#### 1. Introdução

# 1.10bjetivo

Verificar a possibilidade de substituição de um filme de poliuretana, utilizado atualmente na fabricação de curativos adesivos, por um novo material desenvolvido, com custo inferior. Essa verificação inclui a caracterização vibracional e térmica dos materiais, bem como, a determinação e comparação de propriedades de módulo de elasticidade e permeabilidade ao vapor d' água dos mesmos.

# 1.2 Breve histórico e estrutura de um curativo adesivo

O primeiro curativo adesivo foi criado em 1920 na cidade de New Brunswick, estado de New Jersey nos Estados Unidos. A inspiradora da invenção foi Josephine, esposa de Earle Dickson, comprador de algodão da Johnson & Johnson, nessa época.

Josephine era muito desastrada, se queimava e se cortava todas as vezes que cozinhava para preparar o jantar de Earle, que preocupado com as distrações e ferimentos da esposa, deixava sempre sobre a mesa uma fita adesiva, ao longo da qual prendia pedaços de gaze embebidos em creolina. Dessa forma, quando Josephine sofria algum pequeno acidente doméstico, recorria aos curativos deixados por seu zeloso marido. Earle apresentou sua idéia ao presidente da empresa, tornando-se assim, seu vice-presidente e permanecendo no cargo até se aposentar<sup>1</sup>.

Um curativo adesivo convencional é constituído pelos seguintes componentes: substrato, adesivo, almofada e tela termoplástica, podendo haver sobre a almofada um ativo que auxilie a regeneração da pele, como o *aloe vera* ou a vitamina A.

O substrato do curativo é um filme polimérico sobre o qual é aplicado um adesivo. Na região central do substrato, sobre o adesivo, é fixado um componente retangular constituído de uma tela não-tecida, que pode ser de *rayon*. Esse componente não-tecido é comumente chamado de "almofada" e tem como finalidade absorver as secreções produzidas pela região ferida do corpo. Sobre a "almofada", é fixada uma tela feita de um material termoplástico, geralmente, de polietileno. Essa tela é utilizada para impedir que a almofada fique aderida ao ferimento, o que poderia prejudicar a cicatrização do mesmo quando o curativo fosse retirado para uma eventual troca.

Os curativos adesivos, de uma maneira geral, têm o substrato perfurado em uma das etapas do processo de produção do produto, essa perfuração evita a oclusão da água que a pele continuamente libera ao ambiente, denominada como perda de água trans-epidérmica (ver seção 2.2). Entretanto, há produtos que têm como *claim* a característica de serem à prova d'água, ou seja, impedir que o ferimento entre em contato com a água mesmo quando colocado sob uma torneira aberta. Esse produto à prova d'água é normalmente fabricado tendo como substrato a poliuretana. Entretanto, para que se produza um curativo com as

mesmas características da poliuretana, com boa permeabilidade ao vapor d'água e baixo módulo de elasticidade, mas que seja economicamente mais acessível à empresa, é necessário que se pesquise novos materiais e suas características físicas, químicas e físicoquímicas, como é caso do material estudado no presente trabalho. Nos casos em que o filme não é perfurado, a permeabilidade ao vapor d'água do polímero empregado é ainda mais importante.



Figura 1.1. Foto do curativo perfurado



Figura 1.2. Foto do curativo adesivo não perfurado

3



Figura 1.3. Foto da almofada (não tecido) com tela de polietileno sobreposta



Figura 1.4. Maceração da pele

Maceração: hiper-sensibilização da pele por oclusão de água pelo curativo adesivo

# 2. Considerações gerais

#### 2.1. A pele humana

A pele é o maior órgão do corpo, pesa por volta de 4 quilos e cobre uma superfície de cerca de 2 metros quadrados <sup>2</sup>. Esse órgão é composto principalmente de duas camadas, a epiderme e a derme. Uma camada não pode ser afetada sem causar algum efeito na outra. Esse é um conceito muito importante que se deve ter em mente quando a estrutura e a função dessas camadas são exploradas.

A epiderme serve como uma barreira para o mundo exterior, mantendo o corpo protegido da água, da luz do sol, dos insetos, dos germes, do calor e do frio, da sujeira e dos gases. Essa camada também mantém seguros, fluidos como a água, o sangue, os minerais, as vitaminas, os hormônios, as proteínas e o calor. Juntamente com a derme, a epiderme promove a regulação de calor por todo o corpo controlando o processo de sudorese e por meio do fluxo sanguíneo na derme. Um complexo sistema de auto-renovação promove a substituição das células mais externas que são perdidas para o meio ambiente. Esse sistema de renovação celular produz uma camada externa que é à prova d'água e ainda permite o fornecimento de nutrientes para as células vivas que estão em localizações menos externas. Isso garante que a camada externa da pele resista à fricção, abrasão e pressão e ainda seja sensível ao mais leve toque, ou a uma brisa muito suave. Ainda há na pele a ocorrência de processos fisiológicos capazes de eliminar substâncias tóxicas ao organismo <sup>3</sup>.

A epiderme, superficial, tem função protetora e é constituída de uma série de camadas, também denominadas estratos. A camada mais externa, o estrato córneo, é formada por células mortas, planas, envoltas em queratina, uma proteína resistente e à prova d'água que também é encontrada no cabelo e nas unhas. Como essa camada protetora se desgasta e é eliminada constantemente à medida que a pele se descama, as células vivas que se encontram na camada mais profunda da epiderme, o estrato basal, dividem-se para substituir essas células. À medida que essas células são empurradas para a superfície através de outros estratos, vão se aplanando, enchem-se de queratina e morrem. Outras células na epiderme profunda produzem grânulos de uma pigmentação escura chamada melanina, que protege contra os raios nocivos dos raios UV <sup>4</sup>.

