopaedic Research* 17(2):157–67. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/jor.1100170203>).

- Melk, Latifa and Nazanin Emami. 2018. "Mechanical and Thermal Performances of UHMWPE Blended Vitamin E Reinforced Carbon Nanoparticle Composites." *Composites Part B* 146(February):20–27. Retrieved (<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.03.034>).
- Melo, Renato P. De and Maria F. V Marques. 2009. "Comparação Entre PEX Sintetizados Por Reticulação Com Peróxido Partindo-Se de Diferentes Polietilenos." in *10º CBPol - Congresso Brasileiro de Polímeros*.
- Michler, Gorr H. 2016. *Atlas of Polymer Structures: Morphology, Deformation and Fracture Structures*. edited by C. Hamilton. Hanser Publications.
- Mijovic, Iovan. 1994. "An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, I. M. Ward and D. W. Hadley, John Wiley & Sons, Chichester, UK, Soft Cover £19.95." *Polymers for Advanced Technologies* 5(9):619–619. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/pat.1994.220050929>).
- Mo, Shan-jun, Jun Zhang, Dong Liang, and Hong-yin Chen. 2013. "Study on Pyrolysis Characteristics of Cross-Linked Polyethylene Material Cable." *Procedia Engineering* 52:588–92. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705813003093>).
- Mohammadian, Zahra, Mostafa Rezaei, and Taher Azdast. 2016. "Microstructure, Physical, and Mechanical Properties of LDPE/UHMWPE Blend Foams." *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 29(9):1229–60.
- Molinari, E. C. and M. D. Failla W. R. Tuckart. 2016. "The Effect of Crosslinks on the Sliding Wear of High-Density Polyethylene." *Tribology Letters* 64(2):1–12. Retrieved ("<http://dx.doi.org/10.1007/s11249-016-0763-y>").
- Munaro, Marilda. 2007. "Desenvolvimento de Blendas de Polietileno Com Desempenho Aperfeiçoado Para Utilização No Setor Elétrico." 80.
- Muratoglu, Orhun K. et al. 2002. "Gradient Crosslinking of UHMWPE Using Irradiation in Molten State for Total Joint Arthroplasty." *Biomaterials* 23(3):717–24.
- Muratoglu, Orhun K., Charles R. Bragdon, Daniel O. O'Connor, Murali Jasty, and William H. Harris. 2001. "A Novel Method of Cross-Linking Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene to Improve Wear, Reduce Oxidation, and Retain Mechanical Properties: Recipient of the 1999 HAP Paul Award." *Journal of Arthroplasty* 16(2):149–60.
- Myshkin, N. K., S. S. Pesetskii, and A. Ya Grigoriev. 2015. "Polymer Tribology: Current State and Applications." *Tribology in Industry* 37(3):284–90.
- Myshkin, N. K., M. I. Petrokovets, and A. V Kovalev. 2005. "Tribology of Polymers: Adhesion, Friction, Wear, and Mass-Transfer." *Tribology International* 38(11-12 SPEC. ISS.):910–21.

- Netter, Jonathan, Juan C. Hermida, Jerry D'Alessio, Mark Kester, and Darryl D. D'Lima. 2015. "Effect of Polyethylene Crosslinking and Bearing Design on Wear of Unicompartamental Arthroplasty." *The Journal of Arthroplasty*.
- Nevelos, J. 2004. "Surface Engineering of Prosthetic Knee Components." *Knee* 11(3):163–67.
- Ogila, K. O., M. Shao, W. Yang, and J. Tan. 2017. "Rotational Molding: A Review of the Models and Materials." *Express Polymer Letters* 11(10):778–98.
- Oral, Ebru et al. 2017. "Peroxide Cross-Linked UHMWPE Blended with Vitamin E." *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials* 105(6):1379–89.
- Oral, Ebru, Steven D. Christensen, Arnaz S. Malhi, Keith K. Wannomae, and Orhun K. Muratoglu. 2006. "Wear Resistance and Mechanical Properties of Highly Cross-Linked, Ultrahigh-Molecular Weight Polyethylene Doped With Vitamin E." *Journal of Arthroplasty* 21(4):580–91. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883540305004055>).
- Oral, Ebru, Christine A. Godleski, Andrew J. Lozynsky, Arnaz S. Malhi, and Orhun K. Muratoglu. 2009. "Biomaterials Improved Resistance to Wear and Fatigue Fracture in High Pressure Crystallized Vitamin E-Containing Ultra-High Molecular Weight Polyethylene." *Biomaterials* 30(10):1870–80. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.12.029>).
- Panin, S. V, L. A. Kornienko, V. O. Alexenko, D. G. Buslovich, and Yu V. Dontsov. 2017. "Extrudable Polymer-Polymer Composites Based on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene." Pp. 1–6 in *AIP Conference Proceedings*, vol. 1915.
- Pawlak, Andrzej. 2007. "Cavitation during Tensile Deformation of High-Density Polyethylene." *Polymer* 48(5):1397–1409.
- Peers, Sebastian et al. 2015. "Wear Rates of Highly Cross-Linked Polyethylene Humeral Liners Subjected to Alternating Cycles of Glenohumeral Flexion and Abduction." *Journal of Shoulder and Elbow Surgery* 24(1):143–49. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jse.2014.05.001>).
- Penyelidikan, N. O. V. O. T., F. A. K. Kej, Kimia Dan, K. E. J. Sumber, and U. T. M. Skudai. 2005. "Design and Process for Producing Silane-Crosslinked Polyolefin Compound PM DR Shahrir Hashim."
- Pruitt, Lisa A. 2005. "Deformation, Yielding, Fracture and Fatigue Behavior of Conventional and Highly Cross-Linked Ultra High Molecular Weight Polyethylene." *Biomaterials* 26(8):905–15.
- Quental, Antonio Carlos, Fabiana Pires De Carvalho, Eduardo Dos Santos Tada, and Maria Isabel Felisberti. 2010. "Blendas de PHB E Seus Copolímeros: Miscibilidade E Compatibilidade." *Quimica Nova* 33(2):438–46.

