DOUGLAS MORAIS

**AVALIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL
DO PVB E DA PA-6**

**SÃO PAULO
2008**

DOUGLAS MORAIS

**AVALIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL
DO PVB E DA PA-6**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Nicole Raymonde Demarquette

**SÃO PAULO
2008**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 1 de outubro de 2008.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Morais, Douglas

Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6.

São Paulo 2008

D. Moraes. Edição Revisada São Paulo 2008.100 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Tensão superficial 2. Método da gota pendente 3. Poli(vinil butiral). 4. Poliamida-6

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família e a
minha namorada Lucianne Moreira Maciel

AGRADECIMENTOS

À prof^a. Dr^a. Nicole Raymonde Demarquette pela orientação, paciência, pela grande amizade e confiança durante o decorrer deste trabalho; Pela oportunidade de ser monitor em duas disciplinas da graduação por ela lecionada na Escola Politécnica, da Universidade de São Paulo.

A CAPES pelo apoio financeiro e pela bolsa de mestrado.

A Dr^a. Ticiane S. Valera, pela co-orientação e pela preciosa ajuda durante todo andamento deste trabalho, amizade, idéias e discussões.

Ao Dr. Danilo J. Carastan pela amizade, ajuda relacionada ao equipamento, ao programa da Gota Pendente e discussões.

Ao Dr. Leon Gengembre do laboratório de catálise da Universidade de Ciência e Tecnologia da Universidade Lille, pelas análises e ESCA.

Ao Prof^o. Dr. Douglas Gouvêa, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, pela utilização do equipamento de Espectroscopia de Infravermelho FTIR.

Ao Prof^o. Dr. Francisco Valenzuela Diaz, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, pela amostra de poli(vinil butiral).

Ao Prof^o. Dr. Luiz Henrique Catalani, do Instituto de Química da USP, pela utilização do espectrômetro no Ultravioleta/visível.

Aos amigos do Laboratório de Análise e Processamento de Polímeros: Roberta, Cássia, Adriana, Ticiane, Ana, Patrícia, Danilo, Marcio, Caio, Guilhermino e Laércio, pela amizade e idéias que foram discutidas durante as reuniões pizzas. Aos técnicos do laboratório Kleber e Luan pela amizade e auxílio no dia-a-dia.

E, finalmente, aos amigos que diretamente ou indiretamente me ajudaram e incentivaram durante todo o andamento deste trabalho em especial aos amigos de faculdade da turma 031 de Materiais Processos e Componentes Eletrônicos da FATEC-SP.

RESUMO

No laboratório de Análise, Processamento e Reologia de Materiais Poliméricos da Escola Politécnica da USP tem sido estudadas blendas de Poliamida-6 (PA-6) e filme de poli(vinil butiral) (PVB), como uma alternativa para reciclagem do filme de PVB oriundo do processo de separação dos componentes do vidro laminado pós-consumo. As propriedades mecânicas de uma blenda polimérica dependem da sua morfologia e, por sua vez, a morfologia depende das propriedades reológicas e da tensão interfacial entre os polímeros formadores da blenda, que para o caso de blendas envolvendo filme de PVB podem mudar em função da concentração de plastificante presente na composição do filme. Apesar da importância do seu conhecimento, a tensão interfacial entre PA-6 e filme de PVB não é conhecida. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a tensão superficial do filme de PVB e da PA-6. O método utilizado foi o da gota pendente. Também estudou-se a influência da adição de plastificante na tensão superficial do filme de PVB. Os resultados mostraram que a tensão superficial dos polímeros estudados decresce com o aumento da temperatura (temperatura variando entre 240 e 260°C). Em particular, para o filme de PVB a entropia de superfície ($-dy/dT$) apresentou um valor acima dos normalmente encontrados para polímeros fundidos. Este comportamento foi atribuído à estabilidade térmica do filme. O filme de PVB utilizado nos ensaios de tensão superficial foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta/Visível (UV-VIS), Espectroscopia Eletrônica para Análise Química (ESCA) e Análise Termogravimétrica (TG). Os resultados obtidos comprovaram que há mudanças na estrutura do PVB durante sua exposição a temperaturas elevadas, por longo período de tempo (condições do ensaio de tensão superficial). Foi observado, primeiramente, a evaporação do plastificante, seguida por perda de grupos polares (-OH, C=O e C-O-C) presentes na estrutura do PVB. A tensão superficial da Poliamida-6 foi determinada para temperaturas de 250 e 260°C. Os resultados mostraram que a PA-6 manteve-se estável durante os ensaios.

Palavras-Chave: Tensão Superficial, Método da Gota Pendente, Poli(vinil butiral) e Poliamida-6.

ABSTRACT

In the Rheology and Polymer Processing Laboratory of Escola Politécnica of the University of São Paulo, Polyamide-6 / poly(vinyl butiral) film blends have been studied as an alternative for the recycling of post-consumption laminated glasses. The mechanical properties of these blends were studied and explained in light of their morphology. The morphology of polymer blends strongly depends on the rheological behavior of the blend and on the interfacial tension between the polymers forming the blend. In the case of Polyamide-6 (PA-6)/poly(vinyl butiral) (PVB) film blends, the interfacial tension depends on the plasticizer concentration present in PVB film. However, to our knowledge neither the PA-6/PVB film interfacial tension nor the surface tension of PVB film at temperatures above softening temperatures have been evaluated. In this work, the surface tension of poly(vinyl butyral) and polyamide was evaluated using the pendant drop method. Also it was tried to evaluate the surface tension of PVB film as a function of plasticizer content. The surface tension values obtained were in the same range as the ones obtained for other molten polymers: the surface tension decreases with increasing temperature (for temperatures ranging from 240 to 260°C). However, the value of PVB film surface entropy $-(d\gamma/dT)$ where γ is the surface tension and T is the temperature) was much larger than values reported for other molten polymers. This result was attributed to thermal stability of PVB film during the surface tension measurement. The drops of PVB film after surface tension analysis were examined for any change in their functional groups using infrared spectroscopy (FITIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV/VIS), electron spectroscopy for chemical analysis (XPS/ESCA) and thermogravimetric analysis (TG). The results showed that changes in the chemical structure of PVB film occur during surface tension measurement. First, the plasticizer within the PVB film evaporates and, then, the PVB suffers reduction of polar units and creation of C=C bonds. The surface tension of PA-6 was evaluated for temperatures of 250 and 260°C. The PA-6 remained stable during tests

Keywords: Surface tension, Pendant Drop Method, Poly(vinyl butiral) and nylon 6.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da superfície curva de um líquido .	6
Figura 2. Geometria da gota pendente	15
Figura 3. Aparato experimental da gota pendente	17
Figura 4. Estrutura química das três unidades formadoras do PVB	18
Figura 5. Mecanismo de decomposição térmica do PVB	21
Figura 6. Estrutura química do PA-6	24
Figura 7 - Estrutura química do trietileno glicol di-2-etil hexanoato.	27
Figura 8. Aparato experimental do método da Gota Pendente	29
Figura 9. Curva e ajuste de curva de ESCA do PVB.	34
Figura 10. Evolução da gota Pendente. (a) no início do experimento (b) após 5 horas.	38
Figura 11. Gráfico típico da tensão superficial em função do tempo para filme de PVB a 245°C.	39
Figura 12. Tensão superficial em função da temperatura para filme de poli(vinil butiral).	41
Figura 13. Gota pendente de PVB puro	42
Figura 14. Gota pendente de filme de PVB com 20% em massa de plastificante	43
Figura 15. Curva de TG do filme de PVB a 120°C por 2h.	44
Figura 16. Curva de TG do filme de PVB a 240°C por 5h.	45
Figura 17. Espectros no Infravermelho do filme de PVB (original e tratado termicamente) e das gotas utilizadas para análise de tensão superficial.	47
Figura 18. Espectros de FTIR da parte não degradada dos filmes de PVB.	50
Figura 19. Espectro de infravermelho das amostras de filme de PVB dissolvidas em etanol, para número de 1900 a 1500 cm^{-1} .	52
Figura 20. Espectro de infravermelho das amostras de filme de PVB dissolvidas em etanol, para número de onda de 1300 a 500 cm^{-1} .	52
Figura 21. Espectros de FTIR da parte dos filmes não dissolvida em etanol.	54
Figura 22. Espectro de Infravermelho de amostras de filme de PVB, para número de onda de 1900 a 1500 cm^{-1} (parte não dissolvida).	56

Figura 23. Espectro de Infravermelho das amostras de filme de PVB não dissolvidas em etanol, para número de onda de 1300 a 500 cm^{-1} .	56
Figura 24. Espectros no Infravermelho do PVB puro (original e tratado termicamente) e para as cinco temperaturas de ensaios de gota pendente.	58
Figura 25. Espectros de FTIR da parte dissolvida em etanol.	60
Figura 26 .Espectro de Infravermelho das amostras de PVB para número de onda na região de 1900 até 1500 cm^{-1} (parte dissolvida).	61
Figura 27 .Espectro de Infravermelho das amostras estudadas para número de onda na região de 1300 até 500 cm^{-1} (parte dissolvida).	62
Figura 28. Espectros de FTIR do PVB, parte não dissolvida em etanol.	64
Figura 29 .Espectro de Infravermelho das amostras estudadas para número de onda na região de 1800 até 1600 cm^{-1} .	65
Figura 30 .Espectro de Infravermelho das amostras estudadas para número de onda na região de 1500 até 500 cm^{-1} .	65
Figura 31. Curva de ESCA do filme de PVB.	68
Figura 32. Curva de ESCA do filme de PVB.	69
Figura 33. Espectros de UV/VIS do copolímero PVB puro.	73
Figura 34. Espectros no UV/VIS para amostras de PVB submetidas a diferentes temperaturas.	74
Figura 35. Fotografia das amostras de PVB puro analisadas por UV/VIS.	75
Figura 36. Imagem de uma gota de PA-6 durante o ensaio de Gota Pendente.	76
Figura 37. Gráfico típico de análise da tensão superficial de uma gota de PA-6 a 250°C em função do tempo.	77

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Trabalhos encontrados na literatura sobre a influência da temperatura na tensão superficial e interfacial.	9
Tabela 2. Métodos para avaliar a tensão superficial ou interfacial de polímeros fundidos.	14
Tabela 3. Informações sobre o processo de decomposição do PVB, em diferentes atmosferas	23
Tabela 4. Temperatura limite de trabalho para PA-6	25
Tabela 5 - Principais propriedades do filme de PVB produzido pela Solutia do Brasil ..	26
Tabela 6. Propriedades do plastificante trietileno glicol di-2-etil hexanoato.	27
Tabela 7. Propriedades da poliamida-6 MAZMID B260 natural.	28
Tabela 8. Amostras analisadas por FTIR.	32
Tabela 9. Amostras analisadas por UV/VIS.	33
Tabela 10. Amostras analisadas por ESCA.	35
Tabela 11. Amostras analisadas por TG.	36
Tabela 12. Resumo das análises do filme de PVB.	36
Tabela 13. Resumo das análises do PVB puro.	36
Tabela 14. Valores experimentais da tensão superficial e densidade dos filmes de poli(vinil butiral).	40
Tabela 15. Resultado de TG dos filmes de PVB.	46
Tabela 16. Fração mássica de filme de PVB dissolvido e não dissolvido em etanol.	49
Tabela 17. Quantificação da análise de FTIR para filmes de PVB (parte dissolvida em etanol).	51
Tabela 18. Quantificação da análise de FTIR para filmes de PVB (parte não dissolvida em etanol).	55
Tabela 19. Fração Mássica de PVB puro.	59
Tabela 20. Quantificação das análises de FTIR do PVB (parte dissolvida).	63
Tabela 21. Quantificação da análise de FTIR de PVB puro, não dissolvido em etanol..	66
Tabela 22. Composição da superfície dos filmes de PVB.	70

Tabela 23. Composição da superfície do PVB puro.....	72
Tabela 24. Tensão superficial da PA-6.	78

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área.
B	fator de Forma.
C	Concentração.
F_s	energia livre de superfície.
g_N	Aceleração da gravidade.
I	Intensidade
$\overline{M}_n$	Massa molar numérica média.
P	Pressão.
R	Raio de Curvatura.
T	Temperatura.
δG	Variação de energia livre de Gibbs.
γ	Tensão Superficial.
$-(d\gamma/dT)$	Entropia de superfície.
μ	Potencial químico.
ρ	Densidade.

LISTA DE ABREVIATÖES

CPA-----	Copoliamida
EVOH-----	Poli(etileno- co- álcool vinílico)
LLDPE-----	Polietileno linear de baixa densidade
LDPE -----	Polietileno de baixa densidade
P- ₂ VP -----	Poli(2-vinilpiridina)
PA-6 -----	Poliamida-6
PA-66 -----	Poliamida-66
PBT -----	Poli(tereftalato de butileno)
PCAP -----	Policaprolactona
PCP -----	Policloropreno
PE -----	Polietileno
PEEK -----	Polieteretercetona
PEO -----	Poli(óxido de etileno)
PET -----	Poli(tereftalato de etileno)
PIB -----	Poliisobutileno
PMDS-----	Polidimetilsiloxano
PMMA-----	Poli(metacrilato de metila)
PVAC-----	Poli(acetato de vinila)
PVB-----	Poli(vinil butiral)
PP-----	Polipropileno
PPO-----	Poli(óxido de propileno)
PUR -----	Poliuretano
PS -----	Poliestireno
ESCA -----	Espectroscopia Eletrônica para Análise Química
UV/vis-----	Espectroscopia no Ultravioleta Visível
FTIR-----	Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier.
TG -----	Termogravimetria
PVT -----	Pressão Volume Temperatura

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE ABREVIACÕES.....	xi
CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO.....	1
1. Generalidades	1
2. Objetivos.....	3
CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Conceitos de Tensão Superficial.	4
2.2 Tensão superficial e Interfacial de Polímeros Fundidos.....	6
2.2.1 Fatores que Afetam a Tensão Superficial de Polímeros Fundidos.	7
2.2.2 Efeito da Temperatura.....	7
2.2.3 Influência da Massa Molecular	10
2.2.4 Influência da Polidispersidade.....	11
2.3 Métodos para Avaliar a Tensão Superficial e Interfacial de Polímeros Fundidos.	12
2.3.1 Método da Gota Pendente.....	15
2.3.1.1 Princípio.....	15
2.4 Poli(vinil butiral)	18
2.4.1 Decomposição Térmica do Poli(vinil butiral).	19
2.5 Poliamida-6.....	24
CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS	26
3. Materiais.	26
Poli(vinil butiral).....	26
3.1.2 Poliamida-6	28
3.2 Equipamento Baseado no Princípio da Gota Pendente.....	28
3.3 Procedimento experimental para realizar os ensaios no equipamento de gota pendente.....	29

3.4 Procedimentos para Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	31
3.5 Análise de Espectroscopia no Ultravioleta/visível (UV/VIS).....	32
3.5.1 Procedimentos Para Espectroscopia no Ultravioleta/Visível (UV/VIS)	32
3.6 Procedimento para Análise de Espectroscopia Eletrônica para Análise Química.	33
3.7 Procedimentos para Análise Termogravimétrica (TG)	35
CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Tensão superficial do Poli(vinil butiral).....	37
4.1.1. Tensão do filme de PVB.....	37
4.1.2 Análise da tensão superficial do Poli(vinil butiral) puro	42
4.1.2 Avaliação da Influência da concentração de plastificante na tensão superficial do filme de Poli(vinil butiral).	42
4.2 Análise do filme comercial de PVB	43
4.2.1 Análise térmica do filme de PVB comercial.....	43
4.2.2 Análises de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) do filme de PVB.....	46
4.2.2.1 FTIR dos filmes de PVB dissolvidos em etanol.	49
4.2.2.2 FTIR dos filmes de PVB não dissolvidos em etanol	53
4.2.3 FTIR do PVB puro	58
4.2.3.1 FTIR do PVB puro dissolvido em etanol	60
4.2.1.1 FTIR do PVB puro não dissolvido em etanol	64
4.2.3 Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (ESCA)	66
4.2.3.1 ESCA dos Filmes de PVB	69
4.2.3.2 ESCA PVB PURO	71
4.2.4 Espectroscopia no Ultravioleta/Visível do PVB Puro.....	73
4.4 Tensão Superficial da Poliamida-6.	75
Capítulo V Conclusões	79
5. Conclusão	79
Capítulo VI Bibliografia	80

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

1. Generalidades

Atualmente, a indústria de materiais poliméricos tem investido cada vez mais em misturas poliméricas como alternativa ao desenvolvimento de novos polímeros. Misturas poliméricas possuem um custo de desenvolvimento muito menor em relação ao desenvolvimento de uma nova molécula, também combinam as propriedades dos polímeros que as compõem. Na maioria dos casos polímeros são materiais imiscíveis entre si. Quando misturados, as misturas formam materiais multifásicos, para os quais as propriedades obtidas são controladas pela sua morfologia. Esta, por sua vez, é função das características reológicas dos polímeros que a formam, da compatibilidade entre seus componentes, das condições de processamento e da composição da mistura. A compatibilidade entre as fases dos polímeros da mistura pode ser inferida através da tensão interfacial entre os componentes. Conhecer a tensão interfacial é importante para que se possa controlar a morfologia final de uma mistura, e conseqüentemente, suas propriedades.