A epiderme é dividida em quatro camadas: o estrato córneo, a camada granular, a camada espinhosa e a camada basal. A camada mais externa é o estrato córneo que tem entre 15 e 150 micrômetros de espessura, ou seja, pode ser mais fina que um fio de cabelo. Ao mesmo tempo em que é muito fino, o estrato córneo é um tecido muito resistente <sup>3</sup>.

A derme contribui com mais de 90% da massa da pele e com a maior parte da sua força. A derme, mais espessa que a epiderme, é uma camada flexível e resistente, incrustada de fibras de colágeno e elastina, que lhe dão flexibilidade e elasticidade. Essa camada também contém terminais e receptores nervosos sensoriais; vasos sangüíneos, glândulas sudoríparas, que produzem a transpiração e a eliminam através de condutos na superfície da pele; os folículos pilosos, cavidades profundas onde crescem os pêlos e as glândulas sebáceas, que segregam um líquido oleoso chamado sebo, que ajuda a manter a pele e os pêlos macios, flexíveis e à prova d'água <sup>4</sup>.

As principais divisões da derme são: a camada papilar e a camada reticular. A derme papilar é a parte mais externa da derme e fica em contato direto com a epiderme. Essa camada é fina e contém pequenas fibras de colágeno, fibras de elastina e também os vasos linfáticos e sangüíneos. A derme reticular fica abaixo da derme papilar, tem menos células e relativamente menos vasos sangüíneos. Essa é a área que mais suporta as tensões causadas por solicitações físicas na pele <sup>3</sup>.

Existem dois tipos de pele no corpo humano: a pele grossa de até 4mm de espessura, não tem pêlos e nela a epiderme é mais espessa, por isso, oferece maior proteção. Encontra-se nas palmas das mãos, nas plantas dos pés e nas pontas dos dedos, áreas relacionadas com o movimento e a manipulação e que, portanto, têm mais necessidade de resistir à abrasão. A pele com pêlos, que cobre o resto do corpo tem uma epiderme muito mais fina e não possui uma das cinco camadas, o estrato lúcido, que se encontra na pele grossa <sup>4</sup>.



Figura 2.1. Representação das camadas da pele (adaptado de Hawk e McGregor<sup>2</sup>).



Figura 2.2: seção histológica da pele (adaptado de Kollias <sup>5</sup>).



Figura 2.3: representação das camadas da pele (adaptado de Hawk e McGregor <sup>2</sup>).

#### 2.2. A função de barreira da pele

Cada célula se divide sob o controle de um sistema bioquímico muito sofisticado. Para o fenômeno de divisão celular ocorrer, uma série de reações bioquímicas é iniciada, como a síntese de proteínas e de lipídios. Todas essas ações bioquímicas são "projetadas" com o objetivo de produzir um estrato córneo duro e protetor.

Alguns cientistas usam a perda de água trans-epidérmica (TEWL *transepidermal water loss*) como uma medida da função de barreira da pele. Essa água que sai do estrato córneo para o ar, não deve ser confundida com o transpiração. A diferença essencial entre ambos é que o TEWL não é detectável a olho nu ou por meio de toque, enquanto que o suor é facilmente percebido pela visão e/ ou tato. O TEWL é medido em unidades de miligrama de água por centímetro quadrado por hora que deixa a superfície da pele e é escrito como mg cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>, ou como gramas por metro quadrado por hora.

Um fato muito conhecido é que qualquer distúrbio na barreira da pele provoca um aumento do TEWL. Utilizando-se uma fita adesiva para remover o estrato córneo e romper a barreira da pele, os cientistas descobriram uma correlação entre a classificação de Fitzpatrick, que é a classificação da pele de acordo com a sua quantidade de pigmentação e a função de barreira da pele. Eles mostraram que a pele escura, tipo V e VI, exibiram uma barreira mais resistente após a retirada da fita adesiva e se reconstituíram mais rapidamente que a pele branca ou clara, tipo I a IV. Encontrou-se também que a função de barreira está relacionada à idade da pele. Eles descobriram que a pele mais velha, de 89 anos, tem um estrato córneo deficiente e não pode produzir corpos lamelares como a pele jovem. Como resultado, a barreira dessa pele mais velha é mais permeável, regenera-se mais devagar e é mais suscetível aos agentes agressores do meio ambiente <sup>6</sup>.

## 2.3. Materiais estudados

O novo filme estudado foi comparado com outros filmes atualmente utilizados em curativos adesivos de outras linhas de curativos da empresa: o polietileno sintetizado via catálise com metalocenos, utilizado na produção do curativo perfurado e a poliuretana, utilizada na produção do curativo não perfurado. Portanto, seguem algumas considerações gerais acerca desses materiais.

# 2.3.1. Copolímeros

A polimerização de mais de um monômero, ao mesmo tempo, pode resultar numa variedade de estruturas <sup>7</sup>. Os monômeros utilizados na copolimerização são chamados comonômeros. Em função do modo de distribuição dos diferentes meros dentro da cadeia polimérica, pode-se dividir os copolímeros da seguinte forma:

<u>Estatístico:</u> não há uma seqüência definida de disposição dos diferentes meros. Assumindo-se que A e B são dois meros diferentes, tem-se: Dois exemplos de polímero estatístico são: o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e o copolímero de borracha sintética de estireno e butadieno (SBR).

