

Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico

Ligia Marília Piai Almeida, Guilherme Cunha, Paulo Inone, Luiz Eduardo Linero, Marilda Munaro, Leni Akcelrud.

Resumo – As redes protegidas de distribuição têm mostrado ser uma solução tecnológica com custo menor que as redes isoladas e com desempenho melhor que as redes com cabos nus para centros urbanos arborizados. Apesar dos benefícios que esta tecnologia vem oferecendo foram observados quebras de espaçadores e isoladores. Estes equipamentos são confeccionados em polietileno de alta densidade (HDPE) que é um polímero largamente usado no setor elétrico em aplicações externas onde as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas combinadas a alta resistência ambiental são importantes. Entretanto, o tipo de polímero e as condições de processamento podem gerar tensões mecânicas residuais que somadas à exposição ambiental são responsáveis pela falha prematura das peças. Com o objetivo de desenvolver um material mais adequado para este setor, tentando combinar boa durabilidade com condições mais fáceis de processamento, foram preparadas blendas de HDPE com 3 tipos de polietileno linear de baixa (LLDPE) e polietileno de baixa densidade (LDPE) com variação sistemática da proporção dos componentes e foram estudadas através de técnicas analíticas suas propriedades e morfologias.

Palavras-chave – Espaçadores e isoladores, fissuração, polietileno, blendas.

I. INTRODUÇÃO

As redes aéreas protegidas de distribuição de energia elétrica têm sido utilizadas desde os anos 50 nos Estados Unidos com o objetivo de permitir uma convivência mais harmoniosa entre redes de distribuição de energia elétrica e o meio ambiente. No Brasil, as primeiras experiências com este tipo de rede foram feitas no início dos anos 90, nas

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do Setor de Energia Elétrica regulado pela ANEEL e consta dos Anais do V Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica (V CITENEL), realizado em Belém/PA, no período de 22 a 24 de junho de 2009.

Os autores gostariam de agradecer a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), Companhia Paranaense Energia Elétrica (COPEL), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

L. M. P. Almeida trabalha no Lactec (e-mail: ligia.almeida@lactec.org.br). L. E. Linero trabalha na Copel (e-mail: linero@copel.com). G. C. Silva trabalha no Lactec (cunha@lactec.org.br). P. Inone trabalha no Lactec (inone@lactec.org.br). M. Munaro trabalha no Lactec (e-mail: marilda@lactec.org.br). L.C. Akcelrud trabalha na UFPR (leni@leniak.net).

regiões sul e sudeste. Desde então se verificou uma crescente tendência para o uso de redes protegidas.

A compactação da rede permitida pelo uso de cabos cobertos, espaçadores e braços-suporte possibilita uma maior proximidade entre os cabos condutores, sem riscos de curto-circuito. Permite ainda, toques eventuais de galhos de árvores das proximidades, sem prejuízos para a rede. A rede protegida ocupa um espaço físico reduzido em comparação com a rede convencional e como consequência importante permite a diminuição do túnel de poda de árvores com mínimo prejuízo para a sua recuperação.

É importante mencionar que esta rede pode usar os mesmos acessórios e as mesmas técnicas construtivas, operacionais e de manutenção da rede aérea convencional, diminuindo o custo e o tempo de construção. Adicionalmente, a rede aérea compacta possibilita a utilização conjunta de sistemas de comunicação de dados e voz, TV a cabo e sistemas para automação de linhas e redes por meio de fibras óticas incorporadas no interior do cabo mensageiro^{[1]-[4]}.

Este tipo de sistema é indicado para instalações em zonas urbanas, instalações industriais (que apresentem índice de poluição médio a baixo) e zonas rurais, locais com praças e ruas arborizadas onde são constantes os desligamentos causados pelo contato entre a linha e objetos aterrados, e locais onde a carga do sistema justifique melhores índices de confiabilidade. Não se devem ser aplicados onde ocorra contato por grandes períodos com galhos e troncos de árvores, o que provoca abrasão da cobertura^[5], regiões litorâneas agressivas e industriais com elevados índices de poluição.

Basicamente, uma rede aérea protegida é composta por três condutores cobertos com camada de material polimérico (normalmente polietileno entrecruzado XLPE) apoiados em espaçadores e isoladores, confeccionados em polietileno de alta densidade (HDPE), sustentados por um cabo mensageiro de aço.

Apesar das vantagens do uso da rede protegida acima comentadas, alguns problemas foram observados ao longo dos anos com a sua utilização. O mais grave é a grande incidência de quebra dos espaçadores, laços de amarração e isoladores, como pode ser observado pela Figura 1.