No laboratório de Análise, Processamento e Reologia de Materiais Poliméricos tem sido estudado blendas de filme de poli(vinil butiral) (PVB), oriundo da reciclagem de vidros laminados, com poliamida-6 (PA-6), para melhorar a sua resistência ao impacto. Em particular, as propriedades mecânicas das misturas formadas por poliamida-6 e filme de PVB foram exaustivamente avaliadas, assim como sua morfologia e os parâmetros que a controlam: razão de viscosidade entre os componentes (característica reológica), composição e condições de processamento (misturas realizadas a temperatura de 250°C). Porém, o fator tensão interfacial entre os componentes não foi avaliado [1, 2].

O poli(vinil butiral) é um copolímero composto por unidades vinil álcool, vinil acetato e vinil butiral. O PVB em forma de filme é obtido pela mistura em extrusora do PVB com cerca de 30% em massa de plastificante. A adição de plastificante confere ao filme propriedades semelhantes à de um elastômero. O copolímero PVB pode ser

utilizado para várias aplicações nos diversos ramos da indústria de materiais, tais como: de tintas e materiais cerâmicos. O filme de PVB abrange outras aplicações industriais, como na confecção de vidros laminados utilizados em pára-brisas e na construção civil. Para todas as aplicações acima descritas, é importante se avaliar a tensão superficial do PVB e do filme de PVB em função da temperatura, pois a partir do conhecimento desta propriedade pode-se avaliar a afinidade entre o PVB e outros materiais. Assim, pode-se prever a afinidade entre materiais formadores de uma nova mistura (PVB/novo material) ou otimizar as propriedades de misturas já existentes (como entre PVB/PA-6 e PVB/vidro).

Existem diversos métodos que podem ser utilizados para determinar a tensão interfacial entre polímeros fundidos. Contudo, poucos podem ser empregados para se determinar a tensão superficial de uma fase pura, como a do PVB ou do filme de PVB. Assim, o método da Gota Pendente foi utilizado neste trabalho por permitir que tanto a tensão superficial das fases puras formadoras de uma mistura polimérica quanto a sua tensão interfacial possam ser avaliadas, além do fato da análise não apresentar problemas de inércia atrelada ao equipamento de medida, o que a torna ainda mais confiável.

Este trabalho visa suprir uma lacuna existente na literatura, determinando a tensão superficial do copolímero PVB e do filme comercial de PVB, em função da temperatura. Para o filme de PVB a faixa de temperatura estudada variou entre 240°C e 260°C, referente à faixa de temperatura empregada no processamento da mistura PA-6/PVB (250°C). Para o copolímero PVB puro, as análises foram realizadas nas temperaturas de 250°C e 260°C. A tensão superficial da poliamida-6 também foi avaliada, para temperaturas entre 250°C e 260°C. Também foi avaliada, por análises de espectroscopia vibracional no infravermelho, espectroscopia no ultravioleta visível e por espectroscopia eletrônica para análise química, a influência da concentração de plastificante presente no filme de PVB nos valores de tensão superficial do filme.

2. Objetivos

O presente trabalho visa:

- Determinar a tensão superficial do filme comercial de poli(vinil butiral) (PVB) no estado fundido, em função da temperatura;
- Avaliar a tensão superficial do terpolímero PVB puro no estado fundido, em função da temperatura;
- Avaliar a tensão superficial da PA-6 no estado fundido, em função da temperatura;

CAPÍTULO II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Revisão Bibliográfica está dividida em quatro partes: na primeira são apresentados os conceitos de tensão superficial, e o comportamento da tensão superficial de polímeros em função de diversos fatores como: temperatura e massa molar; na segunda são discutidos diversos métodos para avaliar a tensão superficial de polímeros fundidos, com ênfase no método da gota pendente, o qual foi utilizado na realização deste trabalho. A terceira mostra, de forma concisa, uma revisão sobre o poli(vinil butiral), na qual é apresentada a decomposição térmica do PVB e do filme de PVB, uma vez que neste trabalho o PVB foi submetido a altas temperaturas, por longos períodos de tempo. Por fim é apresentada uma pequena revisão sobre a poliamida-6.

2.1 Conceitos de Tensão Superficial.

A tensão superficial pode ser interpretada sob dois pontos de vista, um termodinâmico e outro mecânico ([3, 4]).

Do ponto de vista termodinâmico, a tensão superficial pode ser interpretada como o trabalho reversível necessário para criar uma unidade de área superficial, a uma dada condição de temperatura constante (T), pressão (P), e composição (n), a partir da relação a seguir:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,n} \quad (1)$$

onde γ é a tensão superficial, G a energia livre de Gibbs do sistema e A é a área superficial.

De acordo com a equação 1 a tensão superficial pode ser compreendida como um incremento de energia livre de Gibbs por unidade de área [3].

Entretanto, a energia livre específica de superfície por unidade de área também pode ser correlacionada com a tensão superficial utilizando a relação apresentada pela Equação 2, que mostra a concentração dos componentes com os respectivos potenciais químicos.

$$F_s = \gamma + (C_1\mu_1 + C_2\mu_2) \quad (2)$$

Onde F_s é energia livre de superfície, C concentração dos componentes e μ é o potencial químico do componente. Isolando γ que representa a tensão superficial temos:

$$\gamma = F_s - (C_1\mu_1 + C_2\mu_2) \quad (3)$$

Portanto, a tensão superficial, também pode ser entendida como um excesso de energia livre de superfície [3].

Sob o ponto de vista mecânico a tensão superficial pode ser interpretada relacionando as teorias desenvolvidas por Laplace e Young [4], que em trabalhos distintos desenvolveram teorias que correlacionam as forças coesivas dos líquidos com a forma assumida pela sua superfície curva. Através desta correlação os autores desenvolveram uma equação que relaciona a curvatura de uma superfície com a tensão superficial do líquido que a forma:

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4)$$

onde ΔP é a diferença de pressão entre os meios, R_1 e R_2 os raios de curvatura apresentados na Figura 1, que mostra a superfície curva de um líquidos e os fatores geométricos.

Figura 1. Representação esquemática da superfície curva de um líquido [4].

2.2 Tensão superficial e Interfacial de Polímeros Fundidos.

As tensões superficiais e interfaciais entre os polímeros que as formam apresentam-se como um parâmetro importante a ser conhecido no desenvolvimento de misturas poliméricas (blendas poliméricas) e aplicações de materiais poliméricos que envolvam propriedades interfaciais. O conhecimento da tensão superficial e interfacial permite, por exemplo, explicar a morfologia final apresentada pela mistura e a compatibilidade entre os materiais [5,6]. Desta forma, conhecer não só a tensão superficial e interfacial, mas também saber como a mesma se comporta em função de parâmetros como: temperatura, peso molecular, polidispersidade e composição química, é ainda hoje um tema amplamente discutido na literatura [3,7,8,9].

Também, pode-se ressaltar que apesar de sua ampla aplicação na ciência e aplicação de materiais poliméricos, a determinação da tensão superficial ou interfacial de polímeros fundidos é uma tarefa bastante complicada devido às altas viscosidades apresentadas por estes materiais [10,11].

2.2.1 Fatores que Afetam a Tensão Superficial de Polímeros Fundidos.

Nesta parte, os diversos fatores que podem alterar a tensão superficial e Interfacial de polímeros fundidos serão avaliados. Em particular, são mostrados os efeitos da temperatura, massa molecular e polidispersidade na tensão superficial de polímeros que pode ser assim resumido.

- A tensão superficial diminui linearmente com o aumento da temperatura.
- A tensão superficial aumenta com o aumento da massa molecular, até estabilizar.
- A tensão superficial diminui com o aumento da distribuição de massa molecular. Essas tendências serão detalhadas a seguir.

2.2.2 Efeito da Temperatura.

O efeito da temperatura na tensão superficial tem sido discutido na literatura por diversos autores [3] . Um dos primeiros trabalhos sobre o tema foi desenvolvido por Wu em 1969 [3]. Neste trabalho o autor [3] apresenta valores de tensão superficial para os seguintes polímeros policloropreno (PCP), poli(metacrilato de metila) (PMMA), poldimetilsiloxano (PMDS), poliisobutileno (PIB), poli(acetato de vinila) (PVAC), polipropileno (PP), poli(óxido de etileno) (PEO), polietileno (PE), para uma faixa de temperatura que varia de 50 a 200°C. Os resultados apresentados mostram que a tensão superficial decresce linearmente com o aumento da temperatura para todos os polímeros estudados, tal comportamento é corroborado por estudos posteriores que estão apresentados na Tabela 1.

Para pequenas moléculas e líquidos a tensão superficial varia linearmente com o aumento da temperatura, como é esperado termodinamicamente com $-(dy/dT)$ por volta de $0,1 \text{ mNm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Para polímeros fundidos a tensão superficial apresenta um

comportamento similar. No entanto, $-(d\gamma/dT)$ que é a entropia de superfície [3], apresenta um pequeno valor para polímeros fundidos que varia entre 0,002 de 0,05($\text{mNm}^{-1}\text{K}^{-1}$). Tal fato pode ser atribuído às restrições ao movimento das cadeias poliméricas, devido à sua conformação. Desta forma, quanto maior for a cadeia polimérica, maior o grau de entrelaçamento e, portanto, mais difícil sua movimentação [3, 12, 13].

Para compreender o comportamento da tensão superficial em polímeros fundidos pode-se dividi-la em três faixas de temperatura. A primeira denominada de Temperatura Ordinária (T_o entre 0 e 200°C). Nesta faixa, a tensão superficial apresenta uma variação muito pequena, pois, para a maioria dos polímeros comerciais se encontram no estado sólido. Na segunda, para temperaturas intermediárias menores que a Temperatura Crítica ($200^\circ\text{C} > T_c < 600^\circ\text{C}$), o material apresenta-se no estado fundido ou amolecido e a entropia de superfície apresenta variação entre 0,002 e $0,5 \text{ mNm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Acima da temperatura crítica o material polimérico entra na terceira faixa chamada de Temperatura de Degradação (T_d), em que o material sofre decomposição térmica, ocorrendo cisão das macromoléculas [3].

Para o copolímero PVB há um único trabalho que reporta o valor da energia de superfície do PVB a temperatura ambiente [3] para o filme de PVB, este valor é de 38 mNm^{-1} .

Tabela 1. Trabalhos encontrados na literatura sobre a influência da temperatura na tensão superficial e interfacial.

Polímero (s)	Faixa de Temperatura °C	Método Utilizado	Equação Ajustada γ (mNm ⁻¹)	Autores
OS PP LLDPE	180-220 180-200 220-260	Gota Pendente Gota Pendente Gota Pendente	$\gamma = 49,17 - 0,0956T$ $\gamma = 44,46 - 0,1038T$ $\gamma = 39,05 - 0,0725T$	Moreira e Demarquette 2001 [13]
PE PS PPO PEO PCAP PEEK PBT PET P- ₂ VP P- ₄ VP PA66 ^C	130-220 150-230 10-180 70-190 100-125 298-345 265-289 240-320 184-230 250-260 270-290	PVT PVT PVT PVT PVT PVT PVT PVT PVT PVT PVT	$\gamma = 35,6 - 0,065T$ $\gamma = 41,5 - 0,068T$ $\gamma = 33,94 - 0,073T$ $\gamma = 46,7 - 0,08T$ $\gamma = 44,4 - 0,068T$ $\gamma = 63,8 - 0,08T$ $\gamma = 59,3 - 0,08T$ $\gamma = 54,2 - 0,0646T$ $\gamma = 46,7 - 0,128T$ $\gamma = 74,1 - 0,128T$ $\gamma = 64 - 0,115T$	Sauer e Dee 2002 [7]
TPU PP PE	120-165 160-235 162-222	Gota Pendente Gota Pendente Gota Pendente	$\gamma = 55,4 - 0,0638T$ $\gamma = 30,7 - 0,0538T$ $\gamma = 33,1 - 0,0390T$	Potschke et al. 2002 [14]
PP	240	Gota Pendente	-----	Morita et al. 2002 [15]
PE/CPA Teflon/PE Teflon/CPA	-----	Ângulo de contato Ângulo de contato Ângulo de contato	$\gamma = 4,3$ $\gamma = 8,0$ $\gamma = 18,3$	Bertolo et al. 2005 [8]
PS	180 - 210	ADSA	$\gamma = 44,441 - 0,0668T$	Park et al. 2006 [16]
PDMS/PIB	23 23	Gota Pendente Imbedded Fiber Retraction	$\gamma = 2,49 \pm 0,15$ $\gamma = 2,26 \pm 0,15$	Hayashi et al. 2000 [17]
PE	140	Gota Pendente	$26,79 \pm 0,4$	Demarquette et al. 2000 [18]
PP/PS PP/PC LDPE/EVOH	200-240	Imbedded Fiber Retraction	$\gamma = 7,515 - 0,0128T$ $\gamma = 33,035 - 0,1052T$ $\gamma = 45,032 - 0,0852T$	Palmer e Demarquette 2005 [19]

2.2.3 Influência da Massa Molecular

A literatura atual apresenta poucos trabalhos que discutem a influência da massa molecular na tensão superficial e interfacial de polímeros no estado fundido.