<u>Alternado:</u> os diferentes meros se dispõem de maneira alternada. Assim, temse:

Um dos únicos exemplos de copolímero alternado é o de anidrido maleicoestireno.

<u>Em bloco:</u> há a formação de grandes seqüências, "blocos", de um dado mero, que se alterna com outras grandes seqüências de outro mero. Assim, tem-se:

A-A-A~~~~A-A-B-B-B-~~~~B-B-B-A-A-A~~~~~~A-A-A

Um exemplo de copolímero em bloco é a borracha termoplástica tri-bloco de estireno e butadieno (SBS).

<u>Grafitizado ou enxertado:</u> sobre a cadeia de um homopolímero, liga-se covalentemente outra cadeia polimérica. Assim, tem-se:



Um exemplo de copolímero grafitizado é o acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)<sup>8</sup>.

# 2.3.2. Poliuretanas

As poliuretanas foram descobertas por Otto Bayer em 1937<sup>9</sup>. Poliuretana é o nome dado a uma classe de polímeros, conhecida anteriormente como policarbamato, o nome tem sua origem no carbamato de etila, um éster-amida do ácido carbâmico, também chamado uretana <sup>10</sup>. Há uma controvérsia em relação ao nome dessa classe de compostos em língua portuguesa, na qual é comumente chamado de poliuretano <sup>9</sup>. Entretanto, como esses polímeros são derivados da uretana e não do uretano, será adotada a denominação poliuretana, embora ambas as formas sejam aceitas atualmente <sup>11</sup>.



Figura 2.4. a. ácido. carbâmico; b. uretana; c. ligação uretânica (extraído de Lage <sup>10</sup>).

As poliuretanas são sintetizadas, normalmente pela reação de isocianato (di ou polifuncional) com um poliol ou outros reagentes (agentes de cura ou

extensores de cadeias) contendo dois ou mais grupos reativos. Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. Os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou ainda possuir estrutura hidrocarbônica. A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes pode ser escolhida de acordo com as propriedades desejadas. Essa flexibilidade de escolha de reagentes, possibilita a obtenção de ampla variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, que permite às poliuretanas ocupar uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho<sup>9</sup>.

Para entender essa classe de compostos deve-se voltar para a química básica do ácido carbônico e da uréia. Na preparação clássica de Wöhler, em 1828, onde, pela primeira vez, um composto inorgânico foi transformado em um composto orgânico sem a intervenção da tão conhecida "força vital", o calor converteu carbonato de amônio em uréia pela remoção de água. Aqui um composto intermediário é o carbamato de amônio. Exatamente como o ácido carbônico só é estável quando combinado tanto na forma de sal ou éster, assim acontece com o ácido carbâmico.

A única espécie estável dessa série é a uréia. Por causa de sua notória instabilidade, os ácidos carbâmicos existem na química orgânica apenas na forma de seus ésteres, que são chamados uretanas e são mais bem caracterizados pelo grupo ilustrado na figura 2.4<sup>12</sup>:

Além dos diisocianatos e dos polióis, que são as matérias-primas básicas das poliuretanas, uma grande variedade de produtos químicos pode ser adicionada para controlar ou modificar tanto a reação de formação das poliuretanas, quanto as suas propriedades finais. Esses aditivos incluem: catalisadores, inibidores, extensores de cadeia, formadores de ligações cruzadas, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, corantes, pigmentos, cargas e desmoldantes.

Além das ligações uretânicas, as poliuretanas possuem na cadeia macromolecular uma multiplicidade de outros grupos que contribuem para as forças coesivas intermacromoleculares.

A estrutura molecular das poliuretanas pode variar desde polímeros rígidos reticulados até elastoméricos de cadeias lineares flexíveis. As espumas flexíveis e os elastômeros têm estruturas segmentadas constituídas de longas cadeias flexíveis (provenientes de polióis) unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretana/uréia. Suas características dependem grandemente das ligações de hidrogênio entre os grupos polares da cadeia polimérica, principalmente entre os grupos N-H (doadores de próton) e as carbonilas (doadores de elétron) dos grupamentos uréia e uretano. Ligações de hidrogênio também podem ser formadas entres os grupos N-H e as carbonilas dos poliésteres e, mais dificilmente, com os oxigênios dos poliéteres. Os segmentos rígidos das poliuretanas flexíveis, especialmente os de poliuréia, formam ligações secundárias fortes e tendem a se aglomerar em domínios.

As poliuretanas rígidas, por outro lado, têm um alto teor de ligações cruzadas, resultantes do emprego de reagentes polifuncionais.

15

Os elastômeros termoplásticos de PUR são comercializados em grânulos e processados pelas técnicas usuais dos termoplásticos, como injeção e extrusão. Os elastômeros de PUR, processados como termoplásticos, contêm segmentos lineares flexíveis enovelados e rígidos empacotados. Esses devem ser capazes de fundir sem degradação das ligações uretânicas. São essencialmente cadeias lineares de peso molecular da ordem de 15.000 e possuem temperatura de transição vítrea abaixo de 0 °C.

Os elastômeros termoplásticos de PUR são, geralmente, produzidos através da reação de MDI puro, com um diol poliéter ou diol poliéster de cadeia linear. Esses tipos de poliuretana foram os primeiros materiais elastoméricos processados pela tecnologia de termoplásticos. Suas propriedades são influenciadas pelas proporções dos segmentos flexíveis e rígidos. As poliuretanas flexíveis contêm entre 20 e 25 % em peso de poliisocianatos e as rígidas mais de 50%. A dureza das poliuretanas termoplásticas pode ser aumentada pela adição de fibra de vidro, carbonato de cálcio, mica ou talco.