- Ram, Arie. 1997. "Polymer Engineering." 1–36.
- Ramkumar, P. L., Sachin D. Waigaonkar, and D. M. Kulkarni. 2016. "Effect of Oven Residence Time on Mechanical Properties in Rotomoulding of LLDPE." *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences* 41(5):571–82.
- Ramkumar, PL, DM Kulkarni, and VV Chaudhari. 2014. "Parametric and Mechanical Characterization of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) Using Rotational Moulding Technology." *Sadhana* 39(June):625–35. Retrieved (<http://www.ias.ac.in/sadhana/Pdf2014Jun/625.pdf>).
- Ramos, Valéria D., Helson M. d. Costa, Marisa C. G. Rocha, and Aílton de S. Gomes. 2006. "Study of Different Peroxide Types on the Modification of LLDPE. Part 1. Factorial Experimental Design and Thermal Properties." *Polymer Testing* 25(3):306–12.
- Ratner, S., A. Weinberg, and G. Marom. 2003. "Morphology and Mechanical Properties of Crosslinked PE/PE Composite Materials." *Polymer Composites* 24(3):422–27.
- Ries, Michael D. and Lisa Pruitt. 2005. "Effect of Cross-Linking on the Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene." Pp. 149–56 in *Clinical Orthopaedics and Related Research*.
- Rimnac, Clare M. and Steven M. Kurtz. 2005. "Ionizing Radiation and Orthopaedic Prostheses." Pp. 30–37 in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 236.
- Rodrigues, Luciano Brito. 2013. "Aplicações de Biomateriais Em Ortopedia." *Estudos Tecnológicos em Engenharia* 9(2). Retrieved (http://www.revistas.unisinos.br/index.php/estudos_tecnologicos/article/view/4154).
- Rozanski, Artur and Andrzej Galeski. 2013. "Plastic Yielding of Semicrystalline Polymers Affected by Amorphous Phase." *International Journal of Plasticity* 41:14–29. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijplas.2012.07.008>).
- Schwartsmann, Carlos Roberto, Leonardo Carbonera Boschini, Ramiro Zilles Gonçalves, Anthony Kerbes Yépez, and Leandro De Freitas Spinelli. 2012. "New Bearing Surfaces in Total Hip Replacement." *Revista Brasileira de Ortopedia* 47(2):154–59. Retrieved (http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0102-36162012000200002&lng=pt&nrm=iso&tlng=en).
- Shafiq, Muhammad. et al. 2013. "On the Structural and Physicochemical Properties of Gamma Irradiated UHMWPE / Silane Hybrid." *Materials Chemistry and Physics* 143(1):425–33.
- Shen, Hongwang et al. 2015. "Improving the Integration of HDPE / UHMWPE Blends by High Temperature Melting and Subsequent Shear." *Materials Letters* 138:247–50. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.013>).