Estudos já realizados [9,11, 20] sobre a influência da massa molar na tensão interfacial mostram que esta dependência segue uma lei de potência segundo a equação 5.

$$\gamma = C_1 - C_2(M_n)^{-z} \quad (5)$$

onde γ é a tensão superficial; M_n é a massa molar numérica do polímero e C_1, C_2 , e z são constantes. Os resultados apresentados por estes estudos indicam que o valor do expoente z aumenta de acordo com o aumento da massa molecular dos polímeros envolvidos.

Moreira e Demarquette [11,13] avaliaram a influência da massa molecular na tensão superficial para o polímero PS variando a massa molar de 3400 a 200, 600 g/mol, a faixa de temperatura na qual foi realizado os ensaio variou de 180° a 220°C. Foi observado que a tensão superficial do poliestireno (PS) aumenta para a faixa de massa molar entre 3400 g/mol e 41200 g/mol e acima desta faixa a tensão superficial não apresenta variação significativa, mantendo-se praticamente constante devido ao entrelaçamento das cadeias.

Kamal et al. [21] e Ellingson et al. [22] estudaram a influência da massa molecular do PS na tensão interfacial (Kamal et al. estudaram sistemas PP/PS, Ellingson estudou sistemas PS/PMMA). Ambos os grupos de pesquisadores observaram que a tensão interfacial aumenta com o aumento do massa molar. Entretanto, este aumento se deu até a massa molar de PS por volta de $M_n \approx 30000$ g/mol e $M_n \approx 48000$ g/mol e permanece constante acima destes valores. Em ambos os casos [21,22] os resultados sugerem que a tensão interfacial segue uma dependência de $M_n^{-2/3}$.

Portanto, a tensão superficial ou interfacial aumenta com o aumento da massa molar, este aumento se dá até que seja alcançado o ponto de entrelaçamento e após o ponto de entrelaçamento, a tensão superficial, deixa de sofrer uma variação significativa permanecendo praticamente constante.

2.2.4 Influência da Polidispersidade.

Na literatura é encontrado um número pequeno de trabalhos que discutem sobre a influência da polidispersidade na tensão superficial e interfacial de polímeros fundidos.

Moreira et al. [11,13] avaliaram o efeito da polidispersidade na tensão superficial do PS a 180°C para duas massas molares, 18100 g/mol e 107200 g/mol. Foi observado que a tensão superficial diminui com o aumento da polidispersidade. Os autores observaram também que a variação de entropia $-\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)$, em função da polidispersidade foi maior para a massa molar de 18100 g/mol do que para a massa de 107200 g/mol, devido a maior mobilidade das cadeias mais curtas do sistema polidisperso de massa molar 18100 g/mol em relação à massa molar de 107200 g/mol.

Kamal et al. [23] avaliaram a tensão interfacial entre PP e PS, para PS monodispersos e polidispersos em função da temperatura para temperaturas variando entre 178°C e 226°C, utilizando o método da gota pendente. Os resultados obtidos mostraram que um aumento da polidispersidade resulta em uma diminuição da tensão interfacial. Este fenômeno de diminuição da tensão interfacial em sistemas polidispersos corrobora com o tratamento teórico proposto por Broseta et al. [24], que correlacionaram este fenômeno com o de migração de cadeias moleculares curtas para a interface.

Em trabalho posterior, Arashiro e Demarquette [25], estudaram a influência da distribuição de massa molecular na tensão interfacial de misturas LDPE/PS variando a polidispersidade do PS. A tensão interfacial foi avaliada através do método da gota pendente, a uma temperatura de 203°C. Os autores comprovaram que, assim como,

reportado por Kamal et al. [23], a tensão interfacial diminui quando a polidispersidade aumenta.

2.3 Métodos para Avaliar a Tensão Superficial e Interfacial de Polímeros Fundidos.

Nas últimas décadas vários métodos experimentais foram desenvolvidos para avaliar a tensão superficial e interfacial de polímeros (pois já há muito tempo que se avalia tensão superficial e interfacial em líquidos constituídos por moléculas pequenas), podendo ser divididos em três categorias [10,12,26].

1. Métodos Estáticos:

- Gota Pendente.
- Gota Sésil.
- Gota Girante

2. Métodos Dinâmicos:

- Instabilidade da Fibra Inserida.
- Retração de Fibras Inseridas.
- Retração de Gotas Deformadas.

3. Métodos Reológicos.

- Comparação de dados reológicos de blendas com modelos de emulsão.
- Análise do espectro de relaxação

O Método da Gota pendente, utilizado neste trabalho para avaliação da tensão superficial do filme PVB, PVB puro e poliamida-6 será descrito a seguir. Os demais serão apresentados numa Tabela que trará diversos métodos para se avaliar a tensão superficial ou interfacial de polímeros, seus requisitos e sua viabilidade [27, 28].

A Tabela 2 mostra de forma resumida os principais métodos utilizados para avaliar a tensão superficial e interfacial de polímeros fundidos. A escolha do método a ser utilizado depende de alguns fatores pré-determinados, que são pré-requisitos para avaliar / inferir a tensão interfacial ou superficial de polímeros, mostrando a precisão e

sua viabilidade. Entretanto, a escolha pode passar por diversas questões, tais como: Qual a precisão que necessito? Qual o tempo necessário para análise?

Por exemplo, a obtenção da tensão interfacial entre dois polímeros no estado fundido, pode ser medida por métodos reológicos ou pelo da Gota Pendente, pois, ambos apresentam-se viáveis. Contudo, pode-se escolher o método reológico por ser mais rápido em relação ao da Gota Pendente que é mais demorado, porém, mais preciso por não apresentar erros ligados à inércia do equipamento.

Tabela 2. Métodos para avaliar a tensão superficial ou interfacial de polímeros fundidos [11].

Método	Viabilidade		
	Tensão Superficial	Tensão Interfacial	Pré-requisito
Gota Pendente	Viável	Viável	Densidade
Gota Sessão	Viável	Viável	Densidade
Gota Girante	Viável	Viável	Densidade
Placa de Wilhelmy	Viável	Viável	Ângulo de contato zero
Capillary Height	Limitado pela viscosidade	Inviável	Densidade e ângulo de contato zero
Anel de Nouy	Limitado pela viscosidade	Inviável	Ângulo de contato zero
Maximum Bubble Pressure	Limitado pela viscosidade	Inviável	Densidade
Retração de Fibras	Inviável	Viável	Viscosidades das fibras
Instabilidade de Fibras Inseridas	Inviável	Viável	Viscosidade de cisalhamento zero
Espalhamento de luz na superfície	Inviável	Limitado pela viscosidade	Densidade
Modulo complexo de cisalhamento	Inviável	Viável	“Plateau” secundário no módulo G'
Espectro de relaxação	Inviável	Viável	Existência de pico de interação dos polímeros.

2.3.1 Método da Gota Pendente.

2.3.1.1 Princípio.

O método da gota pendente tem sido utilizado para avaliar a tensão superficial ou tensão interfacial entre dois polímeros no estado fundido. Neste método, a tensão superficial (polímero/Ar) ou interfacial (polímero A/polímero B) é obtida a partir da determinação do perfil de uma gota pendente em equilíbrio mecânico, este equilíbrio é atingido quando as forças de superfícies se igualam a força da gravidade [10,29,30].

A teoria deste método está baseada no balanço entre a força da gravidade e as forças de superfícies, e pode ser descrita por uma equação diferencial conhecida como equação de Bashforth e Adams. Esta equação diferencial é de segunda ordem e não apresenta solução analítica [29].

A equação de Bashforth e Adams é obtida relacionando os parâmetros geométricos de uma gota pendente, nesta uma das incógnitas é o fator de forma (B) que relaciona o raio do ápice (R_a) da gota com a densidade e a tensão superficial. A Figura 2 apresenta de forma esquemática uma gota pendente.

Figura 2. Geometria da gota pendente [29].

A partir das relações geométricas da gota pendente apresentada na Figura 2 é possível chegar à equação de Bashforth e Adams.

As variáveis R_1 e ϕ são obtidas por comparações geométricas, através das equações diferenciais abaixo:

$$R_1 = \frac{ds}{d\phi} = \frac{\left\{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right\}^{\frac{3}{2}}}{\frac{d^2z}{dx^2}} \quad (6)$$

$$\text{sen } \phi = \frac{\frac{dz}{dx}}{\left\{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2\right\}^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

A partir das relações geométricas acima a equação de Bashforth e Adams pode ser escrita da seguinte forma:

$$2 - B \frac{z}{R_a} = \frac{1}{\frac{R_1}{R_a}} + \frac{\text{sen } \phi}{\frac{x}{R_a}} \quad (8)$$

onde B é o fator de forma que pode ser escrito como:

$$B = \frac{R_a^2 g \Delta \rho}{\gamma} \quad (9)$$

onde ρ é a densidade do líquido para a qual a tensão superficial é medida, g é a aceleração da gravidade, γ é a tensão superficial, R_a é o raio de curvatura no ápice da

gota, x , z e ϕ são coordenadas definidas, R_1 é o raio de curvatura com coordenadas (x,z) .

A determinação da tensão superficial pode ser obtida através da comparação do perfil da gota experimental sob equilíbrio mecânico e do perfil teórico da gota que mais se aproxima ao resultado experimental. O perfil teórico da gota é gerado através da resolução numérica da Equação de Bashforth.

O método da gota pendente tem sido muito utilizado por se tratar de um método absoluto, em que a interface não é perturbada durante o ensaio e o arranjo experimental é simples. Um arranjo experimental é apresentado na Figura 3 a seguir. Esse arranjo é utilizado no Laboratório de análise de polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Figura 3. Aparato experimental da gota pendente [29]

2.4 Poli(vinil butiral)

O poli(vinil butiral) é utilizado em diversas aplicações industriais, onde se destaca a aplicação como filme para fabricação de vidros laminados, incluindo pára-brisas de carros, e vidros utilizados na construção civil.

O PVB é um terpolímero do tipo randômico, formado por unidades vinil álcool, vinil acetato e vinil butiral. A Figura 4 apresenta sua estrutura química das três unidades formadoras do terpolímero PVB.

Figura 4. Estrutura química das três unidades formadoras do PVB . [31]

O PVB pode ser obtido pela reação do poli(álcool vinílico) com o butiraldeído, em meio ácido. O poli(álcool vinílico) é obtido por hidrólise do poli(acetato de vinila). Desta forma, justifica-se a ocorrência de grupos acetais residuais na estrutura do PVB [32, 33, 34].

O grande interesse no PVB está baseado em sua estrutura, que apresenta tanto unidades hidrofílicas quanto hidrofóbicas [35, 36]. As unidades hidrofóbicas do grupo (vinil butiral) garantem ao polímero boa processabilidade termoplástica e solubilidade em um grande número de solventes, enquanto que as hidrofílicas, do grupo (vinil álcool), fazem com que o polímero apresente afinidade com materiais inorgânicos, tais como os vidros [2, 34, 37].

Os filmes de PVB, utilizados em vidros laminados, são obtidos industrialmente pela mistura mecânica, em extrusora, do PVB puro, em forma de pó, com cerca de 30% em massa de plastificante. Esta mistura ocorre à temperatura de 150°C. Esses filmes

podem ser produzidos com diferentes tipos de plastificante, que diferem segundo os fabricantes. Os principais tipos de plastificante utilizados na produção dos filmes são: tetraetileno glicol diheptanoato (Dupont Chemical Co.), trietileno glicol di-2-etilhexanoato, butil benzil ftalatos e dibutil sebacato (Monsanto Chemical Co. e Union Carbide) [2, 33]. Foi observado que somente o PVB com alta massa molar, com 17-19% em massa de unidades (vinil álcool), 78-80% em massa de unidades (vinil butiral) e menos de 2% de unidades (vinil acetato), pode ser utilizado na produção de filmes para aplicação em vidros laminados, por possuir a resistência ao rasgo necessária [2].

O filme de PVB é um material amorfo e transparente, e para aplicações em vidros laminados apresenta espessura de aproximadamente 0,76 mm e índice de refração $n = 1,478$ (norma ASTM D542, a 23°C) [36, 38].

De acordo com a literatura [39], o filme de PVB pode ser tratado como um elastômero termoplástico, e o plastificante presente na formulação do filme é o responsável pelo seu caráter borrachoso [36].

O plastificante presente na formulação dos diferentes tipos de filme de PVB modifica o mecanismo de degradação do filme, devido a mudanças na estrutura química do material. Compreender o fenômeno de degradação térmica do filme de PVB é importante para que se possam inferir informações a respeito deste material, quando submetido a temperaturas elevadas. Assim, descrevem-se, a seguir, alguns mecanismos de degradação térmica do PVB e do filme de PVB encontrados na literatura.

2.4.1 Decomposição Térmica do Poli(vinil butiral).

O mecanismo de decomposição térmica do PVB tem sido estudado por diversos autores [31, 32, 33, 37, 40, 41, 42].

Kingston e Yuen [31] avaliaram a decomposição térmica do terpolímero PVB puro, sem adição de plastificante, pela técnica de Análise Gasosa (EGA) combinada à espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR) e análise de termogravimetria. Foram inicialmente, avaliadas duas amostras por análise termogravimétrica (TG/DTG). Uma primeira evaporação de voláteis ocorreu entre 91° e

180°C, a segunda evaporação ou o início da decomposição ocorreu a 200°C, com a introdução de 20% de oxigênio, e uma terceira evaporação, associada à quebra das cadeias do PVB, ocorreu a 201°C. As espécies voláteis identificadas na análise foram: água, butanal, butanal, ácido butanóico, acetona e 2-etil hexanal. Os primeiros produtos voláteis advindos da quebra da cadeia polimérica são água, butanal, ácido butanóico, butenal e acetona. O butanal e butenal foram atribuídos à degradação do anel da unidade vinil butiral. A análise por FTIR das amostras degradadas mostrou que ocorreu perda de grupo -OH, forte perda de anéis butiral, um aumento das ligações insaturadas carbono-carbono e formação de estruturas com tautomerismo ceto-enólico.

El-Din e Sabaa [33] estudaram a decomposição do PVB e do filme de PVB (plastificante: Ftalato de Metila, porcentagem de plastificante no filme não informada) pelas técnicas de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e medidas de viscosidade. A faixa de temperatura do estudo variou de 50 a 200°C, em atmosfera de ar-circulante, e tempo de ensaio de 6 horas. Inicialmente, foi observado que para o PVB a intensidade da banda carbonila decresce e alarga com o aumento da temperatura. A banda correspondente ao ciclo acetal, inicialmente decresce de intensidade até 50°C e praticamente desaparece quando a temperatura de degradação atinge 100°C. As bandas correspondentes ao grupo -OH e ao estiramento da ligação C-H foram alargadas e reduzidas em intensidade, quando a temperatura variou de 50 para 200°C. As medidas de viscosidade das amostras de PVB, em função do aumento da temperatura, indicaram que ocorreu cisão das cadeias e formação de ligações cruzadas, devido ao processo de decomposição térmica. A partir destes resultados os autores propuseram um mecanismo para o processo de decomposição térmica do PVB, que está apresentado na Figura 5.