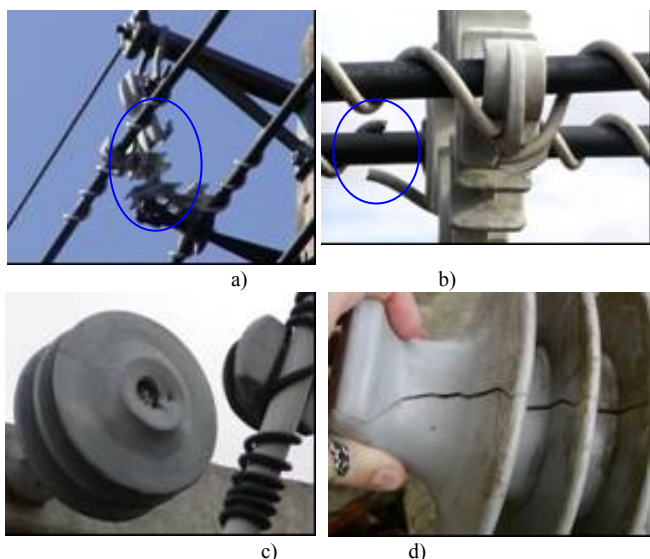


Figura 1. Imagens de materiais usados nas redes protegidas de distribuição de energia elétrica apresentando: a) espaçador quebrado; b) laços de amarração quebrados; c) isolador quebrado e d) isolador com rachadura.

Essas falhas são causadas devido aos equipamentos que ficam sujeitos a múltiplas solicitações como: esforço mecânico, umidade, temperatura, radiação solar e poluição. Estas solicitações favorecem a formação de fissuras [6],[7], inicialmente microscópicas, que podem se propagar até a ruptura das peças.

Fissuração por solicitação mecânica e ambiental (*environmental stress cracking* – ESC) é um processo lento de crescimento de fissuras que resulta da contínua aplicação de pequena carga, em temperatura próxima da ambiente, na presença de um agente ambiental agressivo. Este tipo de falha é caracterizado pela presença de fissuras macroscópicas e com uma estrutura fibrilar formada antes da fissura real [8],[9].

Este fenômeno é considerado responsável por 20 a 30% das falhas em plásticos de engenharia em serviço[10],[12], principalmente para polímeros amorfos em estado vítreo. No entanto, em muitas aplicações o polietileno é simultaneamente exposto a solicitações com tensões mecânicas (externa devido a aplicação de tensão em serviço e/ou interna por tensão residual de processo[13]), químicas (agentes de limpeza, lubrificantes, óleos, tintas, etc.) [12] e/ou ambientais (umidade, temperatura radiação solar e poluição) levam este polímero a sofrer falhas causadas pelo ESC. Também foi observada, para o polietileno a formação de fissuras na ausência de agentes ambientais agressivos[14], [15]. O processo de ESC é muito importante para as propriedades do polietileno, pois determina o tempo de vida útil de uma peça que trabalha sob condições de exposição ao meio ambiente[8].

Defeitos na superfície do material produzem concentração de tensões, e facilitam a formação de pré-fissuras (estrutura formada antes da fissura - crazes), acelerando, portanto, o processo de ruptura frágil. Tais defeitos incluem entalhes, vazios, inclusões e heterogeneidades[16].

Alguns mecanismos moleculares têm sido propostos para explicar o ESC nos polietilenos. Lustiger et al [Erro: Origem

da referência não encontrada] sugerem que falhas interlamelares controlam o processo ESC sendo altamente influenciado pela quantidade de moléculas de interligação lamelar (tie molecules). Brown et al [17] afirmam que a resistência do polietileno ao lento crescimento de fissuras é governada pela região cristalina e não pela região amorfa, este modelo envolve o desenovelamento das moléculas da região cristalina, o número de moléculas de interligação lamelar e a força de ancoramento entre os cristais.

O polietileno de alta densidade (HDPE) tem sido o polímero mais usado na fabricação dos equipamentos em questão devido à combinação de seu alto desempenho dielétrico com as características de resistências mecânica e térmica. No entanto, seu processamento requer condições de alta pressão e temperatura, e devido à grande tendência à cristalização na fase de resfriamento durante a moldagem, é freqüente o desenvolvimento de tensões internas nos artefatos moldados. O desafio nesta área é, portanto, encontrar materiais que combinem as propriedades de desempenho do HDPE com condições de processamento mais brandas, permitindo a confecção de equipamentos de maior durabilidade.

Para atender estes objetivos foram preparadas blendas de polietileno e estudadas a estrutura e a morfologia procurando estabelecer correlação com as propriedades e desempenho do produto, e poder, com esses resultados, fornecer subsídios e informações para a melhoria das especificações destes materiais e assim garantir melhor qualidade dos produtos adquiridos pelas concessionárias.

Blendas poliméricas são materiais obtidos da mistura física de 2 ou mais polímeros com objetivo de obter propriedades mais adequadas a determinado uso. No estudo em questão foram misturados em várias composições polietilenos ramificados como o polietileno de baixa densidade (LDPE) e o polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) com polietileno de alta densidade (HDPE).

II. MATERIAIS E MÉTODOS

A. Materiais

Na obtenção das blendas foram utilizados os polietilenos de baixa densidade linear (LLDPE), de baixa densidade (LDPE) e de alta densidade (HDPE) fornecidos pela Dow Química com as características apresentadas na Tabela I.

Tabela I. Características dos polímeros usados na produção das blendas.