Os segmentos rígidos são os principais responsáveis pelas propriedades em temperaturas elevadas. Para poliuretanas termoplásticas fabricadas com poli(adipato de butila)/MDI, a resistência ao calor aumenta com a rigidez estrutural do extensor de cadeia utilizado. Enquanto os segmentos rígidos determinam o comportamento das poliuretanas termoplásticas em temperaturas elevadas, os segmentos flexíveis são os responsáveis pelas propriedades nas temperaturas baixas <sup>9</sup>.

2.3.3. Poliolefinas sintetizadas via catálise com metalocenos

A expressão "revolução dos metalocenos" foi cunhada para explicar as enormes mudanças trazidas pela preparação e *design* de poliolefinas como o resultado da descoberta e desenvolvimento dos catalisadores do tipo metaloceno <sup>13</sup>.

Metaloceno é um composto de coordenação organometálico obtido como um derivado do ciclopentanodienil de um metal de transição (M) ou de um haleto (X). O metal é ligado ao anel do ciclopentadienil pelos elétrons que se movimentam nos orbitais acima e abaixo do plano do anel. Existem três tipos de metalocenos <sup>14</sup>:

a) diciclopentadienil-metal (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M

b) diciclopentadienil-metal haletos (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>1-3</sub>

c) monociclopentadienil-metal  $C_5H_5MR_{1-3}$ , onde R é CO, NO, um grupo haleto, um grupo alquil, etc.

Os catalisadores metalocenos foram desenvolvidos na década 50, começando com a descoberta do ferroceno, seguido pela síntese do dicloreto de titanoceno e dicloreto de zirconoceno. Em 1960, centenas de metalocenos já haviam sido sintetizados e caracterizados. O interesse nesses compostos continuou a crescer nos últimos 30 anos até sua recente aplicação na catálise de poliolefinas

A revolução na tecnologia de poliolefinas começou durante a última década do século 20 e continua até hoje a uma grande velocidade. Essa tecnologia está relacionada com catalisadores metalocenos ou catalisadores com apenas um sítio de catálise, que podem produzir homopoliolefinas e copoliolefinas com estruturas bem definidas e arquitetura molecular controlada. A capacidade dessas poliolefinas em competir com polímeros como ABS, PVC e elastômeros termoplásticos, combinada ao custo relativamente inferior dessas poliolefinas controlada ao custo relativamente inferior dessas poliolefinas controlada ao custo relativamente inferior dessas poliolefinas controlada.

Os catalisadores de sítio catalítico único surgiram com a descoberta de catalisadores metalocenos por Sinn e Kaminsky, baseados em metais de transição como Zr, Ti e Hf. Logo após o seu aparecimento em 1980 suas vantagens em relação ao catalisador convencional de múltiplos sítios de catálise Ziegler-Natta e catalisadores de crômio logo foram reconhecidas. Esses novos catalisadores exibem uma habilidade excepcional de polimerizar monômeros olefínicos, produzindo polímeros extremamente uniformes e copolímeros de estreita distribuição de peso molecular. A evolução dos catalisadores com sítio único de catálise continuou a evoluir em 1995 com os novos complexos de diimina de níquel e paládio, capazes de produzir poliolefinas hiper-ramificadas, funcionalizadas e, mais recentemente, em 1998, com a síntese de um catalisador baseado em compostos de piridina bis-imina acoplados a ferro e cobalto, que são altamente ativos na polimerização do etileno<sup>15</sup>.

A estereoquímica e o peso molecular das poliolefinas influenciam fortemente suas propriedades físicas e mecânicas. É bem conhecido o fato de os polipropilenos isotácticos e sindiotácticos constituírem arranjos regulares e serem termoplásticos cristalinos com altos pontos de fusão. O polipropileno atáctico pode se apresentar como um óleo, um sólido maleável ou um elastômero amorfo dependendo se o seu peso molecular for baixo, médio ou alto, respectivamente <sup>15</sup>.

O estudo dos efeitos dos ligantes nos catalisadores metalocenos tornou-se um lugar comum, tanto que raramente um artigo aponta de forma explícita que isso torna esse campo tão diverso da tradicional catálise Ziegler-Natta <sup>16</sup>.

Os catalisadores metalocenos de sítio único produzem polímeros com distribuição de peso molecular estreita e com distribuição de composição de comonômeros também estreita. A resina exibe um ponto de fusão mais baixo e controlável. A quantidade de co-monômeros incorporados tem um forte efeito na densidade do polímero. A resina sintetizada com catalisador metaloceno exibe mais baixa temperatura de selagem quando comparada ao PE convencional <sup>17</sup>.

Polietilenos lineares de baixa densidade são copolímeros de etileno e  $\alpha$ olefinas, como 1-buteno ou 1-hexeno. Todos os grupos laterais desse polímero são curtos por causa da presença desses co-monômeros. O grupo lateral controla a densidade e a cristalinidade no polietileno. Como os catalisadores metalocenos têm apenas um tipo de sítio de reação, o polímero tem uma distribuição de peso molecular mais estreita e uma distribuição de composição mais estreita que os convencionais polímeros lineares de etileno <sup>17</sup>.

No presente trabalho, o polietileno sintetizado com catalisadores metalocenos será indicado como mPE<sup>16</sup>.

## 2.3.4. Blendas poliméricas

Blenda polimérica é a mistura de pelo menos dois polímeros ou copolímeros.