Figura 5. Mecanismo de decomposição térmica do PVB [33].

De acordo com o mecanismo proposto pelos autores [33], apresentado na Figura 5, pode-se observar que a degradação térmica do PVB ocorre inicialmente no grupo vinil acetato (a unidade mais fraca da estrutura), que se destaca da cadeia principal. Em etapas subsequentes, a molécula sobre cisão e o anel da unidade vinil butiral abre, levando a formação de cadeias com ligações duplas C=C.

Os autores também compararam o processo de decomposição do PVB ao do filme de PVB (com plastificante). Foi reportado que o plastificante participa do processo de decomposição, pois suas unidades éster absorvem parte da energia térmica do processo, retardando a decomposição do terpolímero.

Leo et al. [42] estudaram a decomposição termo-oxidativa do terpolímero PVB puro na faixa de temperatura de 50 a 1000°C. Combinando técnicas de FTIR e de cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massa (GC/MS), os autores mostraram que o butanal, 2-butanal, ácido acético, ácido butanóico, 1-butanol, água, e CO₂ são os maiores produtos de decomposição. A Tabela 3 apresenta um resumo das informações reportadas pelos autores e dos estágios no qual ocorre a degradação do PVB, para diferentes atmosferas.

Tabela 3. Informações sobre o processo de decomposição do PVB, em diferentes atmosferas [42].

Estágio	Atmosfera de Nitrogênio			Atmosfera Ar		
	Faixa de Temperatura (°C)	Mecanismo	Método	Faixa de Temperatura (°C)	Mecanismo	Método
I	317-357	Desidratação do terpolímero (9%)	-----	280-310	Oxidação do terpolímero (7%)	-----
II	357-473	Decomposição térmica do PVB. Principais produtos gerados: butanal, hidrocarbonetos (85%)	TG	310-400	Oxidação térmica do PVB. Principais produtos gerados: butanal, hidrocarbonetos CO ₂ e água (71%)	TG FTIR
III	437-477	Decomposição de compostos cíclicos e compostos com ligação cruzada.	FTIR	400-460	Oxidação de compostos cíclicos, compostos com ligação cruzada. (9%)	-----
IV	-----	-----	-----	460-660	Oxidação de carbono residual (13%)	TG FTIR

Dhaliwal e Hay [32] avaliaram a decomposição térmica do filme de PVB, (plastificantes: dibutil ftalato, butil fenil ftalato, a porcentagem de plastificante presente no filme não foi informada pelos autores) através de ensaios, simultâneos, de termogravimetria e espectrometria de massa e por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho. Foi observado que existem duas regiões distintas de perda de massa: entre 200-300°C e 300-500°C, correspondente a 20-25% e 70% de perda de massa, respectivamente. Os voláteis, analisados por espectrometria de massa, correspondem ao ácido acético, butenol, butiraldeído, benzeno e tolueno, e representam produtos da decomposição térmica do PVB. Abaixo da temperatura de 250°C, praticamente não se detectou a presença de voláteis. Os voláteis são

observados a temperaturas acima de 260°C, onde inicialmente butiraldeído e butenol são produzidos pela decomposição do grupo butiral, seguida pela decomposição do grupo acetal, que produz ácido acético. Grupos aromáticos como o benzeno e tolueno, foram observados a temperaturas mais elevadas. Estes podem ser atribuídos à quebra de polienos, produzidos por reações de eliminação.

Análises de espectroscopia no infravermelho mostraram que para a faixa de temperatura de 200° a 250°C há redução na intensidade da banda de estiramento axial C-H e na banda C=O, e praticamente nenhuma mudança foi observada nas bandas referentes ao grupo butiral. Nesta faixa de temperatura o filme de PVB perdeu cerca de 25% em massa, e de acordo com os resultados de espectroscopia, esta perda foi atribuída apenas à perda de plastificante.

2.5 Poliamida-6

A poliamidas-6 ou poli[imino (1-oxopentametileno)] [43], doravante PA-6, ou também chamada de Nylon-6, representa uma grande parcela no consumo de plásticos de engenharia e pode ser encontrada com grande frequência em peças moldadas por injeção e embalagens plásticas, dentre outras aplicações. São polímeros alifáticos e lineares que apresentam grupos amida polares (-CONH-) regularmente espaçados. A estrutura química da PA-6 é apresentada na Figura 6.

Figura 6. Estrutura química do PA-6 [43].

A poliamida-6 é um polímero semi-cristalino, cuja estrutura depende da concentração dos grupos amida (-CONH-) e da simetria molecular. Esta classe de

poliamida apresenta cadeias poliméricas dispostas numa configuração tipo zigue-zague planar e compacta, com ligações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio [44, 45].

Devido a sua estrutura, a poliamida-6 apresenta uma alta temperatura de fusão ($\sim 220^{\circ}\text{C}$), o que permite sua utilização em temperaturas de trabalho relativamente elevadas. A Tabela 4 mostra as faixas de temperatura limite de trabalho da poliamida-6 [46].

Tabela 4. Temperatura limite de trabalho para PA-6 [46].

	Trabalho Contínuo ($^{\circ}\text{C}$)	Trabalho Esporádico ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)
PA-6	80-100	140-160	217-223

Acima da temperatura de fusão a poliamida-6 apresenta uma alta sensibilidade à oxidação, e a exposição prolongada ao meio ambiente gera um amarelecimento, acompanhado, pelo fenômeno de degradação [46].

Herrera et al. [47] avaliaram a cinética da degradação da poliamida-6 por análise termogravimétrica e observaram que a degradação em atmosfera de nitrogênio ocorre entre 350 e 475°C . Os maiores produtos de degradação observados foram CO_2 , H_2O , NH_3 e HCN .

CAPÍTULO III. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e as metodologias utilizadas neste trabalho.

3. Materiais.

Poli(vinil butiral)

Foram utilizados o terpolímero PVB puro e o filme comercial de poli(vinil butiral), formado pelo PVB e cerca de 30% em massa de plastificante, que neste caso é, o trietileno glicol di-2-etil hexanoato. O PVB e o filme de PVB foram fornecidos pela Solutia do Brasil. O filme de PVB possui designação comercial Saflex RB41. As principais propriedades do filme de PVB utilizado neste trabalho encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Principais propriedades do filme de PVB produzido pela Solutia do Brasil [38].

Propriedade		Norma ASTM
Índice de Fluidez (g/10min)*	2,88	D1238-94 ^a (235°C, 2,16kg)
Índice de Refração	1,478	D542 (23°C)
Massa específica (g/cm ³)	1,066	D792 (23°C)
Resistência à tração na ruptura (MPa)	23,8	D412
Alongamento na Ruptura (%)	190	D412
Módulo de Elasticidade (MPa)	24,4	D412 (23°C)
Dureza (Shore A)	57	F1362 (23°C)
Temperatura de Auto-ignição (°C)	400	D1929

A Figura 7 apresenta a estrutura química do plastificante trietilenoglicol di-2-etil hexanoato presente no filme de PVB utilizado neste trabalho. As propriedades do plastificante são apresentadas na Tabela 6 (propriedades fornecidas pelo fabricante).

Figura 7 - Estrutura química do trietilenoglicol di-2-etil hexanoato.

Tabela 6. Propriedades do plastificante trietilenoglicol di-2-etil hexanoato.

Estrutura química:	C₂₂H₄₂O₆
Pureza (%)	98
Massa específica (g/cm³)	0,95
Temperatura de Ebulição (°C)	209
Ponto de Fulgor (Flash) (°C)	97
Ponto de Resfriamento (°C)	< - 65

3.1.2 Poliamida-6

A poliamida-6 utilizada neste trabalho é um polímero comercial denominado MAZMID B260 natural, fornecido pela Mazzaferro Tecnopolímeros Ltda. A Tabela 7 apresenta as principais propriedades da PA-6.

Tabela 7. Propriedades da poliamida-6 MAZMID B260 natural.

Propriedade		Norma ASTM
Massa Específica (g/cm ³)*	1,14	D792 (23°C)
Resistência a Tração (MPa)	55,6	D638
Alongamento na Ruptura (%)	259	D638
Módulo de Elasticidade (MPa)	2075	D638
Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m)	107,8	D256
Índice de Fluidez (g/10min)	27,5	D1238-94 ^a (235°C, 2,16Kg)
Temperatura de Fusão (°C)	222	D789

* Dado fornecido pelo fabricante.

3.2 Equipamento Baseado no Princípio da Gota Pendente

O equipamento utilizado para avaliar a tensão superficial dos materiais poliméricos, baseado no método da gota pendente, possui como componentes principais:

1. Câmara experimental, onde a gota é formada;
2. Um sistema óptico para monitoramento da gota;
3. Um sistema de aquisição e processamento de imagem para inferir a tensão superficial a partir da geometria da gota [10,29].

A Figura 8 mostra uma fotografia do aparato experimental utilizado na medida da tensão superficial e interfacial de polímeros fundidos, baseado no método da gota pendente. O equipamento utilizado está localizado no Laboratório de Análise, Reologia e Processamento de Polímeros do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da USP.

Figura 8. Aparato experimental do método da Gota Pendente

3.3 Procedimento experimental para realizar os ensaios no equipamento de gota pendente

Filme de PVB e poliamida-6:

Para as análises de tensão superficial utilizando o método da gota pendente, o filme de poli(vinil butiral) foi cortado em pequenas tiras com cerca de 4cm de comprimento e 1,5mm de espessura. As tiras de filme de PVB foram secas a 120°C em ambiente de vácuo, 100mbar, por 2 horas.

Após este tempo, as tiras foram mantidas em estufa a vácuo a temperatura de 50°C, antes dos ensaios (tratamento térmico utilizado a fim de evitar a formação de bolhas durante o ensaio).

Para a realização do ensaio da gota pendente, uma tira de filme de PVB tratado foi colocada na agulha e, depois, a seringa foi montada. O conjunto foi encaixado no equipamento e posicionado. Então, o filme foi extrudado para formação da gota pendente.

Foram realizados três ensaios para cada temperatura estudada e cada ensaio teve duração de 5 horas. Durante este período o programa capturou e processou uma imagem a cada 5 minutos. O cálculo da tensão superficial da PA-6 seguiu o mesmo procedimento utilizado para o filme de PVB.

A densidade do PVB foi obtida utilizando a técnica de PVT e a da poliamida-6 foi obtida a partir de parâmetros termodinâmicos.

PVB puro:

Para a realização das medidas de tensão superficial do PVB puro, foi realizado o seguinte procedimento: pó de PVB foi inserido na agulha da seringa, então o pó foi prensado utilizando-se o embolo da seringa e todo o conjunto foi levado à estufa a vácuo, a uma temperatura de 280°C, para fusão do material e para eliminar bolhas. Após este procedimento, o conjunto foi montado no equipamento da gota pendente e iniciou-se o procedimento para determinar a tensão superficial do PVB.

Preparação de Filmes de PVB com diferentes frações mássicas de plastificante:

Foram preparadas misturas com 5%, 10% e 20% em massa de plastificante em PVB, para realização de medidas de tensão superficial do filme, no equipamento da gota pendente.

Os filmes de PVB foram assim preparados: PVB e plastificante foram mecanicamente misturados em um béquer de Politetrafluoretileno (PTFE) (devido a grande afinidade entre o PVB e vidro, o que tornaria a remoção do filme muito difícil caso fosse preparado em béquer de vidro) e o béquer foi colocado em estufa a vácuo, a temperatura de 150°C, por cerca de 10min.

3.4 Procedimentos para Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os filmes de poli(vinil butiral) e o terpolímero PVB puro, obtidos após ensaio pelo método da gota pendente, foram analisados por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho, utilizando o equipamento marca Nicolet, modelo Magna IR 560 ESP, com resolução de 4cm^{-1} , disponível no laboratório de Cerâmicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da USP.

As gotas analisadas pelo método da gota pendente, assim como o PVB puro, o filme de PVB original e o filme tratado (120°C , 5h em estufa a vácuo), foram dissolvidos em etanol, utilizando concentração de 10 mg/ml. Entretanto, apenas o PVB puro, o filme de PVB virgem e o filme tratado termicamente dissolveram completamente em etanol. As gotas utilizadas para a análise de tensão superficial foram parcialmente dissolvidas em etanol devido à formação de uma calota na superfície da gota. Neste caso o seguinte procedimento foi adotado: as gotas retiradas do ensaio de gota pendente foram pesadas, dissolvidas em etanol e o material dissolvido foi separado do material não dissolvido. O material não dissolvido foi seco em estufa à vácuo, a 50°C por 24 horas. Então, as massas das amostras não dissolvidas foram determinadas e, com base na massa total das gotas, as massas referentes ao material dissolvido foram inferidas. O material não dissolvido foi diretamente colocado sobre pastilha de KBr. As amostras dissolvidas, as quais ainda se encontravam em solução de etanol, foram gotejadas sobre pastilha de KBr e secas em estufa à vácuo por 24 horas a 50°C (até se obter filmes secos). Os espectros obtidos por FTIR foram utilizados para o cálculo da área relativa às principais bandas presentes nas amostras. Como as concentrações de amostra de PVB e de filme de PVB presentes nas pastilhas de KBr variaram em função da temperatura de ensaio utilizada na gota pendente e no tratamento térmico, as análises de FTIR mostraram apenas resultados qualitativos, refletindo as principais tendências das bandas presentes nas amostras.

A Tabela 8 mostra as amostras avaliadas por espectroscopia de absorção no infravermelho.

Tabela 8. Amostras analisadas por FTIR.

	Virgem	Tratado	240°C	245°C	250°C	255°C	260°C
PVB Filme	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok
PVB Puro	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok

3.5 Análise de Espectroscopia no Ultravioleta/Visível (UV/VIS).

A técnica de Absorção da radiação no Ultravioleta/Visível esta baseada na transição entre os níveis eletrônicos de energia das macromoléculas, e como resultado desta absorção um espectro de absorção eletrônica é obtido [48]. Parte dos fótons incidente é absorvida e a parte destes fótons que não interagem com a matéria são transmitidos. Como resultado deste ensaio um espectro de absorção é obtido em relação à absorbância (A) ou transmitância (T) relativa a cada comprimento de onda incidente. A absorbância e a transmitância são grandezas inversamente proporcionais, relação que pode ser expressa através da Equação 10.

$$A = -\log_{10} T \quad (10)$$

Para melhor compreender como a radiação ultravioleta interage com o PVB, foi realizado o espectro de absorbância deste polímero para o PVB puro.

3.5.1 Procedimentos Para Espectroscopia no Ultravioleta/Visível (UV/VIS)

As análises de espectroscopia no Ultravioleta Visível foram realizadas em Espectrofotômetro SHIMADZU MultiSpec 1501, no modo absorbância. Este

equipamento se encontra disponível no Laboratório de Biomateriais Poliméricos, localizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

As análises foram realizadas utilizando PVB puro. O PVB foi colocado no equipamento de gota pendente e submetido às mesmas condições impostas durante a análise para determinar a tensão superficial (faixa de temperatura de ensaio: 240°C a 260°C, tempo de ensaio: 5 horas). O material obtido foi prensado entre duas placas de vidro aquecidas, utilizando um equipamento de estagio a quente acoplado ao Microscópio Óptico, a temperatura de 240°C, durante 10s.