	Mn	Mw	Índice de fluidez (190°C/2,16kg) g/10 min.	CH ₃ /1000C ^a
HDPE	14460	59407	8,0	0
LLDPE1	19110	88399	1,0	30 ^b
LLDPE2	34992	78640	2,3	14 ^c
LLDPE3	26604	53570	2,3	15 ^d
LDPE	13179	68386	0,7	58 ^e

a determinado por RMN

b ramificações com 6 átomos de carbono

c ramificações com 8 átomos de carbono

d ramificações com 4 átomos de carbono
e ramificações com 6 e 4 átomos de carbono.

Os componentes foram misturados nas proporções 10, 30, 50, 70 e 90% de LLDPE1, LLDPE2, LLDPE3 em HDPE e LDPE em HDPE, em misturador mecânico. Os filmes e placas foram obtidos por termoprensagem das misturas a temperatura de 150°C e resfriados a temperatura ambiente.

B. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado em equipamento Netzsch DSC modelo 204 F1, na região de 20 a 200°C, em atmosfera inerte de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, permanecendo a 200°C por 5 min, então resfriado a taxa de 10°C/min até 20°C. Esse processo foi repetido por 2 vezes na mesma amostra, sendo aproveitados os resultados da segunda varredura. Através desse ensaio foram obtidas a entalpia e a temperatura de fusão.

Para o cálculo do grau de cristalinidade ($W_{c,h}$) foi considerada a entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino como 290 J/g^[18]. O cálculo foi realizado conforme a Equação 1.

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta H_{fus,c}} \times 100\% \quad (1)$$

Onde:

ΔH_{fus} e $\Delta H_{fus,c}$ são respectivamente a entalpia de fusão da amostra e entalpia de fusão do polietileno totalmente cristalino.

C. Análise dinâmico mecânica (DMA)

O ensaio foi realizado em equipamento DMA 242 Netzsch no modo de tração^[19], na faixa de temperatura de -170 a 110°C em atmosfera de nitrogênio (50 ml/min), com a frequência da força dinâmica de 50 Hz e taxa de aquecimento do forno de 3°C/min. O comprimento da amostra medido a temperatura ambiente foi de 10 mm.

O ensaio foi realizado nos filmes obtidos por termoprensagem com aproximadamente 0,1 mm de espessura.

D. Determinação do grau de cristalinidade por meio da densidade

O ensaio da determinação da densidade foi realizado conforme norma ASTM D 792^[20], com auxílio de balança marca Sartorius e acessórios para medida de densidade. Foram realizadas 5 medidas para cada amostra. Os corpos-de-prova foram obtidos de placas de 1,0 mm de espessura preparadas por termoprensagem.

O grau de cristalinidade, fração em massa ($W_{c,d}$), foi calculado com base na densidade (ρ) através da Equação 2.

$$W_{c,d} = \frac{1/\rho_s - 1/\rho_a}{1/\rho_c - 1/\rho_a} \times 100\% \quad (2)$$

onde ρ_s , ρ_c e ρ_a são as densidades da amostra, do polietileno totalmente cristalino (1,00 g/cm³) e totalmente

amorfo (0,852 g/cm³), respectivamente^[21].

E. Difractometria de raios-X

Nos ensaios de difratometria de raios-X foi utilizado equipamento Philips X'Pert. Os corpos-de-prova foram obtidos de placas do material polimérico termoprensado. A varredura foi feita entre os ângulos $2\theta = 5^\circ$ e 70° . Utilizando a radiação de CuK α com λ 1,5418 Å, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

Para o cálculo da porcentagem de cristalinidade ($W_{c,x}$), por meio dos picos cristalinos e banda amorfa na faixa de ângulos 2θ foi de 15° a 25° , foi utilizada a Equação 3.

$$W_{c,x} = \frac{I_c}{I_c + K_x I_a} \times 100\% \quad (3)$$

Onde:

I_c e I_a são o resultado da integração das intensidades de espalhamento dos picos cristalinos e banda amorfa respectivamente;

K_x é o fator de proporcionalidade para determinação da cristalinidade, foi usado o valor de 1,235^[22].

A dimensão linear dos cristalitos, nos planos 110 e 200, foi determinada pela equação de Scherrer (Equação 4).

$$L = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (4)$$

Onde:

k é um coeficiente que depende da forma do cristalito; quando este formato não é conhecido usa-se o valor 0,9^[23];

B é a largura a meia altura do pico de difração;

λ é o comprimento de onda do raios-X ;

e L a dimensão do cristalito.

F. Determinação da resistência à tração na ruptura

O ensaio de resistência à tração na ruptura foi realizado conforme norma ASTM 638^[24], onde 5 corpos-de-prova na forma de gravatas foram submetidos a tração até a ruptura, em equipamento Instron 4467 com célula de carga 100 kN. O distanciamento das garras foi de 50 mm/min e o comprimento inicial da amostra medido a temperatura ambiente, 10 mm. Através deste ensaio foram obtidos a tensão de escoamento e o alongamento à ruptura.