A principal razão de incentivo à descoberta de novas blendas é econômica. Se um material pode ser obtido a custos mais baixos com as propriedades desejadas, as indústrias o empregarão em seus produtos para que estes permaneçam competitivos. De uma forma geral, pode-se listar as seguintes razões econômicas e tecnológicas <sup>18</sup>:

a) aumentar a performance de uma resina por meio de sua diluição em um polímero mais barato.

b) desenvolver materiais com propriedades desejáveis

 c) obter uma blenda de alta performance através de interações sinérgicas entre os polímeros que constituem essa blenda

d) reciclar materiais e/ ou lixo plástico municipal.

As blendas poliméricas podem ser caracterizadas pelo comportamento de fase como sendo miscíveis ou imiscíveis. Blendas imiscíveis mostram múltiplas fases amorfas. Cada fase de uma blenda completamente imiscível contém uma componente essencialmente pura enquanto as fases de blendas parcialmente imiscíveis podem conter um pouco de cada material da blenda. E, finalmente, as blendas podem também ser completamente miscíveis e possuir apenas uma fase amorfa<sup>19</sup>.

É importante não confundir o termo compatível com o termo miscível. O termo compatibilidade é utilizado no meio comercial e indica uma mistura de polímeros homogênea a olho nu, que possui propriedades físicas superiores às dos constituintes das blendas guando isolados <sup>18</sup>.

A razão na qual o equilíbrio termodinâmico é atingido, depende de interações termodinâmicas, como o coeficiente de interação entre os polímeros, forças de resistência reológica e difusividade. Somente estudos detalhados da tendência dessas blendas se misturarem ou se separarem no decorrer de um longo período de tempo pode responder a questão de sua verdadeira miscibilidade termodinâmica. De qualquer forma, miscíveis ou não, a maior parte das blendas de poliolefinas é compatível, o que justifica a predominância dessas blendas na indústria do polietileno <sup>18</sup>.

A maioria das blendas é formada por polímeros imiscíveis e, portanto, formam uma estrutura com dois mais domínios, dependendo do número de componentes da mesma <sup>20</sup>. Outro termo que precisa ser mais bem explicado é liga de polímeros. As ligas de polímeros constituem uma subclasse das blendas poliméricas que engloba todas as blendas de alta performance. Por razões práticas as ligas poliméricas podem ser subdivididas em duas categorias:

Aquelas nas quais a compatibilização leva a uma dispersão muito fina de ordem submicrométrica.

Aquelas em que algum compatibilizante é adicionado com o objetivo de facilitar a morfologia desejada em algum passo subseqüente do processo <sup>18</sup>.

Estudos mostram que copolímeros têm maior probabilidade de serem miscíveis com outros polímeros do que homopolímeros. Observa-se freqüentemente o que se chama de "janelas de miscibilidade", um intervalo do copolímero que é miscível com outro polímero. Esse fenômeno tem sido explicado por alguns como uma contribuição de interações desfavoráveis entre diferentes segmentos no mesmo polímero. Isso sugere que um copolímero será mais miscível com outros desde que a mistura reduza o número de interações desfavoráveis entre disfavoráveis entre distipos de segmentos <sup>21</sup>.

Existem, basicamente dois tipos de equipamentos que são mais utilizados pela indústria para a preparação de blendas: as extrusoras e os misturadores, ou *mixers*<sup>22</sup>.

# 2.3.5. Polímeros permeáveis ao vapor d'água

Gases, vapores e outras substâncias de baixo peso molecular podem se dissolver em polímeros, difundir-se através do material e passar para o meio que está em contato com a outra face do polímero<sup>23</sup>.

Para que se entenda esse fenômeno é muito importante investigar a relação entre estrutura e as propriedades de transporte de gases. As teorias de permeabilidade de gases em polímeros, relacionadas ao volume livre, baseadas no trabalho original de Cohen e Turnbull <sup>24</sup> são amplamente aplicadas para se obter uma relação geral entre a estrutura dos polímeros e suas propriedades <sup>25,26</sup>

A força motriz para a transferência dos gases ou vapores de um lado para outro do polímero resulta da tendência natural de equilíbrio da atividade química entre espécies. A atividade química de uma substância é proporcional à sua concentração. Na fase gasosa à pressão atmosférica, ou abaixo dela, a atividade química é aproximadamente igual à concentração. Para os gases, a concentração pode ser expressa pela pressão parcial por causa da lei dos gases ideais <sup>23</sup>.

As pesquisas de membranas com permeabilidade seletiva a gases vêm se desenvolvendo muito rapidamente e pode-se encontrar um considerável volume de literatura sobre o assunto <sup>27</sup>.

Comparativamente, pouca atenção tem sido dada ao transporte de vapor d'água nos polímeros <sup>28, 29</sup>. A água é um penetrante único, devido a sua natureza polar, que permite a ligação entre suas moléculas pela formação de ligações de hidrogênio e também possibilita fortes interações com o polímero. No sistema água–polímero, a permeabilidade ao vapor d' água não é influenciada apenas pelo volume livre, mas também pela hidrofilicidade do polímero.

Poliuretanas segmentadas são compostas de fragmentos rígidos e flexíveis. As variações entre as composições dos segmentos rígidos e flexíveis conferem aos filmes de PUR uma ampla gama de propriedades físicas. Poliuretanas hidrofílicas são compostas de segmentos flexíveis, que são solúveis em água e segmentos rígidos feitos de diisocianatos convencionais os quais são, normalmente, insolúveis em água <sup>30</sup>. Poliuretanas hidrofílicas com alta permeabilidade ao vapor d' água são utilizadas em tecidos respiráveis, aplicações médicas e adesivos especiais.