A Tabela 9 apresenta as amostras analisadas por espectroscopia de absorção no Ultravioleta/Visível.

Tabela 9. Amostras analisadas por UV/VIS.

	Virgem	Tratado	240°C	250°C	255°C	260°C
PVB Puro	ok	ok	ok	ok	ok	ok

3.6 Procedimento para Análise de Espectroscopia Eletrônica para Análise Química.

Essas análises foram realizadas pelo Dr Leon Gengembre e são aqui reportadas para esclarecer os resultados de tensão superficial obtidos. Esses dados serão reportados em uma publicação futura.

As análises de espectroscopia eletrônica para análise química, doravante ESCA, foram realizadas utilizando o espectrômetro ESCALAB 220XL. A linha monocromática Al K_{α} (1486,6 eV) foi utilizada para excitação com a aplicação de 200W de potência, proporcionando um foco na amostra de diâmetro $\sim 800\mu\text{m}$. O espectrômetro foi operado no modo passagem de energia constante ($E_{\text{pass}} = 20 \text{ eV}$) para gerar um espectro de alta resolução, usando-se lentes eletromagnéticas. Para compensar o efeito de carga durante a análise foi aplicada uma fonte de elétrons de 6 a 8eV nas amostras, utilizando-se um diafragma de aço de 2mm. As energias de separação foram

relacionadas ao nível de energia do núcleo C1s a 285eV para as espécies de carbono ($-\text{CH}_2-$). Durante o experimento o nível de vácuo foi menor que 10^{-7} Pa. As análises quantitativas e simulação espectral foram obtidas utilizando-se o software Eclipse fornecido pela VG Scientific. As análises foram realizadas no laboratório de Catálise da Universidade de Lille, França.

A Figura 9 apresenta uma análise de ESCA para o terpolímero PVB, onde se tem a curva e o ajuste de curva que indica os grupos constituintes da amostra de PVB.

Figura 9. Curva e ajuste de curva de ESCA do PVB.

A Tabela 10 apresenta as amostras analisadas por análise de espectroscopia eletrônica para análise química e as respectivas temperaturas estudadas.

Tabela 10. Amostras analisadas por ESCA.

	Virgem	Tratado	240°C	245°C	250°C	255°C	260°C
PVB Filme	ok	ok	Ok	ok	ok	ok	ok
PVB Puro	ok	ok	Ok	ok	ok	ok	ok

3.7 Procedimentos para Análise Termogravimétrica (TG)

Análises termogravimétricas do filme de PVB foram realizadas utilizando um equipamento marca Shimadzu, modelo TG50, disponível no laboratório de Análise Térmica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola Politécnica da USP.

As análises foram realizadas em atmosfera inerte (argônio), segundo o seguinte procedimento: as amostras foram aquecidas a 10°C/min, da temperatura ambiente até a temperatura de ensaio utilizada no equipamento da gota pendente: 240°, 250° ou 260°C. Esta temperatura foi mantida constante durante 5h. Então, as amostras foram novamente aquecidas, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 400°C. Todos os ensaios foram realizados com filmes de PVB pré-tratados a 120°C, por 2h, em estufa a vácuo.

Também foi realizado um ensaio que simula o pré-tratamento realizado nos filmes de PVB: filmes de PVB virgem foram aquecidos, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, até a temperatura de 120°C. Esta temperatura foi mantida por 2h.

A Tabela 11 mostra as amostras analisadas por análise termogravimétrica e as respectivas condições de ensaio utilizadas.

Tabela 11. Amostras analisadas por TG.

	120°C/2h	240°C/5h	250°C/5h	260°C/5h
PVB Filme	ok	Ok	ok	ok

As Tabelas 12 e 13 mostram um resumo de todas as análises realizadas neste trabalho para o terpolímero PVB puro e para o filme de PVB.

Tabela 12. Resumo das análises do filme de PVB.

PVB Filme	Virgem	Tratado	240°C	245°C	250°C	255°C	260°C
Gota pendente	----	----	Ok	ok	ok	ok	ok
TG	----	ok	Ok	----	ok	----	ok
FTIR	ok	ok	Ok	ok	ok	ok	ok
UV/Vis	----	----	----	----	----	----	----
ESCA	ok	ok	Ok	ok	ok	ok	ok

Tabela 13. Resumo das análises do PVB puro.

PVB Puro	Virgem	Tratado	240°C	245°C	250°C	255°C	260°C
Gota pendente	----	----	Ok	ok	ok	ok	ok
TG	----	----	----	----	----	----	----
FTIR	ok	ok	Ok	ok	ok	ok	ok
UV/Vis	ok	ok	Ok	----	ok	ok	ok
ESCA	ok	ok	Ok	ok	ok	ok	ok

CAPÍTULO IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são descritos os principais resultados referentes à tensão superficial do filme comercial de poli(vinil butiral), PVB, terpolímero PVB e da poliamida-6 (PA-6). Os resultados apresentados no item 4.1 mostraram que a tensão superficial do filme de PVB decresce linearmente com o aumento de temperatura. Entretanto, a entropia de superfície ($-\frac{d\gamma}{dT}$; onde γ é a tensão superficial e T a temperatura) foi maior que as normalmente apresentadas por polímeros fundidos. Como este comportamento pode estar relacionado a mudanças na estrutura química do filme de PVB durante a análise de tensão superficial, essas possíveis mudanças foram avaliadas por: análises termogravimétricas, análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise química elementar (ESCA). Assim, os itens subseqüentes ao 4.1 apresentam as análises realizadas, e estas estão divididas entre análises realizadas com o filme de PVB e com o PVB puro. Como o filme de PVB é formado pela mistura do terpolímero PVB e plastificante, as análises dos componentes puros permitiram distinguir as alterações ocorridas em cada um deles. O último item deste capítulo apresenta a tensão superficial da poliamida-6 para temperaturas de 250° (temperatura na qual a blenda PA-6/PVB é processada) e 260°C.

4.1 Tensão superficial do Poli(vinil butiral).

4.1.1. Tensão do filme de PVB

A Figura 10 mostra uma imagem típica de gota pendente. A Figura 10(a) mostra uma gota pendente de filme de PVB no início do experimento e a Figura 10(b) mostra a gota pendente após 5 horas. Pode-se observar um alongamento na forma da gota em relação à forma inicial. Este tipo de evolução é típico em medidas de tensão superficial de polímeros fundidos pelo método da gota pendente.

Figura 10. Evolução da gota Pendente. (a) no início do experimento (b) após 5 horas.

A Figura 11 mostra um gráfico típico de análise da tensão superficial em função do tempo, obtido pela análise da imagem da gota pendente. A Figura apresenta dados obtidos para uma gota de filme de PVB, a 245°C. Após a gota ter atingido o equilíbrio mecânico, o valor da tensão superficial estabiliza, e este valor corresponde à tensão superficial do polímero fundido. A duração do experimento foi de 5 horas e o equilíbrio mecânico foi alcançado após 100 min, que corresponde ao tempo de equilíbrio necessário para obter o valor da tensão superficial usando o método da gota pendente. Para a determinação da tensão superficial é realizada uma média aritmética dos valores de tensão superficial a partir do ponto de equilíbrio mecânico (tempo correspondente a 100 min).

Figura 11. Gráfico típico da tensão superficial em função do tempo para filme de PVB a 245°C.

Os valores experimentais obtidos para tensão superficial e densidade do filme de poli(vinil butiral) estão apresentados na Tabela 14. Esses valores correspondem a uma média de resultados obtidos para três diferentes experimentos. Note que o valor reportado na Tabela 14 para 245° C é diferente daquele apresentado no gráfico, uma que o valor apresentado no gráfico foi multiplicado pela densidade do filme PVB.

Tabela 14. Valores experimentais da tensão superficial e densidade dos filmes de poli(vinil butiral).

Temperatura (°C)	γ (m.N.m ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)
240	36,4 ± 0,2	0,87
245	32,0 ± 0,3	0,86
250	30,6 ± 0,1	0,86
255	26,4 ± 0,3	0,86
260	23,4 ± 0,2	0,85

Os valores de tensão superficial apresentados na Tabela 14 possuem a mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para outros polímeros fundidos. A Figura 12 mostra a tensão superficial do filme de poli(vinil butiral) em função da temperatura. Os símbolos representam dados experimentais. A reta na Figura 12 representa o melhor ajuste dos pontos obtidos por regressão linear. Pode ser observado que a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura, o que é termodinamicamente esperado. A equação de reta obtida pelo ajuste linear da tensão superficial em função da temperatura é:

$$Y(T) = 187 - 0.63 T \quad R^2 = 0.9772 \quad (11)$$

O valor do coeficiente angular da reta (0.6 mN.m⁻¹K⁻¹) apresenta-se muito maior (mais de 10X, vide Tabela 1) que os valores encontrados freqüentemente na literatura para outros polímeros, o que pode ser atribuído a mudanças na estrutura química do filme de PVB durante as análises de gota pendente.

Figura 12. Tensão superficial em função da temperatura para filme de poli(vinil butiral).

O fato da entropia de superfície ($0.6 \text{ mN.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) apresentar-se cerca de uma ordem de grandeza acima das normalmente apresentadas por polímeros fundidos, pode ser um indicativo de mudança na estrutura química do filme de PVB, podendo esta mudança estar atrelada a degradação térmica do material. Para se avaliar a estrutura química do PVB e sua possível alteração pela exposição a altas temperaturas e por longos períodos de tempo, no qual o filme foi exposto durante o ensaio de gota pendente, foram realizadas análises termogravimétricas, espectroscopia no infravermelho e análise química elementar, que serão apresentadas no item 4.2.

Para avaliar a influência do plastificante presente no filme de PVB na tensão superficial do filme de PVB foram realizados ensaios com filmes de PVB puro e filme de PVB com diferentes concentrações de plastificante.

4.1.2 Análise da tensão superficial do Poli(vinil butiral) puro

Não foi possível avaliar a tensão superficial do terpolímero PVB, devido a não formação de gota pendente na temperatura de ensaio. Foram realizadas tentativas para obtenção de gotas na faixa de temperaturas variando entre 240 e 280°C, no equipamento da gota pendente. A Figura 13 mostra a tentativa de se obter uma gota pendente de PVB puro a temperatura de 260°C.

Figura 13. Gota pendente de PVB puro.

4.1.2 Avaliação da Influência da concentração de plastificante na tensão superficial do filme de Poli(vinil butiral).

A fim de se avaliar a influência da concentração de plastificante presente no filme de PVB no valor da sua tensão superficial foram preparadas amostras de filme de PVB, a partir da mistura mecânica do copolímero PVB e plastificante, a diferentes concentrações: 5%, 10% e 20% em massa de plastificante. Estes filmes foram submetidos aos mesmos procedimentos experimentais anteriormente realizados para o filme de PVB comercial (tratamento térmico a 120°C, por 2h, em estufa a vácuo). Após o tratamento térmico os filmes foram submetidos à análise de tensão superficial pelo método da gota pendente. A temperatura em que os ensaios foram realizados variou entre 240°C e 260°C. Entretanto, neste caso, o procedimento de tratamento térmico não

foi adequado para eliminar as bolhas de ar presentes nos filmes, impossibilitando as medidas de tensão superficial pelo método da gota pendente como pode ser visto na Figura 14 que mostra uma gota de filme de PVB com 30% em massa de plastificante, a temperatura de 250°C. Comportamento semelhante foi observado para as outras temperaturas estudadas.

Figura 14. Gota pendente de filme de PVB com 20% em massa de plastificante.

4.2 Análise do filme comercial de PVB

Neste item são apresentadas as análises que visam avaliar as possíveis alterações químicas ocorridas na estrutura química do filme de PVB durante os ensaios de gota pendente. O objetivo deste estudo é compreender os resultados reportados para a entropia de superfície do filme de PVB, que apresentou um valor acima dos normalmente encontrados na literatura. Para tal foram realizadas análises termogravimétricas, espectroscopia de absorção no infravermelho e análise química elementar.

4.2.1 Análise térmica do filme de PVB comercial

A fim de avaliar a perda de massa do filme de PVB durante o tratamento térmico pelo qual as amostras passam antes do ensaio de gota pendente e durante o ensaio, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) dos filmes de PVB. As amostras foram aquecidas à temperatura de 240°C, 250°C e 260°C e permaneceram nesta

temperatura por 5 horas. Desta forma foi possível “simular” e avaliar a perda de massa do filme de PVB durante o ensaio de gota pendente. Também foi realizada uma análise a temperatura de 120°C, com patamar de 2 horas.

A Figura 15 mostra a curva termogravimétrica do filme de PVB para a temperatura de 120°C. Esta análise foi realizada a fim de verificar se há perda de massa quando o filme de PVB foi submetido ao tratamento térmico, anterior ao ensaio de gota pendente. A Figura 16 mostra a curva termogravimétrica para a temperatura de 240°C. Comportamento semelhante foi observado para as outras temperaturas estudadas. A curva em verde representa a rampa de temperatura utilizada, a curva em vermelho representa o processo de perda de massa da amostra durante o ensaio e a curva em azul mostra a região onde foi calculada a perda de massa da amostra (com patamar de 3h para a simulação do tratamento térmico e com patamar de 5h para as amostras de 240°C, 250°C ou 260°C).

Figura 15. Curva de TG do filme de PVB a 120°C por 2h.

Figura 16. Curva de TG do filme de PVB a 240°C por 5h.

A Tabela 15 mostra, de forma resumida, os resultados obtidos pelas análises termogravimétricas dos filmes de PVB. A Tabela 15 também apresenta os resultados obtidos por A .K Dhaliwal e J.N. Hay [32], que estudaram a perda de massa do filme de PVB. Entretanto, neste estudo os autores realizaram ensaios com taxa de aquecimento continua, sem o emprego de um patamar.

Tabela 15. Resultado de TG dos filmes de PVB.

Amostra	Perda de Massa (%)	Perda de Massa (%) [32]
120°C	0,9	----
200°C	-----	15
240°C	21,0	22
250°C	23,3	24
260°C	20,9	-----
265°C	-----	25

Os resultados apresentados na Tabela 15 mostram que não ocorre perda de massa significativa para a temperatura de 120°C. Portanto, aparentemente, o tratamento térmico não modifica a amostra, fato este a ser verificado por outras técnicas como a espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e análise química elementar. Para as demais temperaturas foram verificadas perdas de massa de aproximadamente 20%. A perda de massa apresentada pode ser resultante da evaporação de parte do plastificante contido no filme de PVB [1,32]. A Tabela 15 também mostra que os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os resultados reportados por Dhaliwal e Hay [32].

4.2.2 Análises de Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) do filme de PVB

As análises de FTIR dos filmes PVB foram divididas em duas etapas: a primeira traz os espectros da parte não degradada, ou seja, da parte do filme que ficou dissolvida em etanol e a segunda traz os espectros referentes à parte degradada, sendo esta a parcela que não dissolveu em etanol, conforme descrito no item 3.4.