G. Determinação da resistência à fissuração

O ensaio de determinação da resistência à fissuração foi realizado conforme a norma ASTM D 1693^[25]. Foram cortados 10 corpos-de-prova nas dimensões de 38 x 13 x 1 mm com entalhe, conforme mostrado na Figura 2. O entalhe é feito para acelerar o processo de fissuração.

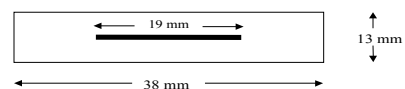


Figura 2. Representação do corpo-de-prova para ensaio de resistência à fissuração.

Os corpos-de-prova foram curvados em forma de “U” e colocados em um suporte para manter a curvatura, mergulhados em uma solução aquosa a 10% com sabão aniônico (Triton X 100) a 50°C, conforme mostrado na Figura 3. As inspeções foram realizadas inicialmente a cada hora, e posteriormente em intervalos de 8 horas.

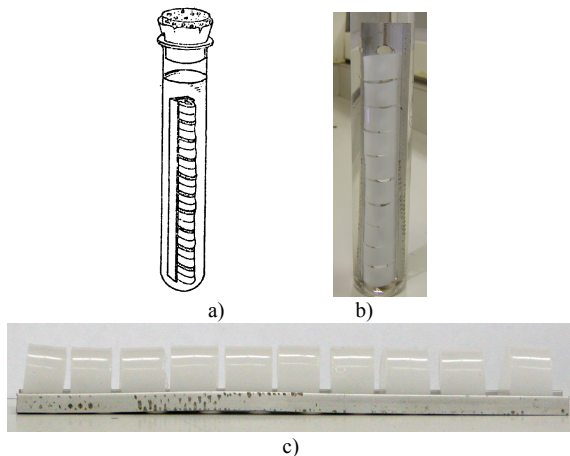


Figura 3. a) Representação do sistema de ensaio de fissuração; b) imagem do sistema de ensaio de fissuração montado; c) corpos-de-prova curvados e fixados ao suporte.

H. Determinação do índice de fluidez

As determinações de índice de fluidez foram realizadas conforme a norma ASTM D 1238^[26]. O equipamento utilizado foi o Plastômetro marca JJH, modelo PLAB. Para as medidas adotaram-se os seguintes parâmetros: temperatura do ensaio de 190°C; carga aplica 2,16 kg; tempo de fusão antes do início do ensaio 3 minutos.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi realizada a medida de grau de cristalinidade por três métodos (DSC, raios-X e densidade) como os valores dos três métodos se apresentaram muito próximos, foi feita a média dos valores para as composições das blendas o resultado está apresentado na Figura 4. Nota-se que a cristalinidade aumenta com o aumento da concentração de HDPE. Ainda, as blendas com LLDPE1 apresentam valores maiores de cristalinidade e os menores valores são observados para as blendas com LLDPE3, seria esperado, no entanto, que os menores cristais fossem observados para as blendas com LDPE devido ao número de ramificações.

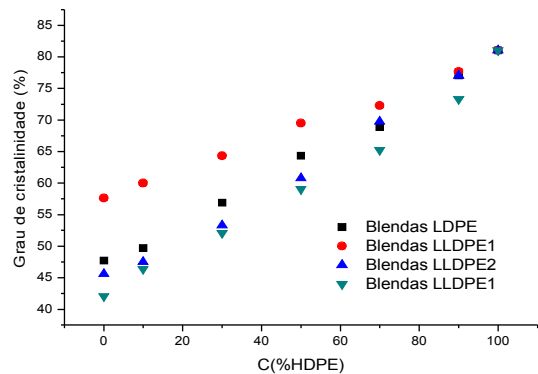


Figura 4. Variação do grau de cristalinidade em função da concentração de HDPE nas blendas.

Na Figura 5 está apresentado o valor da dimensão dos cristais das várias composições das blendas. Nota-se um aumento linear nas dimensões nos planos 110 e 200, com o aumento da concentração de HDPE. Este fato mostra que não só ocorre um aumento na porcentagem de cristalinidade como os cristais formados são maiores. Os maiores tamanhos de cristais foram obtidos para as blendas com LLDPE1 e os menores para as blendas com LDPE.

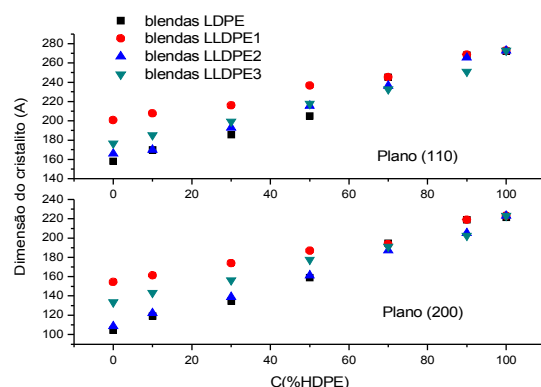
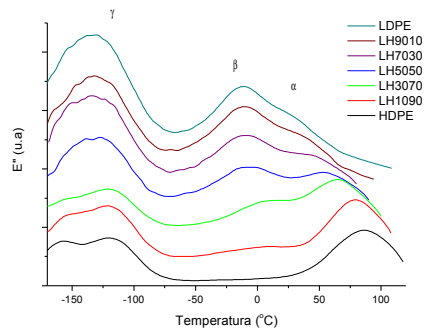