- Shi, W., H. Dong, and T. Bell. 2000. "Tribological Behaviour and Microscopic Wear Mechanisms of UHMWPE Sliding against Thermal Oxidation-Treated Ti6Al4V." *Materials Science and Engineering A* 291(1-2):27–36.
- Shi-ru Hu, Thein Kyu and Richards S. Stein. 1987. "Characterization and Properties of Polyethylene blendsI. Linear Low-Density Polyethylene with High-Density Polyethylene." *Journal of Polymer Science* 25:71–87.
- Sobieraj, M. C. and C. M. Rimnac. 2009. "Review Article Ultra High Molecular Weight Polyethylene : Mechanics , Morphology , and Clinical Behavior." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2(5):433–43. Retrieved (<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmbbm.2008.12.006>).
- Sobieraj, M. C. and C. M. Rimnac. 2009. "Ultra High Molecular Weight Polyethylene: Mechanics, Morphology, and Clinical Behavior." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2(5):433–43.
- Sui, G., W. H. Zhong, X. Ren, X. Q. Wang, and X. P. Yang. 2009. "Structure, Mechanical Properties and Friction Behavior of UHMWPE/HDPE/carbon Nanofibers." *Materials Chemistry and Physics* 115(1):404–12. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0254058408010018>).
- Suzuki, Katia Cellise. 2009. "Investigação Do Uso de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Como Matriz Em Compósitos Reforçados Com Fibras de Vidro." 35.
- Taylor, Publisher, A. Flores, A. Poeppe, C. Riekel, and K. Schulte. 2001. "Journal of Macromolecular Science , Part B: Physics EVIDENCE OF A TRANSCRYSTALLINE INTERPHASE IN FIBER PE HOMOCOMPOSITES AS REVEALED BY MICRODIFFRACTION EXPERIMENTS USING SYNCHROTRON RADIATION." *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* 37–41.
- Tervoort, Theo A., Jeroen Visjager, and Paul Smith. 2002. "On Abrasive Wear of Polyethylene." *Macromolecules* 35(22):8467–71.
- Thomas, Sabu. 2018. "Front Matter." P. iii in *Crystallization in Multiphase Polymer Systems*. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012809453201001X>).
- Thomas, Sabu and P. M. Visakh. 2011. *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics*. edited by S. Thomas and P. M. Visakh. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/9781118229064>).
- Topolovec, Matevž, Andrej Cör, and Ingrid Milošev. 2014. "Metal-on-Metal vs. Metal-on-Polyethylene Total Hip Arthroplasty Tribological Evaluation of Retrieved Components and Periprosthetic Tissue." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 34:243–52.

- Tuckart, W., E. Molinari, D. Rossit, and M. Failla. 2014. "Friction and Wear Behavior of Irradiated Polyethylene Sliding against a Rough Steel Surface." *Tribology Letters* 55(1):165–76.
- Uthaman, Nalini, Abdul Majeed, and Pandurangan. 2006. "Impact Modification of Polyoxymethylene (POM)." *E-Polymers* 1–9.
- Wang, A., A. Essner, and V. K. Polineni. 1998. "Lubrication and Wear of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacements." *Tribology International* 31(1-3):17–33. Retrieved (<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301679X9800005X>)
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X9800005X>).
- Wang, Honglong et al. 2017. "More Wear-Resistant and Ductile UHMWPE Composite Prepared by the Addition of Radiation Crosslinked UHMWPE Powder." *Journal of Applied Polymer Science* 134(13):1–11.
- Wang, Zhengzhou, Yuan Hu, Zhou Gui, and Ruowen Zong. 2003. "Halogen-Free Flame Retardation and Silane Crosslinking of Polyethylenes." *Polymer Testing* 22(5):533–38.
- Włochowicz, Andrzej and Marek Eder. 1984. "Distribution of Lamella Thicknesses in Isothermally Crystallized Polypropylene and Polyethylene by Differential Scanning Calorimetry." *Polymer* 25(9):1268–70.
- Work, W. J., K. Horie, M. Hess, R. F. T. Stepto, and W. J. Work. 2007. "DEFINITIONS OF TERMS RELATED TO POLYMER BLENDS , COMPOSITES , AND MULTIPHASE POLYMERIC MATERIALS Definitions of Terms Related to Polymer Blends , Composites , and Multiphase Polymeric." *Pure Appl. Chem* 76(11):1985–2007.
- Wu, J. J., C. P. Buckley, and J. J. O'Connor. 2002. "Mechanical Integrity of Compression-Moulded Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Effects of Varying Process Conditions." *Biomaterials* 23(17):3773–83.
- Xue, Yang, Wei Wu, Olaf Jacobs, and Birgit Schädel. 2006. "Tribological Behaviour of UHMWPE/HDPE Blends Reinforced with Multi-Wall Carbon Nanotubes." *Polymer Testing* 25(2):221–29.
- Yang, Huaqin, Lei Hui, Jingjing Zhang, Peng Chen, and Wei Li. 2017. "Effect of Entangled State of Nascent UHMWPE on Structural and Mechanical Properties of HDPE/UHMWPE Blends." *Journal of Applied Polymer Science* 134(16):1–8.
- Zhang, Xiaohu, Hongmei Yang, Yihu Song, and Qiang Zheng. 2012a. "Assessment of Hindered Phenol Antioxidants on Processing Stability of Peroxide-Cure LDPE by Rheology and DSC Analysis." *Journal of Applied Polymer Science* 126(3):939–46. Retrieved (<http://doi.wiley.com/10.1002/app.36978>).
- Zhang, Xiaohu, Hongmei Yang, Yihu Song, and Qiang Zheng. 2012b. "Rheological Behaviors of Randomly Crosslinked Low Density Polyethylene and Its Gel

Network.” *Polymer* 53(14):3035–42. Retrieved
(<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.05.004>).