As gotas de PVB, após o ensaio de gota pendente, foram pesadas e dissolvidas em 10 mg/ml de etanol. A parte dissolvida foi identificada pela temperatura de ensaio e

a parte não dissolvida foi identificada pela temperatura de ensaio, seguida pela designação “deg”.

A Figura 17 mostra os espectros de FTIR das amostras de filme de PVB (original e submetido ao tratamento térmico) e das gotas de filme utilizadas para análise de tensão superficial.

Figura 17. Espectros no Infravermelho do filme de PVB (original e tratado termicamente) e das gotas utilizadas para análise de tensão superficial.

Os espectros de absorção no infravermelho apresentam banda de absorção em 3480 cm^{-1} correspondente ao grupo -OH de álcool. A presença da banda referente à deformação axial do grupo -OH deve-se somente à hidroxila presente em álcool e não à presença de água, fato este confirmado pelo não aparecimento de uma banda próximo a 1600 cm^{-1} . Observa-se também na Figura 17 a banda referente à deformação axial de C-H em 2870 cm^{-1} . O espectro também apresenta a banda correspondente ao grupo carbonila em 1735 cm^{-1} , presente nas unidades vinil acetato do PVB e unidades éster do plastificante (trietileno glicol di-2-etil hexanoato). Observa-se a banda referente à deformação axial assimétrico do grupo C-O-C em 1050 cm^{-1} , correspondente à absorção característica de éteres acíclicos (plastificante). O grupo C-O-C presente em anel de seis átomos (da unidade vinil butiral) absorve na mesma frequência dos éteres acíclicos. O grupo C-C(=O)-O referente ao acetato de vinila, presente na estrutura do PVB, absorve a uma frequência um pouco menor que os ésteres, entre $1190\text{ -}1140\text{ cm}^{-1}$ [49].

A Tabela 16 apresenta os valores de fração mássica relativa à parte não dissolvida e dissolvida em etanol das amostras de filme de PVB, com e sem tratamento térmico para as cinco temperaturas nas quais foi determinada a tensão superficial. Os dados reportados na Tabela 16 correspondem a média de 3 medidas. Cabe aqui novamente ressaltar que os resultados obtidos por FTIR são qualitativos, uma vez que a massa de amostra analisada variou em função da temperatura de ensaio utilizada na gota pendente e no tratamento térmico.

Tabela 16. Fração mássica de filme de PVB dissolvido e não dissolvido em etanol.

Amostra	Massa Total (mg)	Fração Mássica de Filme Dissolvido (%)	Fração Mássica de Filme não-Dissolvido (%)
Virgem	8,3	100	0
Tratado 120°C 2h	11,6	100	0
240°C 5h	7,7	65±2	35±2
245°C 5h	12,0	84±3	16±3
250°C 5h	14,3	29±2	71±2
255°C 5h	9,8	13±5	87±5
260°C 5h	12,9	23±3	77±3

Os resultados apresentados na Tabela 16 mostram que com o aumento da temperatura obteve-se um aumento na fração mássica da parte não dissolvida, em relação à parte dissolvida. Esta parcela de massa não dissolvida esta correlacionada à modificação na estrutura química do PVB, gerada pelo efeito da temperatura e tempo de exposição. O fato desta nova estrutura não ser solúvel em etanol pode ser correlacionado com a formação de ligações cruzadas, como proposto no estudo de degradação térmica de El-Din e Sabaa [33].

4.2.2.1 FTIR dos filmes de PVB dissolvidos em etanol.

A Figura 18 mostra os espectros de infravermelho relativos à parte dissolvida em etanol das gotas pendentes utilizadas para determinação da tensão superficial do filme de PVB, para as cinco temperaturas estudadas, e dos filmes original e tratado (seco em estufa a vácuo, por 2 horas, a 120°C).

Figura 18. Espectros de FTIR da parte não degradada dos filmes de PVB.

A partir da análise dos espectros apresentados na Figura 18 foi calculada a área relativa à banda referente à deformação axial assimétrico do grupo C-O-C, em 1050cm^{-1} , presente nas unidades vinil butiral do PVB e no plastificante (trietileno glicol di-2-etil hexanoato). Também foram calculadas as áreas relativas à banda C-C(=O)-O, presente na unidade vinil acetato do PVB, da banda relativa ao grupo carbonila (C=O), em 1735cm^{-1} , e da banda relativa ao grupo -OH, próximo a 3480cm^{-1} . Os dados relativos à atribuição, identificação, e quantificação das áreas das principais bandas apresentadas na Figura 18 são reportados na Tabela 17. Os valores reportados na Tabela 17 são médias de 3 ensaios.

Tabela 17. Quantificação da análise de FTIR para filmes de PVB (parte dissolvida em etanol).

Banda (cm⁻¹) Amostra	1735 (C=O)	3480 -OH	1050 C-O-C	1140 C-C(=O)-O
Virgem	3,7	65,2	1,7	6,0
Tratado 2h 120°C	3,2	65,19	1,6	5,1
240°C 5h	2,0	43,9	1,0	3,9
245°C 5h	1,5	30,1	1,1	3,8
250°C 5h	0,9	28,5	0,9	3,4
255°C 5h	0,2	16,6	0,6	2,2
260°C 5h	0,1	9,7	0,4	1,0

Os resultados das quantificações das áreas das principais bandas presentes nas amostras de filme mostraram a seguinte tendência: redução das áreas das bandas que possuem grupos polares, presentes na estrutura do PVB e do plastificante.

As Figuras 19 e 20 mostram uma ampliação da Figura 18 para a faixa de número de onda de 1900 a 1500 cm⁻¹ e de 1300 a 500 cm⁻¹, respectivamente.

Figura 19. Espectro de infravermelho das amostras de filme de PVB dissolvidas em etanol, para número de 1900 a 1500 cm^{-1} .

Figura 20. Espectro de infravermelho das amostras de filme de PVB dissolvidas em etanol, para número de onda de 1300 a 500 cm^{-1} .

As Figuras 19 e 20 confirmam os resultados reportados na Tabela 17. Observa-se uma provável tendência de redução das áreas relativas à banda do grupo C=O (em 1735 cm^{-1}) com o aumento da temperatura. A presença da banda C=O é atribuída às unidades vinil acetato do PVB e grupos éster do plastificante. A redução ocorreu para todas as amostras de gota pendente estudadas e parece ser muito significativa para as amostras submetidas a temperaturas acima de 250°C . Os espectros apresentados na Figura 20 também mostram a mesma tendência de redução de área, em função do aumento da temperatura, para a banda relativa à deformação axial assimétrico do grupo C-O-C, em 1050 cm^{-1} , respectivamente presentes na estrutura do PVB (vinil butiral) e no plastificante. Novamente, observa-se que as mudanças são mais significativas acima de 250°C . A mesma tendência também ocorreu a 1140 cm^{-1} , que representa o estiramento das unidades vinil acetato do PVB (C-C(=O)-O). As reduções acentuadas das unidades C=O, -OH e C-O-C estão de acordo com o mecanismo de degradação proposto por El-Din e Sabaa [33], onde a primeira estrutura a se romper durante o processo de degradação térmica do filme de PVB é a unidade vinil acetato (unidade mais fraca presente na estrutura do PVB) seguida pelas unidades vinil butiral e vinil álcool. Cabe ressaltar que a presença do plastificante retarda o processo de degradação e que o mecanismo proposto pelos autores baseia-se em ensaios realizados na faixa de temperatura de 50 a 200°C . [33].

4.2.2.2 FTIR dos filmes de PVB não dissolvidos em etanol

A Figura 21 mostra os espectros de FTIR das amostras de filme de PVB relativos à parte não dissolvida em etanol. Apenas as amostras de gotas ensaiadas a temperaturas acima de 240°C apresentaram frações mássicas não solúveis em etanol. Os dados relativos à fração mássica não dissolvida são apresentados no item 4.2.2.

Figura 21. Espectros de FTIR da parte dos filmes não dissolvida em etanol.

A Figura 21 apresenta as mesmas bandas características dos espectros de FTIR mostrados na Figura 18 (referente a parte dissolvida dos filmes de PVB). Entretanto, a intensidade de radiação absorvida foi, aparentemente, reduzida nos filmes degradados e observa-se a formação de novas bandas, na faixa de número de onda de 1700 a 1600 cm^{-1} .

As Figuras 22 e 23 mostram uma ampliação da Figura 21 para a faixa de número de onda de 1900 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} e de 1300 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , respectivamente. A Tabela 18 mostra os dados relativos à atribuição, identificação, e quantificação (área das bandas) das principais bandas presentes nas Figuras 21. Os valores reportados na Tabela 18 são médias de 3 ensaios.

Tabela 18. Quantificação da análise de FTIR para filmes de PVB (parte não dissolvida em etanol).

Banda (cm⁻¹) Amostra	1740 C=O	3480 OH	1050 C-O-C	1140 C-C(=O)-O
240°C 5h	1,0	47,3	0,3	1,2
245°C 5h	1,2	31,3	0,2	0,9
250°C 5h	0,7	22,9	0,1	0,5
255°C 5h	0,4	15,8	0,1	0,4
260°C 5h	0,2	2,7	0,1	0,2

Os resultados apresentados na Tabela 18 estão de acordo com os resultados reportados para os filmes não degradados: redução das áreas relativas aos grupos polares presentes na estrutura do PVB e do plastificante. Em particular, para o filme degradado observa-se que as áreas referentes às bandas dos grupos polares são menores do que as áreas dos filmes dissolvidos em etanol. Essas reduções são ainda mais consideráveis quando se considera que a massa de amostra analisada aumenta.

Figura 22. Espectro de Infravermelho de amostras de filme de PVB, para número de onda de 1900 a 1500 cm^{-1} (parte não dissolvida).

Figura 23. Espectro de Infravermelho das amostras de filme de PVB não dissolvidas em etanol, para número de onda de 1300 a 500 cm^{-1} .

Os espectros da Figura 22 e 23 comprovam a tendência de redução das áreas atribuídas aos grupos polares do filme de PVB. Na figura 22 observa-se redução das áreas referentes à banda da carbonila, em 1735 cm^{-1} . Também foi observado na Figura 22 o surgimento de uma nova banda a 1720 cm^{-1} , referente ao grupo C=O, que apresenta-se em diferentes posições na cadeia, e outra banda a 1650 cm^{-1} , correspondente à deformação axial da ligação C=C de alcenos [49]. A Figura 23 apresenta redução nas áreas da banda relativa ao deformação axial assimétrico do grupo C-O-C em 1050 cm^{-1} . Mudanças significativas também ocorreram no grupo C-C(=O)-C, com absorção em 1140 cm^{-1} .

Os resultados qualitativos obtidos por análise de espectroscopia no infravermelho de amostras de filme de PVB submetidas à ensaios de gota pendente corroboram com o processo de degradação térmica do filme de PVB proposto por El-Din et al. [33]. Também, os resultados obtidos por FTIR podem ser associados aos resultados de tensão superficial do filme de PVB. Quando o filme de PVB é exposto a altas temperaturas, por longos períodos de tempo, o mesmo degrada. A degradação causa a perda dos grupos polares presentes na estrutura do PVB, tornando-o menos polar. A perda de grupos polares pode explicar o alto valor apresentado pela entropia de superfície $-\left(\frac{d\gamma}{dT}\right)$: com o aumento da temperatura a estrutura inicial do filme de PVB é modificada e o valor de tensão superficial obtido se aproxima dos valores tipicamente encontrados para polímeros apolares como o polipropileno e polietileno.

Para melhor compreender os resultados de FTIR reportados para o filme de PVB, o PVB puro (copolímero) também foi analisado. Também foram realizadas análises de ESCA para o filme de PVB e PVB puro. Os resultados estão reportados nos itens a seguir.

4.2.3 FTIR do PVB puro

As análises de FTIR do terpolímero PVB puro foram divididas em duas etapas: a primeira traz os espectros da parte dissolvida em etanol e a segunda traz os espectros referentes à parte não dissolvida em etanol, conforme descrito no item 3.4.

As gotas do terpolímero PVB puro, obtidas após o ensaio de gota séssil, foram pesadas e dissolvidas em etanol, utilizando a concentração de 10mg de terpolímero/ml de etanol.

A Figura 24 mostra os espectros de FTIR, para as amostras de PVB puro. A parte não dissolvida foi indicada pela temperatura de ensaio, acompanhado pela designação “deg”. Para a parte dissolvida foi utilizado apenas a condição de ensaio da amostra.

Figura 24. Espectros no Infravermelho do PVB puro (original e tratado termicamente) e para as cinco temperaturas de ensaios de gota pendente.

Os espectros de infravermelho apresentados na Figura 24 mostram uma banda de absorção em 3480 cm^{-1} atribuída ao grupo -OH de álcool. Observa-se também na Figura 24 uma banda referente a deformação axial de C-H em 2870 cm^{-1} . O espectro também apresenta a banda de absorção do grupo carbonila (C=O) em 1735 cm^{-1} , a banda referente à deformação axial assimétrica do grupo C-O-C em 1050 cm^{-1} e a banda referente ao grupo C-C(=O)-O em 1140 cm^{-1} [49].

A Tabela 19 apresenta as frações mássicas relativas às partes do terpolímero PVB puro não dissolvidas e dissolvidas em etanol, com e sem tratamento térmico, para as cinco temperaturas estudadas. Os valores reportados na Tabela 19 são médias de 3 ensaios. Aqui, novamente ressaltamos que os resultados obtidos por FTIR são qualitativos, uma vez que a massa de PVB analisada variou em função da temperatura de ensaio utilizada na gota pendente e no tratamento térmico.

Tabela 19. Fração Mássica de PVB puro.

Amostra	Massa total (mg)	Fração mássica de filme dissolvido (%)	Fração mássica de filme não-dissolvido (%)
Virgem	10,3	100	0
Tratado 120°C 2h	10,7	100	0
240°C 5h	10,8	51±5	49±5
245°C 5h	10,6	40±3	60±3
250°C 5h	10,4	39±2	61±2
255°C 5h	10,4	40±4	60±4
260°C 5h	10,7	30±3	70±3

Os resultados apresentados na Tabela 19 mostram que o tratamento térmico, aparentemente, não gera nenhuma alteração química na estrutura do PVB puro. O

mesmo resultado foi reportado para os filme de PVB (item 4.2.2). Entretanto, as amostras submetidas a temperaturas iguais ou superiores a 240°C já apresentam frações mássicas não dissolvidas em etanol. As frações mássicas não dissolvidas em etanol são superiores a obtidas para os filmes de PVB submetidos às mesmas condições de ensaio. Os resultados de dissolução do filme de PVB e do PVB puro mostram que para todas as condições de ensaio de gota pendente há alterações na estrutura do material e que o processo de degradação pode estar sendo retardado pela presença do plastificante no filme [33].

4.2.3.1 FTIR do PVB puro dissolvido em etanol

A Figura 25 mostra os espectros de absorção no infravermelho do terpolímero PVB puro, relativos à parte dissolvida em etanol. As amostras foram obtidas por ensaios realizados com gota séssil, utilizando as mesmas condições empregadas para as análises de tensão superficial do filme de PVB pelo método da gota pendente. A Figura 25 apresenta os espectros das seguintes amostras: PVB original (sem tratamento), PVB tratado e PVB submetido a cinco condições de ensaio.