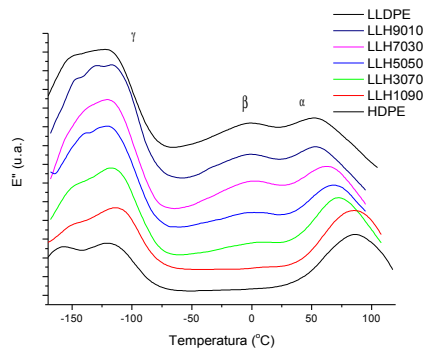
Figura 5 – Variação da dimensão do cristalito em função da concentração de HDPE nas blendas.

Pelos ensaios dinâmicos mecânicos realizados em filmes das blendas foi possível observar, pelo módulo de perdas, as transições α , β e γ (Figura 6). Apenas o HDPE não apresenta a transição β , este fato ocorre porque que esta transição normalmente é observada em polímeros ramificados^{[27],[28]} ou com alto peso molecular^[29]. Nota-se, ainda que, a intensidade do pico de transição β aumenta com a adição dos polímeros ramificados e a temperatura de transição α se desloca para temperaturas maiores à medida que aumenta a concentração de HDPE. A transição α , para o polietileno, está relacionada com tamanho dos cristais^{[29]-,[31]}, sendo mais alta para cristais maiores.

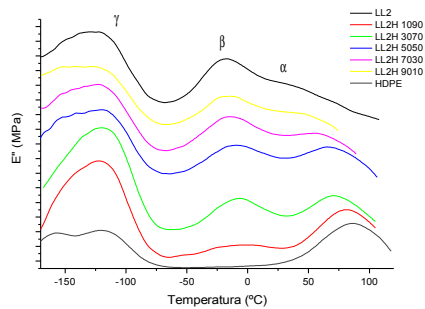
A quantidade, o tamanho e a forma em que estão dispersas as ramificações interferem na morfologia cristalina, bem como o peso molecular e sua dispersão. As ramificações, normalmente, atrapalham a formação dos cristais impedindo o crescimento.



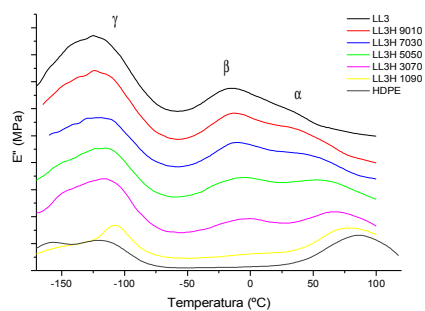
a)



b)



c)



d)

Figura 6 – Módulo de perdas das blendas: a) LDPE/HDPE; b) LLDPE1/HDPE; LLDPE2/HDPE, LLDPE3/HDPE.

Na Figura 7 tem-se a variação da intensidade de $\tan \delta$, tomada na temperatura de transição β , valor obtido pelo módulo de perdas, em função da composição das blendas, nota-se que diminui com o aumento da concentração de HDPE. Segundo Men et al^[32] o valor absoluto da relaxação β , tomada na curva de $\tan \delta$, seria a medida da mobilidade

da fase amorfa e estaria diretamente relacionada com a resistência a fissuração do material.

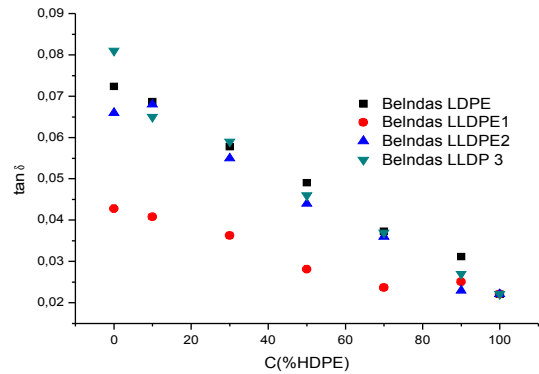


Figura 7 – Variação da $\tan \delta$ em função da concentração de HDPE nas blendas.

Com a adição dos polímeros ramificados no HDPE houve uma diminuição da dureza que pode ser observada pela tensão de escoamento (Figura 8), causada, provavelmente, pela redução cristalinidade. Esta redução da rigidez do material poderia indicar um aumento da resistência a fissuração.