Zhou, Hongyi and G. L. Wilkes. 1997. “Comparison of Lamellar Thickness and Its Distribution Determined from D . S . c ., SAXS , TEM and A F M for High-Density Polyethylene Films Having a Stacked Lamellar Morphology.” 38(23):5735–47.

Zhu, Lin, Xinhua Xu, Ning Ye, Na Song, and Jing Sheng. 2010. “Influence of Composition and Phase Morphology on Rheological Properties of Polypropylene / Poly (Ethylene- Co -Octene) Blends.”

Zuo, Jiandong, Shumei Liu, and Jianqing Zhao. 2015. “Cocrystallization Behavior of HDPE/UHMWPE Blends Prepared by Two-Step Processing Way.” *Polymers and Polymer Composites* 23(1):59–64.

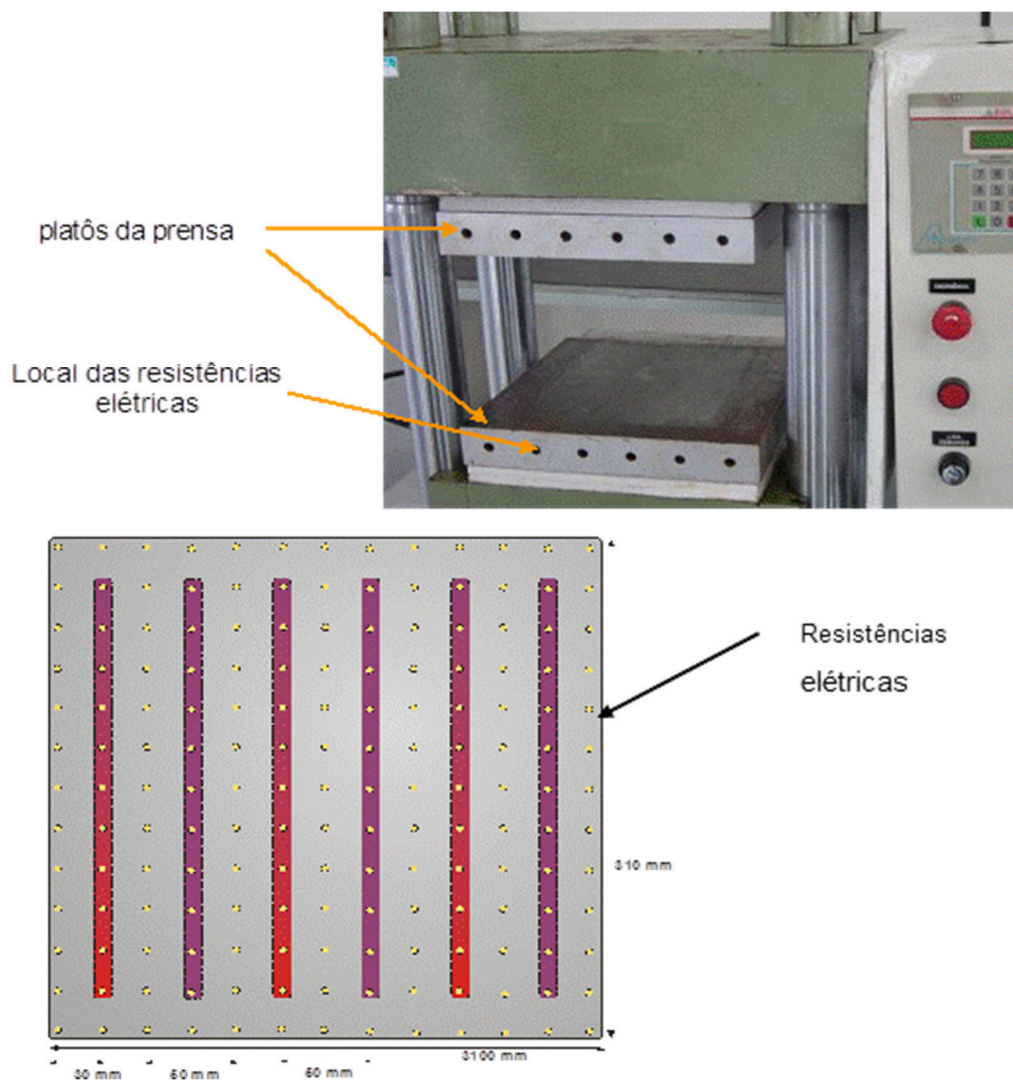
Zweifel, Hans, Ralph Maier, and Michael Schiller. 2009. *Plastics Additives Handbook*. Retrieved (<http://books.google.com/books?id=D0mWq591WnwC&pgis=1>).