Figura 25. Espectros de FTIR da parte dissolvida em etanol.

Os espectros de FTIR apresentados na Figura 25 mostram uma banda de absorção do grupo carbonila (C=O) em 1735cm^{-1} , a banda relativa ao grupo -OH, próximo a 3480cm^{-1} e a banda relativa ao grupo C-C(=O)-O, com absorção em 1140cm^{-1} . Também pode ser observado a banda em 1050cm^{-1} , referente à deformação axial assimétrica do grupo C-O-C, presente na unidade vinil butiral do PVB.

Para uma análise mais detalhada da Figura 25 duas regiões do espectro foram ampliadas, uma região entre 1900cm^{-1} e 1500cm^{-1} (Figura 26) e outra entre 1300cm^{-1} e 500cm^{-1} (Figura 27).

Figura 26 .Espectro de Infravermelho das amostras de PVB para número de onda na região de 1900 até 1500cm^{-1} (parte dissolvida).

Figura 27 .Espectro de Infravermelho das amostras estudadas para número de onda na região de 1300 até 500 cm^{-1} (parte dissolvida).

Pode ser visto nas Figuras 26 e 27 que o espectro do PVB original (sem tratamento) é muito semelhante aos espectros das amostras submetidas às condições de ensaio e ao tratamento térmico. Observa-se apenas uma redução nas áreas relativas às bandas dos grupos polares do PVB.

A Tabela 20 mostra um resumo dos dados relativos à atribuição, identificação, e quantificação (área) das principais bandas presentes na parte dissolvida das amostras de PVB puro. Os valores reportados na Tabela 20 são médias de 3 ensaios.

Tabela 20. Quantificação das análises de FTIR do PVB (parte dissolvida).

Banda (cm⁻¹) Amostra	1730 C=O	3480 OH	1050 C-O-C	1140 C-C(=O)-O
Original	4,5	48,2	1,3	6,1
Tratado 2h, 120°C	3,6	43,8	1,0	5,3
240°C 5h	1,4	26,8	0,9	3,3
245°C 5h	0,9	23,7	0,7	2,7
250°C 5h	0,9	21,9	0,5	2,3
255°C 5h	0,8	21,3	0,4	1,2
260°C 5h	0,2	10,3	0,1	1,1

Os resultados reportados na Tabela 20 mostram a mesma tendência observada para os filmes de PVB: redução das áreas relativas às bandas das unidades com grupos polares presentes na estrutura do PVB, em função do aumento da temperatura de ensaio. Pode ser observado que a redução nos valores de área das bandas presentes no PVB original, em relação ao PVB submetido à temperatura de 260°C são de: 97% para a banda referente ao grupo C=O, 93% para a banda referente ao -OH, 98% para o C-O-C e 93% para o C-C(=O)-O. Quando estes resultados são comparados ao filme de PVB, pode ser verificado que a redução é tão significativa quanto a observada para o PVB puro: 97% para o C=O, 85% para o -OH, 77% para o C-O-C e 83% para o C-C(=O)-O.

A Tabela 20 também mostra que a variação nos valores de área das amostras submetidas ao tratamento térmico, quando comparadas ao PVB original, não é tão significativa quanto das amostras submetidas aos ensaios de gota pendente. Este resultado está de acordo com o obtido para dissolução em etanol das amostras de PVB tratado, as quais não apresentaram fração não dissolvida. As amostras de filme de PVB tratado também apresentaram resultados semelhantes aos obtidos para o PVB puro.

4.2.1.1 FTIR do PVB puro não dissolvido em etanol

A Figura 28 mostra os espectros de PVB para as amostras de PVB puro não dissolvidas em etanol (degredadas).

Figura 28. Espectros de FTIR do PVB, parte não dissolvida em etanol.

As Figuras 29 e 30 mostram uma ampliação dos espectros apresentados na Figura 28, para região de 1800cm^{-1} a 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} a 500 cm^{-1} . A Tabela 21 mostra um resumo dos dados relativos à atribuição, identificação, e quantificação (área das bandas de absorção) das bandas apresentadas na Figura 28. Os valores reportados na Tabela 21 são médias de 3 ensaios.

Figura 29 .Espectro de Infravermelho das amostras estudadas para número de onda na região de 1800 até 1600 cm^{-1} .

Figura 30 .Espectro de Infravermelho das amostras estudadas para número de onda na região de 1500 até 500 cm^{-1} .

Tabela 21. Quantificação da análise de FTIR de PVB puro, não dissolvido em etanol.

Banda(cm^{-1}) Amostra	1740 C=O	3450 OH	1050 C-O-C	1140 C-C(=O)-O
240°C 5h	1,9	5,8	0,7	1,9
245°C 5h	1,7	3,6	0,6	1,2
250°C 5h	1,6	3,3	0,4	1,1
255°C 5h	0,8	1,4	0,3	1,1
260°C 5h	0,5	1,3	0,2	0,6

Os espectros apresentados nas Figuras 29 e 30 e os resultados reportados na Tabela 21 mostram a mesma tendência observada para as amostras de PVB dissolvidas em etanol. Porém, pode ser observado que os valores obtidos para as áreas das amostras de PVB não dissolvidas são sempre inferiores aos obtidos para as amostras dissolvidas. Estes resultados estão de acordo com os resultados reportados para o filme de PVB e indicam que as frações de PVB e de filme de PVB não dissolvidas em etanol apresentam perda de grupos polares.

A Figura 29 também mostra o aparecimento de novas bandas em 1715 cm^{-1} , correspondente à absorção de aldeídos alifáticos e a 1652 cm^{-1} , correspondente a deformação axial da ligação C=C de alcenos [49]. Resultados semelhantes foram obtidos para o filme de PVB.

4.2.3 Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (ESCA)

Essas análises foram realizadas pelo Dr Leon Gengembre e são reportadas aqui para esclarecer os resultados de tensão superficial obtidos. Esses dados serão reportados em uma publicação futura. Foram realizadas análises de ESCA para as amostras de filme comercial de PVB e para as amostras de PVB puro. Essas análises foram divididas em duas etapas onde a primeira apresenta as análises para o filme de

PVB e a segunda para o copolímero PVB puro. Para ambas as análises foram observadas a ocorrência de uma contaminação por silicone. A análise do perfil espectral do fóton C1s permitiu avaliar os respectivos pesos das diferentes formas de carbono oxidado, que a princípio não foi afetado pela contaminação.

O fóton α (285 eV) foi o mais intenso devido à presença de carbono $-\text{CH}_2$. Os componentes que representam os carbonos oxidados apresentaram uma largura a meia-altura de $1,15 \pm 0,05$ eV e foram posicionados em:

- 286,5 $\pm$ 0,1 eV, para função C-O
- 287,9 $\pm$ 0,1 eV, para função C = O ou O-C-O
- 289,0 $\pm$ 0,2 eV, para função COO

Foi atribuído peso a cada uma das componentes observadas e cada função química contribuiu com um peso diferente dentro de uma mesma componente. Os pesos foram determinados da seguinte forma:

- A composição a 287,9 eV foi atribuída à função O-C-O do grupo vinil butiral. A função acetato COO^- foi observada em 289,0 eV e está presente nas unidades vinil acetato do PVB e no plastificante. A função C-O esta presente nos quatro componentes (vinil butiral, vinil acetato, vinil álcool e plastificante).
- O grupo vinil acetato (O-C=O) apresentou duas componentes, uma em 289 eV e outra de igual peso em 286,5 eV, que foi atribuída a ligação CH-O-C=O.
- O grupo vinil butiral apresentou uma componente em 287,8 eV, outra componente de peso dois foi observada a 286,5 eV, atribuída as ligações C-O :(-CH-O-CH-O-CH).
- O grupo vinil álcool $-\text{CH-OH}$ contribuiu com apenas uma componente a 286,5 eV e esta componente foi atribuída a função éter $-\text{CH-O-CH}$ presente no plastificante.

A Figura 31 mostra o perfil típico da simulação espectral C1s, de acordo com as funções mencionadas acima. A amostra apresentada na Figura 31 é o filme de PVB original (não tratado). A partir das intensidades das componentes “éster: COO” e “butiral: OCO” foi possível calcular a contribuição de cada uma para a componente resultante a 286,5 eV (C-O).

Figura 31. Curva de ESCA do filme de PVB.

4.2.3.1 ESCA dos Filmes de PVB

Essas análises foram realizadas pelo Dr Leon Gengembre e são reportadas aqui para esclarecer os resultados de tensão superficial obtidos. Esses dados serão reportados em uma publicação futura. A Figura 32 apresenta a curva de ESCA para os filmes de PVB e o ajuste de curva do espectro de ESCA para os grupos -COO , -C=O , -CO e -C-C .

Figura 32. Curva de ESCA do filme de PVB.

A Tabela 22 mostra de forma sumarizada as análises dos espectros de ESCA para todas as amostras de filmes de PVB estudadas. A análise quantitativa foi realizada pela razão entre os picos de interesse e o pico de referencia, que neste caso foi o C1s.

Foi observado que todas as amostras apresentaram contaminação de silício do tipo $-(R)_2Si-O-]_n$ (Si2p a 102.2 ± 0.1 eV) e esta contaminação é importante, principalmente nas amostras submetidas a temperaturas de 240 e 260°C, por 5 horas. A contaminação por nitrogênio também é constante. Entretanto, o nível é baixo, 2-3% (fóton N1s à 400 ± 0.3 eV : função dificilmente identificada por ESCA, presente em grupos : amida, imida, e outros). Foi também detectado traços de K (não quantificado).

A Tabela 22 mostra a composição da superfície das amostras de filmes de PVB original, tratado e para as cinco temperaturas estudadas.

Tabela 22. Composição da superfície dos filmes de PVB.

Amostras	(O/C) _{exp}	%C-C	%Cox	%COO	%OCO	%C-O
Original	0,24	67,1	32,9	2,9	7,6	6,5
120°/24h	0,25	67,4	32,6	3,3	7,3	4,0
240°/3h	0,18	79,5	20,5	2,3	5,2	0,3
240°/5h	0,20	75,3	24,7	1,7	6,6	1,5
260°/3h	0,23	73,0	27,0	1,7	7,4	1,4
260°/5h	0,22	73,0	27,0	1,1	7,8	1,4

Os resultados obtidos por ESCA presentes na Tabela 22 estão de acordo com as análises de FTIR realizadas para as amostras de filme de PVB, mostrando uma perda de grupos polares, sendo esta maior para temperaturas e tempos de exposição maiores. Também foi verificado por ESCA que o tratamento térmico não influencia de forma significativa na quantidade dos grupos O=C-O, O-C-O e C-O.

A Tabela 22 mostra que com o aumento da temperatura de ensaio há uma redução significativa dos grupos COO e CO, principalmente para a temperatura de 260°C. A redução nos valores atribuídos ao grupo COO está relacionada a perda de

plastificante e a perda de grupos vinil acetato, presente na estrutura do PVB. A redução do grupo CO está relacionada à perda da unidade vinil butiral do PVB.

Pode ser observado através dos resultados apresentados na Tabela 22 que a porcentagem de ligações C-C presente na estrutura do filme aumenta quando o mesmo é mantido a temperaturas elevadas. Por outro lado, a porcentagem de carbonos oxidados (carbonos ligados a oxigênio) diminui quando comparada a das amostras de filme original e tratadas termicamente. Pode-se ainda notar que não há diferença significativa entre as gotas expostas à temperatura elevada por 3 ou 5 horas.

Os resultados reportados por ESCA, assim como os reportados por FTIR, corroboram com o mecanismo de degradação proposto por El-Din e Sabaa [33]: verifica-se a redução dos grupos polares, iniciando-se pela redução nas unidades vinil acetato e vinil butiral. Além disto, a redução na porcentagem de carbonos oxidados e o aumento na porcentagem de ligação C-C, obtido por ESCA, podem estar relacionados à formação de ligações C=C.

4.2.3.2 ESCA PVB PURO

Este item apresenta os resultados de ESCA do PVB puro, para melhor entender o efeito do plastificante no processo de degradação térmica do filme.

Foram realizadas análises de ESCA para as amostras de PVB original, tratado termicamente, e para as cinco temperaturas estudadas: 240°, 245°, 250°, 255° e 260°C, assim como apresentado no item 4.3.1.

As análises apresentaram uma contaminação por silicone inferior a contaminação apresentada pelas amostras de filme de PVB. A presença de nitrogênio foi observada (N1s~400eV) sendo esta inferior a 2%. A Tabela 23 apresenta a composição da superfície do PVB.

Tabela 23. Composição da superfície do PVB puro.

Amostras	(O/C) _{exp}	Si/C	%C-C	%Cox	%COO	%OCO	%CHOH
Original	0,25	0,00	69,3	30,7	2,1	7,4	4,3
120°/24h	0,23	0,03	72,2	27,8	1,5	6,7	4,7
240°/3h	0,18	0,02	76,7	23,3	1,9	6,2	0,9
240°/5h	0,14	0,01	83,2	16,8	1,5	4,9	0,0
260°/3h	0,24	0,00	70,0	30,0	1,3	9,1	0,0
260°/5h	0,16	0,01	82,2	17,8	3	4,2	0,0

Os resultados apresentados na Tabela 23 estão de acordo com os resultados apresentados para o filme de PVB. Há uma redução na porcentagem de grupos polares com o aumento da temperatura e tempo de exposição. Também pode ser visto na Tabela 23 um aumento na porcentagem de ligações C-C e redução na porcentagem de carbonos oxidados, com o aumento da temperatura de ensaio e tempo de exposição. Quando os resultados obtidos por ESCA para o filme de PVB são comparados aos obtidos para o PVB puro, também podemos notar que a porcentagem de carbono oxidado presente nas amostras originais diminui 50% e 40%, respectivamente, quando comparada as amostras ensaiadas a 260°C. Assim, o plastificante presente no filme pode estar, realmente, retardando o processo de degradação.

4.2.4 Espectroscopia no Ultravioleta/Visível do PVB Puro.

A técnica de espectroscopia por absorção no ultravioleta visível (UV/VIS) foi utilizada. Com o objetivo de buscar novas evidências na formação de ligações cruzadas ou ligações poliênicas. Foram realizadas análises de UV/VIS para as amostras de PVB puro, com e sem tratamento, e para as temperaturas ensaiadas a 240°, 250°, 255° e 260°C. Essas análises são apresentadas nas Figuras 33 e Figura 34.

A Figura 33 apresenta os espectros no ultravioleta/visível do PVB puro para as amostras de PVB virgem, tratado termicamente e mantido a 240°C por 5h em atmosfera inerte (Ar).

Figura 33. Espectros de UV/VIS do copolímero PVB puro.

As análises de UV/VIS apresentadas na Figura 33 mostraram que não ocorre alteração na estrutura do PVB para as amostras de PVB original e PVB tratado (120°C, 2h). Entretanto, para a amostra a 240°C foi observada uma pequena modificação no espectro. As bandas características das transições eletrônicas observadas para o PVB original e com tratamento térmico não são bem definidas para a temperatura de 240°C.