Um estudo realizado por Vanbogart *et al.* <sup>31</sup> e Yen e Cheng <sup>32</sup>, no qual foram utilizados três diferentes tipos de polióis, como o poliéster, o poliéter e a caprolactona como segmentos flexíveis para que se investigasse as relações entre as estruturas químicas e propriedades. Essas pesquisas indicaram que a permeabilidade ao vapor d'água é influenciada pelos tipos de segmentos flexíveis e a região cristalina.

Estudos realizados por Wang *et al.*<sup>27</sup> também sugerem que a permeabilidade ao vapor d'água não é influenciada apenas pelo volume livre, mas também pela hidrofilicidade e região cristalina no polímero.

## 2.3.5.1 – Teoria de permeabilidade de gases

A primeira observação do fenômeno de permeação remonta ao ano de 1829, quando T. Graham notou que uma estrutura de borracha se inflava na presença de dióxido de carbono. Um estudo mais sistemático permitiu que J. K. Mitchell notasse um esvaziamento mais ou menos rápido desses balões de borracha dependendo do tipo de gás com os quais haviam sido inflados. Como alguns autores reportam, T. Graham publicou um artigo que permanece como o ponto de partida da ciência de fenômenos de transporte em polímeros. Durante esse trabalho, ele construiu um aparato no qual um gás atravessava uma membrana, era acumulado num recipiente sob vácuo e movia uma coluna de mercúrio. Através dos estudos que realizou com esse sistema, ele observou:

-que o processo de permeação começa com a dissolução do gás na borracha e continuava pela difusão de todas as espécies dissolvidas na matriz.

-a razão de permeação era independente do gás acumulado no recipiente sob vácuo.

-o aumento da temperatura tinha dois efeitos competitivos nas razões de permeação: diminuição da solubilidade das espécies em difusão e um aumento na razão de difusão.

A partir dessas observações, a permeabilidade de gases num material polimérico pode ser definida como a propriedade desse material ser penetrado e

atravessado por essas moléculas de gás. A permeabilidade corresponde ao fluxo de gás através desse material. Geralmente, admite-se que esse fenômeno pode ser dividido em três etapas sucessivas:

-absorção do gás, por afinidade química ou solubilidade, pelo polímero pelo lado submetido à pressão mais alta.

-difusão do gás dentro da matriz polimérica

-desorção do gás pelo lado em que a pressão é mais baixa

Atualmente, considera-se que o processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares, em polímeros não porosos, acontece em três etapas:

1-sorção e solubilização do permeante em uma das superfícies do polímero
2-difusão do permeante através do material devido à ação de um gradiente de concentração do permeante entre as duas superfícies do polímero
3-dessorção e evaporação do permeante na outra superfície do polímero <sup>23</sup>.

## 3. Técnicas experimentais

# 3.1. Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância e/ ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura, numa atmosfera específica <sup>10</sup>.

Para ressaltar as etapas de uma curva de decomposição térmica, utiliza-se freqüentemente a derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG). Dessa forma, pode-se determinar em qual temperatura a degradação de um material começa a ocorrer e qual a temperatura na qual a razão de perda de massa é maior.

Os efeitos do calor nos materiais poliméricos podem variar muito com a natureza de cada polímero. Tal variação inclui materiais como a celulose, um polímero natural que começa a se decompor a 100°C, até polímeros como algumas poliamidas que se mantêm termicamente estáveis até 400°C. A presença de aditivos nos polímeros, bem como a atmosfera utilizada para a execução dos testes, pode afetar os resultados obtidos.

Quando aquecidos em atmosfera inerte, os materiais poliméricos podem reagir obedecendo duas rotas gerais, freqüentemente relacionadas ao mecanismo e ao calor de polimerização. Essas rotas gerais podem ser tanto a depolimerização ou a carbonização. A depolimerização consiste na quebra das cadeias poliméricas de tal forma que os fragmentos resultantes correspondam aos monômeros que formaram o polímero que está sendo degradado. Essa rota também pode ser denominada *unzip*. Os polímeros que obedecem a rota de depolimerização têm, geralmente, um baixo  $\Delta$ H de polimerização.

Polímeros contendo grupos polares como as poliamidas podem absorver umidade, que é perdida abaixo de 100°C. Polímeros de celulose e resinas de poliéster possuem esquemas complexos de degradação, eliminam pequenas moléculas, geralmente inflamáveis e tóxicas.

Entre as aplicações da técnica pode-se citar alguns exemplos: estudo da cinética das reações, quantificação dos componentes de uma mistura, quantificação de cargas inorgânicas em polímeros, etc <sup>34</sup>.

Fatores relacionados a características da amostra e instrumentais podem afetar um experimento de TG: massa e empacotamento da amostra, atmosfera empregada, razão de aquecimento e natureza do cadinho.

Os parâmetros cinéticos calculados, ao contrário do que se pode supor, não são intrínsecos à amostra estudada, mas a um sistema que envolve a amostra, as condições experimentais e o método de cálculo empregado <sup>10</sup>.

No presente trabalho a TG foi utilizada para verificar a estabilidade térmica relativa dos polímeros estudados, sua cinética de decomposição e também para estimar o tempo de vida do material.