10. ANEXOS

ANEXO I

Determinação dos parâmetros de reticulação

A. Prensa utilizada no processamento das amostras.



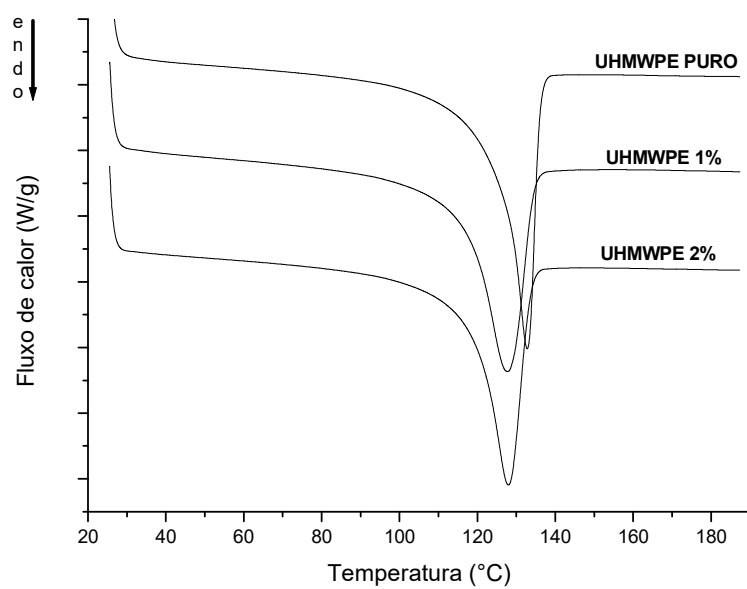
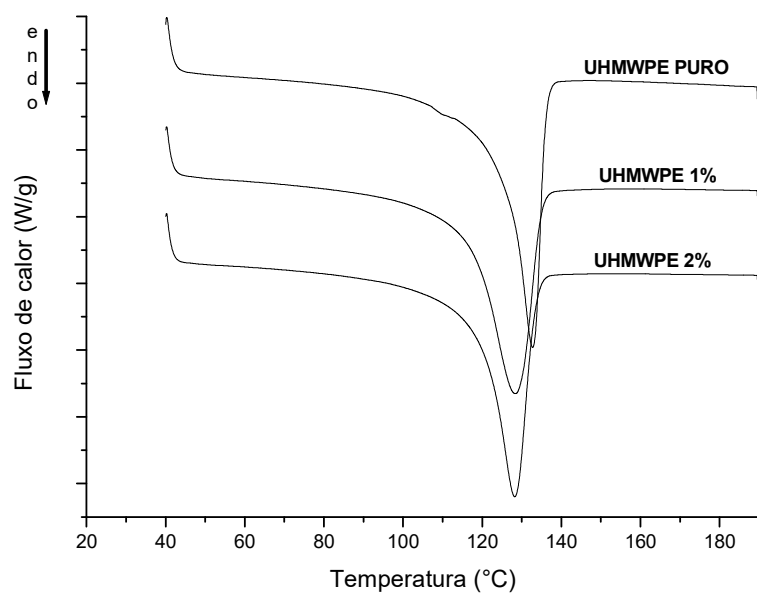
B. Temperaturas referente ao mapeamento da prensa

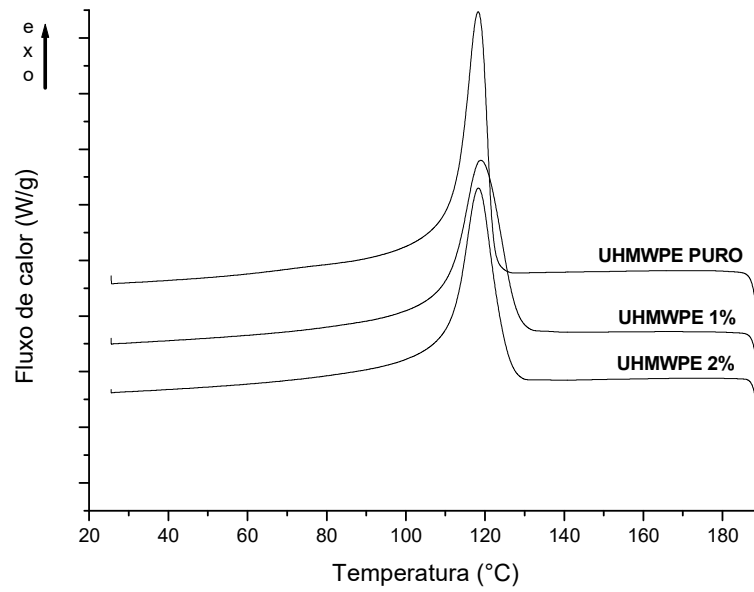
Platô inferior			Platô superior		
Ponto	Temp. [°C]	Emissividade	Ponto	Temp. [°C]	Emissividade
Sp1	151,9	0,95	Sp1	144,5	0,95
Sp2	145,7	0,95	Sp2	138,8	0,95
Sp3	145,2	0,95	Sp3	141,8	0,95
Sp4	146,8	0,95	Sp4	145,6	0,95
Sp5	147,3	0,95	Sp5	141,6	0,95
Sp6	131,1	0,95	Sp6	126,0	0,95
Sp7	142,0	0,95	Sp7	136,2	0,95
Sp8	129,1	0,95	Sp8	128,0	0,95
Sp9	138,1	0,95	Sp9	136,8	0,95
Sp10	127,1	0,95	Sp10	132,8	0,95
Sp11	142,7	0,95	Sp11	140,6	0,95
Sp12	138,4	0,95	Sp12	130,5	0,95
Sp13	141,0	0,95	Sp13	136,9	0,95
Sp14	142,1	0,95	Sp14	133,6	0,95
Sp15	144,5	0,95	Sp15	136,1	0,95
Sp16	147,5	0,95	Sp16	140,0	0,95
Sp17	144,2	0,95	Sp17	143,9	0,95