A Figura 34 mostra espectros de UV/VIS para as amostras submetidas a temperaturas de 250°, 255° e 260°C, por 5h, em atmosfera inerte.

Figura 34. Espectros no UV/VIS para amostras de PVB submetidas a diferentes temperaturas.

Pode ser visto através da análise da Figura 34 uma absorção correspondente a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 289 e 297nm, indicando a formação de uma estrutura conjugada. Essa estrutura foi formada em consequência da alteração química apresentada nas amostras submetidas a temperaturas superiores a 240°C. Os dados obtidos nesse trabalho estão de acordo com os dados obtidos por Liu et al. [50], que estudaram a degradação térmica do PVB por ensaios de UV/VIS.

A Figura 35 mostra uma fotografia das amostras de PVB puro, após o ensaio de gota sssil, para as amostras de PVB original (virgem), tratado e ensaiado a 240C, 250C, 255C e 260C.

Figura 35. Fotografia das amostras de PVB puro analisadas por UV/VIS.

Pode ser observado que as amostras de PVB puro, original e tratado, no apresentam variaes de cor. As amostras submetidas ao ensaio de gota sssil apresentam um amarelecimento, o qual aumenta com o aumento da temperatura. Estas observaes confirmam a alterao na estrutura do PVB, causada pelo processo de degradao trmica.

4.4 Tenso Superficial da Poliamida-6.

A tenso superficial da poliamida-6 foi obtida pelo mtodo da gota pendente. O procedimento de anlise foi semelhante ao utilizado para o filme de PVB. A Figura 36 mostra uma gota de PA-6 no incio do experimento e aps 5h. Pode ser observado um pequeno alongamento no perfil da gota de PA-6 quando comparado com o alongamento apresentado pelo Filme de PVB durante anlise de tenso superficial pelo mtodo da gota pendente. Esse alongamento se da at que seja atingido o equilbrio mecnico entre as foras de superfcie e a fora da gravidade.

Figura 36. Imagem de uma gota de PA-6 durante o ensaio de Gota Pendente.

A Figura 37 mostra um gráfico típico de análise da tensão superficial de uma gota de PA-6 a 250°C em função do tempo. Para a determinação da tensão superficial foi realizada uma média aritmética dos valores de tensão superficial obtidos para quatros análises. A obtenção do valor de tensão superficial da poliamida-6 foi realizada da seguinte maneira: o valor médio de tensão superficial retornado pelo programa é multiplicado pela viscosidade da poliamida-6 para a respectiva temperatura. Desta forma o resultado desta multiplicação representa a tensão superficial da poliamida-6.

Figura 37. Gráfico típico de análise da tensão superficial de uma gota de PA-6 a 250°C em função do tempo.

A Tabela 24 apresenta os valores de tensão superficial da poliamida-6, obtidos pelo método da gota pendente, a densidade na mesma para as temperaturas de ensaios e a média dos valores obtidos pelo método da gota pendente.

Tabela 24. Tensão superficial da PA-6.

Temperatura (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)	A1	A2	A3	A4	Tensão Superficial γ (m.N.m ⁻¹)
250°C	1,17	38,7	38,7	39,1	39,6	39,0± 0,4
260°C	1,16	36,1	35,8	36,0	36,1	36,0± 0,1

A tensão superficial da poliamida-6 decresce com o aumento da temperatura, como era termodinamicamente esperado. Entretanto, não foi realizado o ajuste linear dos pontos, que pode mostrar o comportamento da tensão superficial em função da temperatura e a entropia de superfície.

Capítulo V Conclusões

5. Conclusão

Este capítulo apresenta, de forma resumida, as conclusões obtidas neste trabalho:

- A tensão superficial do filme de PVB decresce linearmente com o aumento da temperatura. Todavia a entropia de superfície do filme ($-\frac{d\gamma}{dT}$; onde γ é a tensão superficial e T a temperatura) de PVB apresentou-se cerca de uma ordem de grandeza superior as normalmente encontradas na literatura para outros polímeros fundidos.
- O comportamento da tensão superficial em função da temperatura foi atribuído à degradação térmica do filme durante o ensaio de determinação da tensão superficial pelo método da gota pendente. Essa degradação resultou em perda dos grupos polares presentes na estrutura do PVB e do plastificante e a formação de ligações cruzadas gerando valores menores da tensão superficial para temperaturas elevadas.
- A degradação do filme de PVB é maior quanto maior é a temperatura de ensaio. Para o PVB puro a degradação aumenta com o tempo e temperatura do ensaio.
- A tensão superficial da poliamida-6 decresce em função da temperatura, como é termodinamicamente esperado.

Capítulo VI Bibliografia

1 VALERA, T. S.; DEMARQUETTE, N.R. Polymer Toughening Using Residue of Recycled Windshields: PVB Film as Impact Modifier. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 755-768, 2007.

2 VALERA, T. S. **Reaproveitamento de Vidros Laminados Provenientes de Rejeitos Industriais e Pós-consumo**. 2005. Tese (Doutorado). 139 p. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

3 WU, Souheng. **Polymer Interface and Adhesion**, New York and Basel 1982.

4 IP, S.W.; TOGURI, J.M. The Equivalency of Surface tension, Surface Energy and Surface Free Energy, **Journal Material Science**, v. 29, p. 688-692, 1994.

5 CALVAO, P.S. **Estudo da Influencia da Composição na Morfologia e propriedades reológicas das blendas PMMA/PS e PMMA/PP com e sem adição do Copolímero (PP-g-PMA)**. 2004. Dissertação (Mestrado), 94 p. Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil.

6 FREITAS, C. A. **Morfologia de blendas Ternárias Compatibilizadas**. 2005. Dissertação (Mestrado). 147 p. Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

7 SAUER B.B.; DEE G.T. Surface Tension and Melt Cohesive Energy Density of Polymer Melts Including High Melting and High Glass Transition Polymers, **Macromolecules**, v. 35, p. 7024-7030, 2002.

8 BERTOLO, M.; COLTELLI, M.B.; MIRAGLIA, L.; NARDUCCI, P.; BRONCO, S. Surface Energy Inducing Asymmetric Phase Distribution in Films of Binary Polymeric Blend. **Polymer**, v. 20, p.1-11, 2005.

9 KUMAR, S.K.; JONES, R.L. Dominance of Density Variations in Determining the Molecular Weight Dependence of Surface Tension of Polymer in Films of a Binary Polymeric Blend, **Polymer**, v. 20, p. 1-11, 2005.

10 DEMARQUETTE, N.R. **Interfacial Tension in polymer Blends: Measurement and analysis**, Montreal, 1994, 193p, Tese (Doutorado), Chemical Engineering Department, McGill University, Montreal, Canada.

11 MOREIRA, J.C. **Tensão Superficial de Polímeros Através da Equação de Estado**, São Paulo, 1999, 124 p. Dissertação (mestrado). Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil.

12 DEMARQUETTE, N.R. Evaluation of Experimental Techniques for Determining Interfacial Tension Between Molten Polymers. **International Materials Reviews**, v.48, p. 247- 269, 2003.

13 MOREIRA, J.C.; DEMARQUETTE, N.R. Influence of Temperature, Molecular Weight, and Molecular Weight Dispersity on the Surface Tension of PS, PP, and PE. I. Experimental, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1907-1920, 2001.

14 PÖTSCHKE, P; PIONTECK, J.; STUTZ, H. Surface Tension, Interfacial Tension, and Morphology in Blends of Thermoplastic Polyurethanes and Polyolefin's. Part I. Surface Tension of Melts of TPU model Substance and polyolefin's. **Polymer**, v.43, p. 6965-6972, 2002.

15 MORITA, A.T.; CARASTAN, D.J.; DEMARQUETTE, N.R. Influence of Drop Volume on Surface Tension Evaluated Using the Pendant Drop Method. **Colloid Polymer Science**, v.280, p.857-864, 2002.

16 PARK, H.; PARK, C.B.; TZOGANAKIS, C.; TAN, K.H.; CHEN, P. Surface Tension Measurements of Polystyrene Melts in Supercritical Carbon Dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.45, p.1650-1658, 2006.

17 HAYASHI. R.; TAKAHASHI. M.; YAMANE. H. Measurement of Interfacial Tension Between Polymer Liquids: Pendant Drop, Improved Imbedded Fiber Retraction and Steady Shear Flow Methods. **Nihon Reoroji Gakkaishi**, v.28, p.137-142, 2000.

18 DEMARQUETTE. N.R.; SILVA, F.T.; BRANDI. S.D.; GOUVÊA. D. Surface Tension in Thermal Coating. **Polymer Engineering And Science**, v.40, p.1663-1671, 2000.

19 PALMER. G.; DEMARQUETTE. N.R. Evaluation of Imbedded Fiber Retraction Phenomenological Models for Determining Interfacial Tension Between Molten Polymers. **Polymer**, v. 46, p. 8169-8177, 2005.

20 DEE, G. T.; SAUER, B. B. The Molecular Weight and Temperature Dependence of Polymer Surface Tension: Comparison of Experiment with Interface Gradient Theory. **J. Colloid interface Science.**, v. 152, p.85,1992.

21 KAMAL, M.R.; DEMARQUETTE, N.R.; LAI-FOOK, R. Interfacial Tension in Polymer Melts Part II: Effects of Temperature and Molecular Weight on Interfacial Tension. **Polymer Engineering and Science**, v. 34, n.24, p.1834-1839, 1994.

22 ELLINGSON, P. C.; STRAND, D.A.; COHEN, A.; SAMMLER, R.J.; CARRIERE, C.J. Molecular Weight Dependence of Polystyrene / Poly(methyl methacrilate) Interfacial Tension Probed by Imbedded-fiber Retraction. **Macromolecules**, v. 27, n. 6, p. 1643-1647, 1994.

23 KAMAL, M.R.; DEMARQUETTE, N.R.; LAI FOOK, R.A. The Effect of Temperature, Molecular Weight and Molecular Weight Dispersity on Interfacial Tension for Polystyrene/Polypropylene Polymer Pair. IN: 53rd Annual Technical Meeting of the Society of Plastics Engineers, **Anais**, Boston, SPE, p. 29-22, 1995.

24 BROSETA, D.; FREDRICKSON, G.H.; HELFAND, E.; LEIBLER, L. Molecular Weight and Polydispersity Effects at Polymer-Polymer Interface. **Macromolecules**, v. 23, p.132-139, 1990.

25 ARASHIRO, E.Y.; DEMARQUETTE, N.R. Effect of Temperature, Molecular Weight An Polydispersity of Polystyrene on the Interfacial Tension Between Polystyrene and Polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, V.3, p.3738-3784, 1999.

26 DRELICH, J.; FANG, CH.; WHITE, C. L. Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, p. 3152-3165, 2002.

27 XING, P.; BOUSMINA, M.; KAMAL, M.R. Critical Experimental Comparison Between Five Techniques for the Determination of Interfacial Tension in Polymer Blends: Model System of Polystyrene/Polyamide-6. **Macromolecules**, v.33, p. 8020-8034, 2000.

28 DEMARQUETTE, N.R.; DE SOUZA, A.M.C.; PALMER. G.; MACAUBAS, P.H.P. Comparison Between Five Experimental Methods to Evaluate Interfacial Tension Between Molten Polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 43 p. 670-683, 2003.

29 ARASHIRO, E.Y. **Determinação da Tensão Interfacial avaliada com o Método da Gota Pendente**, São Paulo, 1998, 125p. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo. São Paulo, Brasil.

30 BASHFORTH and ADMS, J.C. **An Attempt to Test the Theory of Capillary Action**, Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co, London, 1982.

31 KINGSTON, G.C.; YUEN, H.K. Application of Evolved Gas Analysis to the Study of Poly(vinyl butyral) Thermal Stability. **Thermochimica Acta**, v.16, p. 317-327, 1987.

-
- 32 DHALIWAL, A.K.; HAY, J.N. The Characterization of Polyvinyl Butyral by Thermal Analysis. **Thermochimica Acta**, vol. 391, p. 245-255, 2002.
- 33 EI-DIN, N.M.S.; SABAA, M.W. Thermal Degradation of Poly(vinyl butyral) Laminated Safety Glass. **Polymer degradation and Stability**, vol. 47, p. 283-288, 1995.
- 34 JEONG, H.K.; ROONEY, M.; DAVID, D.J.; MACKNIGHT, W.J.; KARASZ, F.E.; KAJIYAMA, T. Miscibility of poly(vinyl butyral)/Nylon6. **Polymer**, v.41, p. 6003-6013, 2000.
- 35 Polyvinyl Compounds, Others HALLENSLEBEN, M.L. In: **Ullmann`S Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5.ed. Weinheim: VCH, 1992. V.a21, p. 743-758.
- 36 Poly(vinil acetal), poly(vinil butiral). MARK, H.F.; et al. Ed., **Encyclopedia of Polymer**.
- 37 STRIEGEL, A.M. Determining the Vinyl Alcohol Distribution in Poly(vinyl butyral) Using Normal-phase Gradient Polymer Elution Chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 971, p. 151-158, 2002
- 38 Monsanto Chemical. **Polyvinyl butiral Resin: Properties & uses Saflex III G**. Solutia Inc., 2002. (technical Bulletin). P. 1-8.
- 39 CHA, J-Y.; LEE, C-H.; CHOE, S. Morphology and Mechanical Properties of Nylon6 Toughened with Waste Poly(vinyl butyral) Film. **Journal of Applied Polymer Science**, vinil butiral) v.67, p. 1531-1540, 1998.
- 40 FERNÁNDEZ, M.D.; FERNÁNDEZ, M.J.; HOCES, P. Synthesis of Poly(vinyl butyral)s in Homogeneous Phase and Their Thermal Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, p. 5007-5017, 2006

-
- 41 MOHAMED, N.A.; SABAA, M.W. Thermal Degradation Behavior of Poly(vinyl chloride)-poly(vinyl butiral) Blends. **European Polymer Journal**, v.35, p. 1731-1737, 1999.
- 42 LIAU, L.C.K.; YANG, T.C.K; VISWANATH, D.S. Mechanism of Degradation of Poly(vinyl butiral) Using Termogravimetry / Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Polymer Engineering Science**, n. 21, v.36, p. 2589-2600, 1996.
- 43 Use of Abbreviations of Names of Polymeric Substances. **Pure & applied chemistry**, v.59, n.5, p.691-693,1987
- 44 SEYMOUR, R.B.; CARRAHER, C.E. **Polymer Chemistry: An Introductions**. 4.ed. New York, Marcel Decker, 1996.
- 45 BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3.ed. New York, Wiley Interscience, 1994.
- 46 WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**, Artliber, p.84-89, 2005.
- 47 HERRERA, M.; MATUSCHEK G.; KETTRUP, A. Main Products and Kinetics of the Thermal Degradation of Polyamides. **Chemosphere**, v.42, p.601- 607, 2001.
- 48 RABEK, J. F. “**Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods**”, 1995, Chapman & Hall.
- 49 SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- 50 LIU, R.; HE, B.; CHEN, X. Degradation of Poly(vinyl butyral) and its Stabilization by Bases. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.846-853, (2008).