# 3.1.1. Estudo de cinética de decomposição de polímeros por TGA

Tradicionalmente, os métodos envolvidos na obtenção de parâmetros cinéticos de decomposição térmica por TG eram o isotérmico ou o dinâmico, este último com razão de aquecimento constante. O dinâmico oferece a vantagem de ser mais rápido, embora para uma boa resolução, isto é, uma boa separação de eventos que ocorrem em temperaturas próximas, tenha de ser utilizada uma razão de aquecimento baixa, o que implica num longo tempo de aquisição.

A TG de alta resolução, técnica que diminui o tempo de aquisição do experimento e ainda apresenta uma melhor resolução, possui dois outros modos não-isotérmicos de operação: razão de aquecimento variável e taxa de reação constante. No primeiro modo, a razão de aquecimento é dinamicamente variada a fim de maximizar a resolução e, no segundo, a razão de aquecimento é variada para que a velocidade de reação se mantenha constante.

No modo *Hi-Res*, em função da resolução escolhida, a razão de aquecimento varia somente quando necessário, entre um mínimo fixo (7-1°C min<sup>-1</sup>) até a razão de aquecimento especificada, sendo um método mais rápido que as

outras técnicas. Se a velocidade de reação aumenta, a razão de aquecimento diminui e vice-e-versa.

Um método para o cálculo de parâmetros cinéticos por meio do modo de razão de aquecimento variável foi proposto por Seferis e Salin <sup>35</sup> como uma adaptação do método desenvolvido por Kissinger <sup>36</sup>.

Para o estudo de cinética de decomposição de polímeros usam-se, tradicionalmente, tanto experimentos isotérmicos como experimentos que utilizam taxa de aquecimento constante. Os experimentos realizados à taxa de aquecimento constante são normalmente mais rápidos que aqueles em que se executa uma série de experimentos isotérmicos. De qualquer forma, para a obtenção de uma boa resolução é necessário que se utilize uma baixa taxa de aquecimento, o que aumenta o tempo do experimento. Com sistemas complexos como os compósitos, nos quais se pode encontrar polímeros e fibras, uma boa resolução é essencial para a obtenção de resultados confiáveis, e os parâmetros cinéticos podem ser utilizados para comparar a estabilidade de diferentes sistemas e predizer seu tempo de vida.

Utilizando-se o modo *High Resolution*, disponível no equipamento da TA Instruments, pode-se obter uma resolução maior em menor tempo em relação aos sistemas convencionais. O *Hi-Res* tem dois novos modos de operação não isotérmicos: taxa de aquecimento variável e taxa constante de reação. No modo de taxa de aquecimento variável, a taxa é constante e dinamicamente variada para maximizar a resolução. No modo de taxa constante de reação, varia-se a

taxa de aquecimento na tentativa de manter a taxa de reação num valor constante especificado.

No modo de taxa de aquecimento variável, a mesma varia de modo contínuo e dinâmico para que a resolução seja maximizada, assim como a habilidade de separar os eventos estudados. Se a taxa de reação aumenta, a taxa de aquecimento diminui, a recíproca é verdadeira. Os parâmetros que afetam a taxa de aquecimento e são controlados pelo operador são: a resolução, a sensibilidade e taxa inicial de aquecimento.

Uma função matemática usa esses três parâmetros para relacionar a taxa de reação observada com a taxa de aquecimento.

Q=f(q<sub>init</sub>, d $\alpha$ /dt, resolução, sensibilidade) (3.1)

A equação (1) especifica o algoritmo através do qual a taxa de aquecimento é controlada. O modo de taxa de aquecimento variável possibilita uma gama de opções de resolução que vai de zero a oito. Se a resolução for zero, a taxa de aquecimento será constante; quando a resolução é aumentada, o instrumento reage a pequenas mudanças na taxa de perda de massa. A sensibilidade controla a magnitude da resposta de acordo com as mudanças na taxa de reação. Como a taxa de aquecimento é reduzida quando a taxa de reação aumenta, a taxa de aquecimento deve ser mínima quando a taxa de reação é máxima.

Para utilizar completamente as possibilidades do TGA, com taxa de aquecimento variável, é necessário um método para obter informação cinética dos dados obtidos. Com exceção do método de Kissinger <sup>36</sup>, nenhum método que utiliza taxa de aquecimento constante é aplicável para os dados obtidos com taxa de aquecimento variável.

A equação básica usada para descrever as reações de decomposição para o método de Kissinger <sup>36</sup> é:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$$
 (3.2)

A constante de velocidade k, é uma função da temperatura apenas, enquanto que  $f(\alpha)$  é uma função de conversão que pode ser definida como:

$$A = \frac{M_{o} - M_{t}}{M_{o} - M_{f}}$$
(3.3)

Onde  $M_t$  é a massa da amostra a qualquer tempo t,  $M_o$  e  $M_f$  são as massas inicial e final da amostra, respectivamente. Usualmente assume-se que k obedece a uma expressão do tipo Arrhenius e f( $\alpha$ ) é expressa como  $(1-\alpha)^n$ , sendo n a ordem cinética da reação.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n (3.4)$$

O método de Kissinger usa a derivada da equação (3.4) em relação ao tempo, observando que à máxima taxa de degradação d/dt(d $\alpha$ /dt)=0. Isso permite o cálculo da energia de ativação, E<sub>a</sub> e do fator pré-exponencial A quando a degradação é máxima. Quando a razão de aquecimento é constante, as derivadas da massa em relação ao tempo e em relação à temperatura têm relação linear entre si. Como resultado, os dados podem ser dispostos em um gráfico em função do tempo ou da temperatura e podem ser analisados utilizando-se o método de Kissinger <sup>36</sup>.