ANEXO II

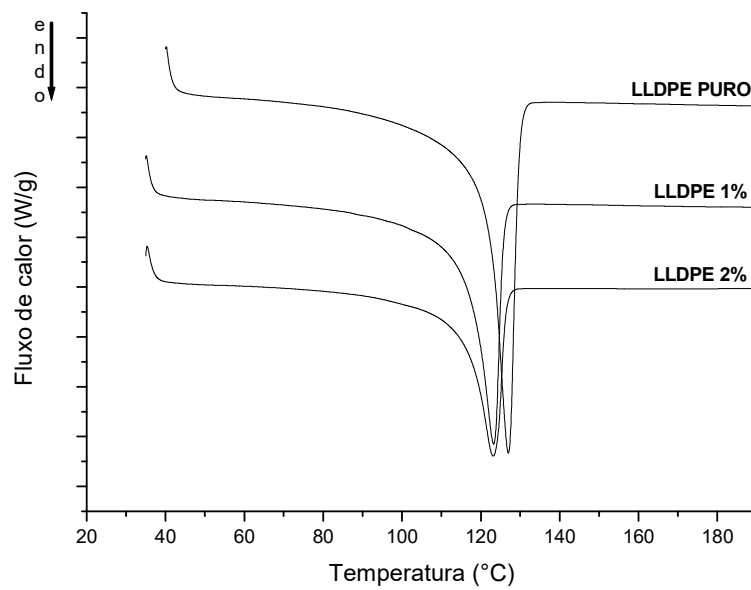
Termogramas completos para todas as misturas

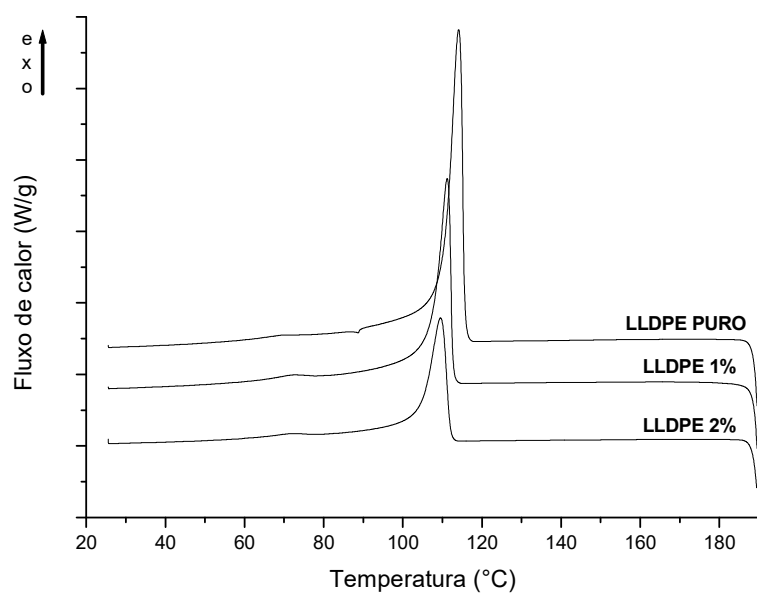
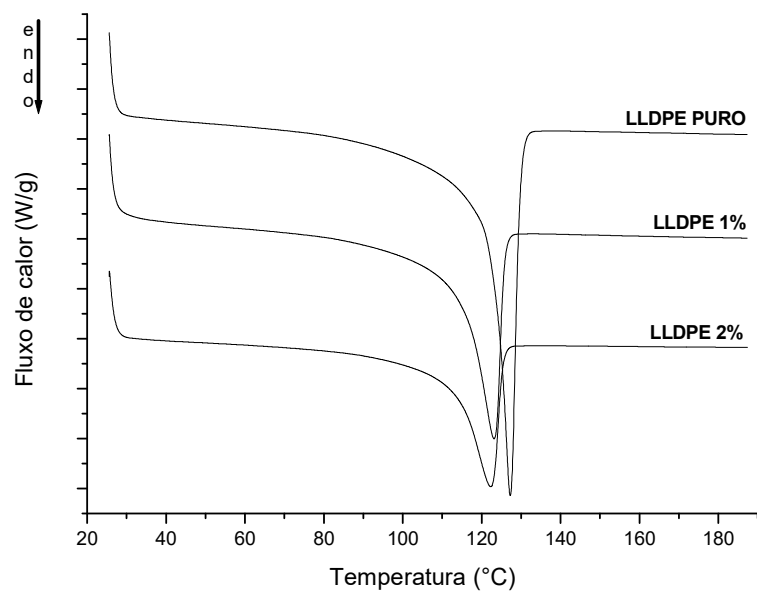
Termograma do primeiro e segundo aquecimento, e do resfriamento para PEUAPM com 1% e 2% respectivamente.