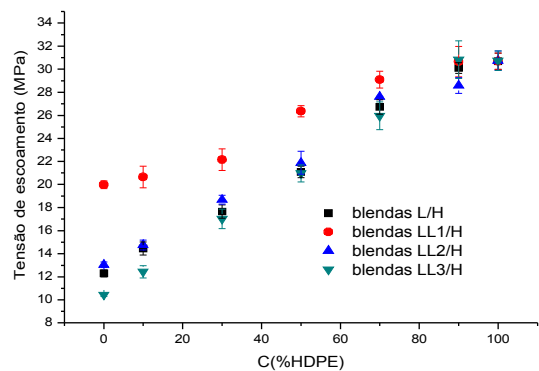


Figura 8 – Variação de tensão de escoamento em função da concentração de HDPE nas blendas.

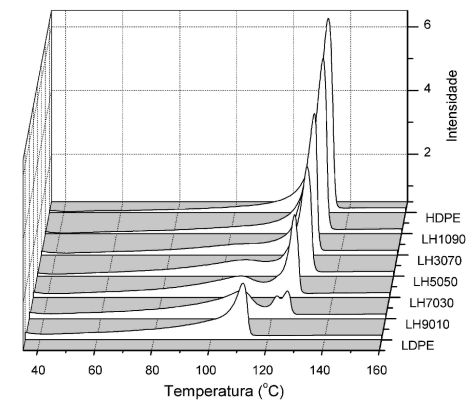
Pelos resultados obtidos de intensidade de tan delta, rigidez e considerando que a quantidade de ramificações curtas está relacionada com o número de moléculas de interligação lamelar^{[33],[34]} e esta por sua vez com a resistência a fissuração^{[35],[36]}, seria esperado que as blendas com LDPE apresentassem maior resistência a fissuração, no entanto, foram as que apresentaram pior desempenho como pode ser observado pela . Este fato pode ser devido a formação de co-cristalização das blendas preparadas com os LLDPEs, o mesmo não ocorrendo na maioria das composições das blendas com LDPE. Nas blendas em LDPE ocorre formação de cristais dos diferentes componentes separadamente, gerando um maior número de interfaces e defeitos que podem diminuir a resistência a fissuração.

Tabela II – Resultados do tempo de resistência a fissuração das varias composições das blendas.

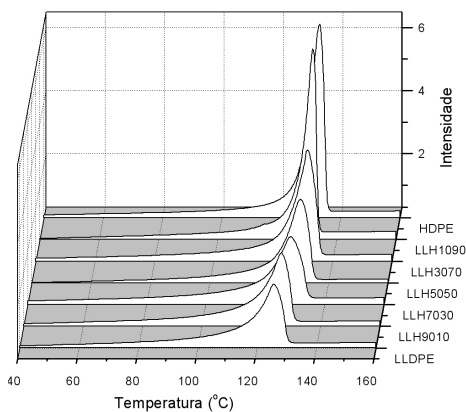
HDPE (%)	Tempo de falha (h)			
	LDPE	LLDPE1	LLDPE2	LLDPE3
0	>300	>300	>300	>300
10	24	>300	>300	>300
30	22	>300	>300	>300
50	20	>300	>300	>300
70	15	76	>300	>300
90	12	6	5	21
100	4	4	4	4

A indicação de co-cristalização para as blendas de HDPE com os LLDPEs é mostrada pela presença de apenas um pico de fusão nas curvas calorimétricas enquanto que para as blendas de LDPE é observado, na maioria das composições, dois picos de fusão. Somente a composição de L/H 90/10 apresenta um pico de fusão e justamente esta composição apresenta tempo de resistência à fissuração maior que a composição de LL1/H 10/90, 6 e 12h respectivamente. Este resultado é um bom indicativo de co-cristalização nesta blenda.

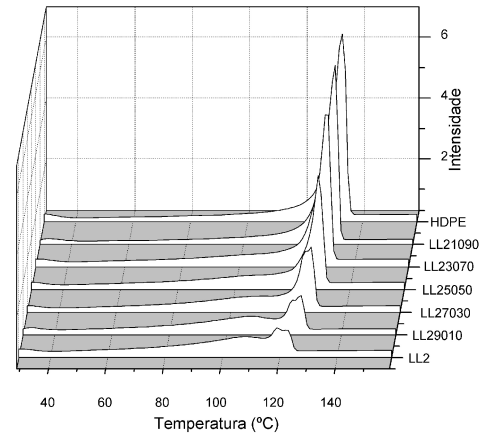
Outro fato importante é de que o aumento da mobilidade da fase amorfa, observado pelo valor de $\tan \delta$, está relacionado com a resistência a fissuração desde que as blendas sejam miscíveis.



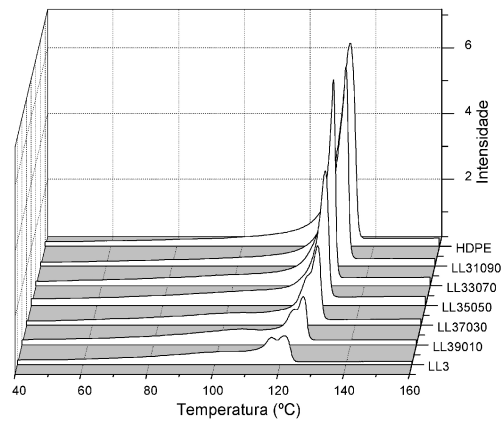
a)



b)



c)



d)

Figura 9. Curvas calorimétricas das blendas: a) blendas LDPE/HDPE; b) blendas LLDPE1/HDPE; c) blendas LLDPE2/HDPE; d) blendas LLDPE3/HDPE

Os resultados obtidos no ensaio de alongamento a ruptura mostram que as blendas em LDPE apresentam valores de alongamento, praticamente, iguais ao LDPE puro mesmo em concentrações altas de HDPE, o que corrobora com a segregação de fase neste polímero como pode ser visto na Figura 10.

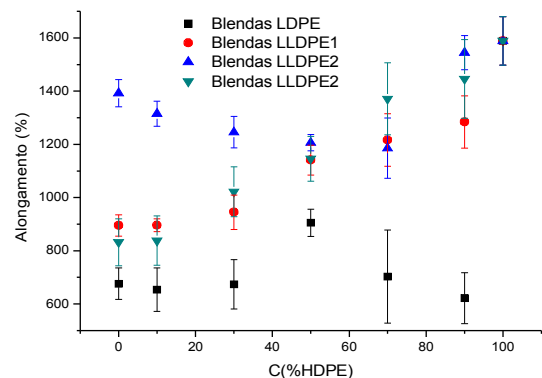


Figura 10. Alongamento a ruptura em função da concentração de HDPE nas blendas.

Na Figura 11 estão apresentados os valores de índice de fluidez em função da contração de HDPE nas blendas, nota-se que ocorre uma redução da fluidez com a adição dos polímeros ramificados o que já era esperado, visto que, as

ramificações diminuem a fluidez do material. O índice de fluidez é um parâmetro muito importante para o processamento do polímero. Polímeros com baixo índice de fluidez podem apresentar dificuldades no processamento, obrigando a serem utilizadas altas pressões o que pode gerar tensões mecânicas internas nas peças, rugosidade, rebarbas e outros defeitos. Estes defeitos podem diminuir a confiabilidade do equipamento em serviço, no entanto, polietilenos de alto índice de fluidez tendem e apresentam baixa resistência a fissuração, assim valores intermediários de índice de fluidez são mais adequados para confecção destes equipamentos.

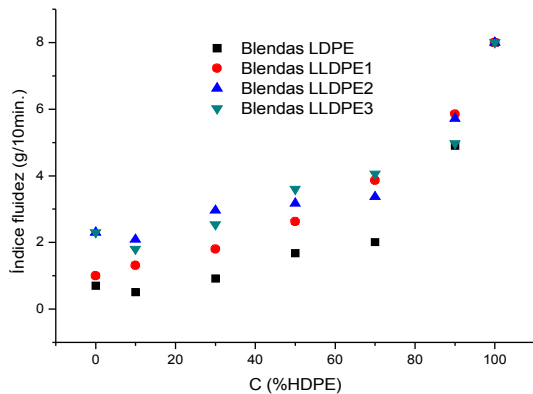


Figura 11. Variação do índice de fluidez das blendas em função da concentração de HDPE..

IV. CONCLUSÕES

O grau da mobilidade da fase amorfa, medida pela intensidade de $\tan \delta$ na região de transição, pode ser representativo da resistência à fissuração desde que ocorra co-cristalização.

As blendas apresentaram melhora na resistência à fissuração com a adição dos polímeros ramificados, sendo que os melhores valores foram obtidos para as blendas com LLDPE1, LLDPE2, LLDPE3 com menor número ramificações. Este fato foi atribuído à co-cristalização dos dois polímeros, ou seja, a formação de apenas duas fases amorfa e cristalina.

Com os resultados obtidos, tem-se que as blendas que contenham de 30 - 50% dos LLDPEs, avaliados, em HDPE podem atender as necessidades do setor elétrico, como materiais alternativos para confecção de espaçadores e isoladores devido as suas propriedades mecânicas e de resistência à fissuração.

Materiais com maior fluidez permitiram confecção de peças sem imperfeições e rugosidades e com menor custo de fabricação.

Para confirmação do desempenho destas blendas deverá ser confeccionados protótipos de espaçadores e isoladores com esses materiais testando-se o desempenho tanto em laboratório como em campo.

V. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Dow Química por fornecer as amostras de polietilenos.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 [] F. Nishimura, L.D Cicarelli, J.P Martins, Rede Aérea Isolada e Protegida de Média Tensão, Eletricidade Moderna, vol. 241, p. 68-73, 1994.
- 4 [] H. Doi, H. Miyuachi, M. T Matsumoto, Cabos cobertos com XLPE para linhas aéreas de distribuição, Mundo Elétrico, p. 90-93, 1987.
- 5 [] C. A. Sotille, W. Pinheiro, Aplicação de Cabos Protegidos, Revista Electron, p. 14-22, 1989.
- 6 [] Maxwell AS, Turnbull A. Influence of small fluctuating loads on environment stress cracking of polymers. Polym Test 2004; 23(4): 419-422.
- 7 [] J.M. Lagorón, N. M. Dixon, W. Reed, J.M. Pastor, B. J. Kip, Morphological characterisation of the crystalline structure of cold-drawn HDPE used as a model material for the environmental stress cracking (ESC) phenomenon, Polymer, vol. 40, p.2569-2586, 1999.
- 8 [] J.M. Lagorón, N. M. Dixon, D. L. Gerrard, W. Reed, B. J. Kip, Cold-drawn material as model material for the environmental stress cracking (ESC) phenomenon in polyethylene. A Raman spectroscopy study of molecular stress induced by macroscopic strain in drawn polyethylenes and their relation to environmental stress cracking, Macromolecules, vol. 31, p. 5845-5852, 1998.
- 9 [] J.M. Lagorón, N. M. Dixon, W. Reed, J.M. Pastor, B. J. Kip, Morphological characterisation of the crystalline structure of cold-drawn HDPE used as a model material for the environmental stress cracking (ESC) phenomenon, Polymer, vol. 40, p.2569-2586, 1999.
- 10 [] A. Turnbull, A. S Maxwell, S. Pillai, Comparative assessment of slow strain rate, 4-pt bend and constant load test methods for measuring environment stress cracking of polymers, Polymer Testing, vol 19, p. 117-129, 2000.
- 12 [] A. Ghanbari-Siahkali, P. kingshott, D. W. Breiby, L. Arleth, C. K. Kjeellander, K. Almadal, Investigating the role of anionic surfactant and polymer morphology on the environmental stress cracking (ESC) of high-density polyethylene, Polymer Degradation and Stability, vol. 89, p. 442-453, 2005.
- 13 [] M. Ezrin, Plastics Failure Guide- Cause and prevention, Hanser Publishers, New York, 1996.
- 14 [] A. Lustiger, R.D. Corneliusen, The role of crazes in the crack-growth of polyethylene, Journal of Materials Science, vol. 22 p. 2470-2476, 1987.
- 15 [] D. C. Wright, Environmental Stress Cracking of Plastic, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 1996.
- 16 [] D. C. Wright, Environmental Stress Cracking of Plastic, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 1996.
- 17 [] N. Brown, X. Lu, A fundamental theory for slow crack-growth in polyethylene, Polymer, vol. 36, p. 543-548, 1995.
- 18 [] J. Minick, A. Moet, E. Baer, Morphology of HDPE/LDPE blends with different thermal histories, Polymer, vol 36, p. 1923 – 1932, 1995.
- 19 [] Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Tension, ASTM D5026-01 Printed in Easton, 1991.
- 20 [] Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement ASTM D792, Printed in Easton, 1991
- 21 [] H-G. Elias, Macromolecules 1 Structure and Properties, ed. 2, New York, 1983.
- 22 [] B. Wunderlich, Macromolecular physics, New York: Academic Press, 1973-1980. 3v.
- 23 [] I. I. Perepechko, An Introduction to Polymer Physics, Mir Publishers, 1981.
- 24 [] Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, ASTM D638 Printed in Easton, 1991
- 25 [] Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics ASTM D1693 Printed in Easton, 1991.
- 26 [] Standard Test Method Flow rates of thermoplastic by extrusion plastometer ASTM D1238 Printed in Easton, 1991.
- 27 [] R. H. Boyd, Relaxation processes in crystalline polymers - molecular interpretation - a review, Polymer, vol. 26, p. 1123-1133, 1985.
- 28 [] R. O. Sirotkin; N.W. Brooks, The dynamic mechanical relaxation behaviour of polyethylene copolymers cast from solution, Polymer, vol. 42, p. 9801 – 9808, 2001.
- 29 [] K.-h. Nitta, A. Tanaka, Dynamic mechanical properties of metallocene catalyzed linear polyethylenes, Polymer, vol. 42, p. 1219-1226, 2001.
- 31 [] R. Popli, M. Glotin, L. Manderlkern, Dynamic mechanical studies of alpha-relaxations and beta-relaxations of polyethylenes, Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol 22, p. 407 – 448, 1984.
- 32 [] Y.F. Men, J. Rieger, H. –F. Enderle, D. Lilge, The mobility of the amorphous phase in polyethylene as a determining factor for slow crack, The European Physical Journal, vol. 15, p 421-425, 2004.
- 33 [] J.J. Strebel, M. Benson, The effect of processing variables on the environmental stress crack resistance of blow-molded polyethylene bottles, Polymer Engineering and Science, vol. 36, p. 1266-1271, 1996.
- 34 [] A. Lustiger, R. L. Markham, N. N. Epstien, Environmental-stress crack-growth in medium-density polyethylene pipe, Journal of Applied Polymer Science, vol. 26, p. 1049-1056, 1981.
- 35 [] J. Cazenave, R. Seguela, B. Sixou, Y. Germain, Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance, Polymer, vol. 47, p. 3904-3914, 2006.
- 36 [] J. Schellenberg, G. Fienhold, Environmental stress cracking resistance of blends of high-density polyethylene with other polyethylenes, Polymer engineering and science, vol. 38, p. 1413-1419, 1998.