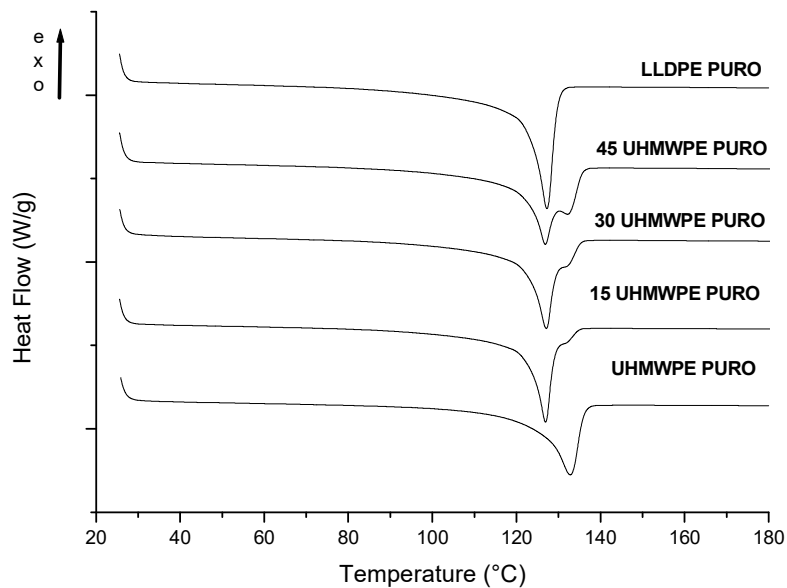
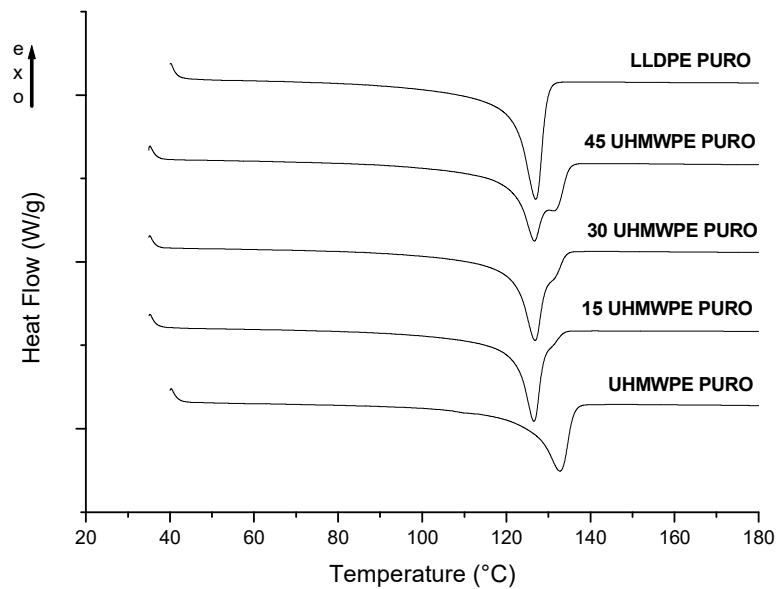


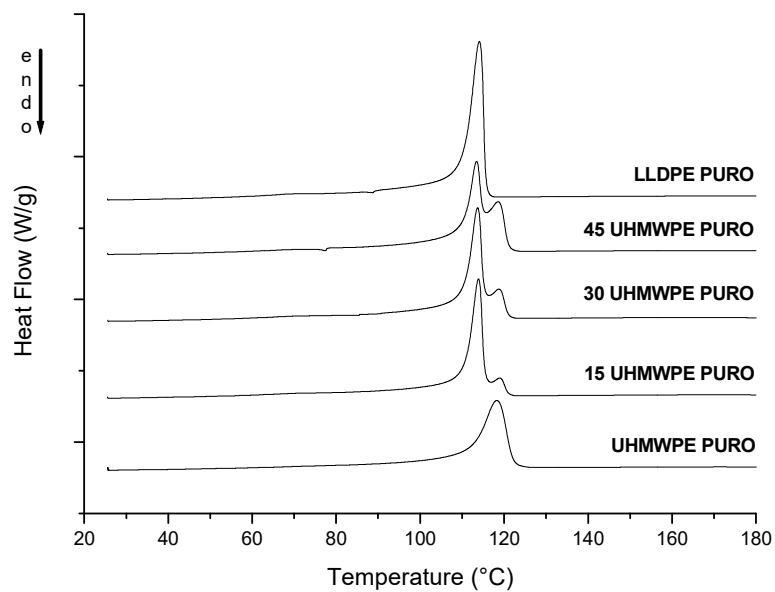
Termograma do primeiro e segundo aquecimento, e do resfriamento para PELBD com 1% e 2% respectivamente.



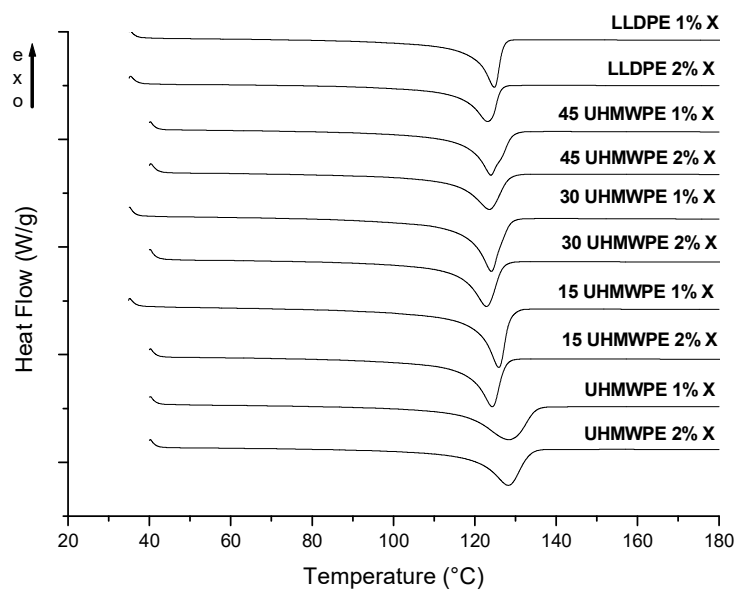


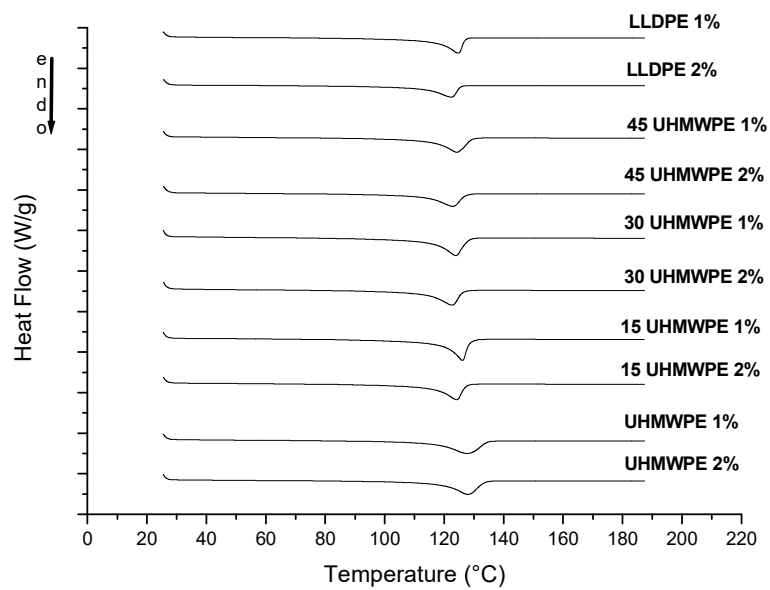
Termograma do primeiro e segundo aquecimento, e do resfriamento para a blenda PELBD/PEUAPM respectivamente.





Termograma do primeiro e segundo aquecimento para as blends PELBD - PEUAPM (15%, 30% e 45% respectivamente) com adição de 1% e 2% de peróxido.





Termograma de resfriamento para as blendas PELBD - PEUAPM (15%, 30% e 45% respectivamente) com adição de 1% e 2% de peróxido.