Para condições não isotérmicas a equação (3.4) pode ser escrita como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n$$
 (3.5)

A derivada da temperatura da equação (3.5) envolverá a derivada da razão de aquecimento, que não é constante nos experimentos com taxa de aquecimento variável. De acordo com os princípios do equipamento *Hi-Res*<sup>TM</sup> TGA, a razão de aquecimento atinge seu mínimo quando a razão da perda de massa é máxima. Então, quando d/dT(d $\alpha$ /dT)=0, também dq/dT=0. Conseqüentemente, na máxima razão de degradação, a derivada da equação (3.5) em relação à temperatura, após simplificação, pode ser escrita como:

$$\ln \frac{q}{T^2} = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln \left[ \frac{AR}{E_a} n(1-\alpha)^{n-1} \right]$$
(3.6)

Embora derivada de princípios diferentes, a equação (3.6) é idêntica àquela introduzida por Kissinger <sup>36</sup>.

Os parâmetros cinéticos podem ser obtidos da equação (3.6) dispondo dados de ln (q/T<sup>2</sup>) como função de 1/T em forma de um gráfico, na máxima razão de perda de massa. Para experimentos com razão de aquecimento variável, tanto a temperatura como a razão de aquecimento na máxima razão de perda de massa (mínima razão de aquecimento). A energia de ativação pode ser obtida da inclinação e o fator pré-exponencial A, do intercepto, assumindo que n é conhecido.

A ordem de reação pode ser determinada a partir dos experimentos isotérmicos ou assumindo um valor utilizando outros critérios. De qualquer forma, experimentos isotérmicos são mais demorados, então um método para a obtenção da ordem de reação que utilize os dados de razão de aquecimento variável é preferível. Um possível esquema para determinar n dos dados obtidos no modo de taxa de aquecimento variável foi desenvolvido.

Da equação (3.6), o intercepto do gráfico de ln(q/T<sup>2</sup>) como função de 1/T na taxa máxima de perda de massa é:

$$I = \ln \left[ \frac{AR}{E_a} n(1-\alpha)^{n-1} \right]$$
(3.7)

Resolvendo para A e substituindo em (3.5) tem-se a seguinte expressão:

$$n = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)^{-1} \frac{E_a B}{qR} (1 - \alpha) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$
(3.8)

Onde, B= exp (1). A ordem de reação, n, pode ser facilmente obtida de (3.8) usando E<sub>a</sub> e o valor do intercepto determinado pela equação (3.6). Além disso, para q e T na máxima razão de aquecimento,  $d\alpha/dT e \alpha$ , nesse ponto devem ser determinados dos dados experimentais. O método para a obtenção da ordem de reação será valido apenas nos casos em que para q, T,  $\alpha$  e  $d\alpha/dT$  se obtiver resultados similares para diferentes valores de taxa de aquecimento inicial, resolução e sensibilidade. Em princípio, apenas um único experimento é necessário para se obter A e n quando a energia de ativação já foi determinada. Mas alguns experimentos são necessários para se obter E<sub>a</sub> e o valor do intercepto. Em resumo, deve-se ressaltar que a equação (3.8) é razoavelmente genérica e aplicável tanto para dados obtidos por meio de experimentos que usam taxas de aquecimento constante quanto para dados obtidos por meio de experimentos que utilizam taxas de aquecimento variável <sup>35</sup>.

Todo esse modo de operação faz parte de um princípio mais geral desenvolvido por Rouquerol <sup>37</sup>, chamado "Constant Rate Thermal Analysis". No princípio normal de funcionamento das técnicas de análise térmica, os parâmetros experimentais são pré-definidos e a resposta é obtida em função dessa escolha. No CRTA, a resposta é função, além das variáveis citadas na equação (3.1), da temperatura do sistema, o que provoca também uma variação na razão de aquecimento  $q^{10}$ .

Uma outra adaptação do método de Kissinger <sup>36</sup> feita por Dobkowski e Rudnick <sup>38</sup> permite a estimativa do tempo de vida do polímero. A partir dos dados iniciais de decomposição térmica. Nessas condições não há conversão,  $\alpha$ =0, utilizando-se a aproximação de que a ordem de reação seja 1, tem-se, semelhantemente à equação (3.6):

$$\ln\left(\frac{q_i}{T_i^2}\right) = \left(\frac{-Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T_i}\right) + \ln\left(\frac{A_iR}{Ea}\right)$$
(3.9)

onde o índice i indica que os dados tomados são os do início da decomposição. O tempo de vida t do polímero é dado por:

$$t = \left(\frac{1}{A_i}\right) e^{\frac{Ea}{RT}}$$
(3.10)

onde T é a temperatura de interesse.

A temperatura do início da decomposição  $T_i$ , é determinada a partir da curva DTG, no ponto onde esta deixa de ser zero <sup>10</sup>.

# 3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Técnica na qual a diferença entre o fluxo de calor fornecido a uma amostra e a uma referência é medida em função do tempo e/ ou temperatura. A temperatura da amostra, numa atmosfera específica, é submetida a um programa de controle computadorizado.
Há dois tipos de equipamentos de calorimetria exploratória diferencial: o DSC de compensação de potência e o DSC de fluxo de calor.

No equipamento DSC que baseia suas medições na compensação de potência, a amostra e a referência são aquecidas em fornos separados e a diferença de fluxo de calor é mantida aproximadamente igual a zero, enquanto que a diferença da potência elétrica necessária para manter as temperaturas iguais é medida. Essa diferença é expressa como: DP = d(DQ)/dt.

No equipamento DSC que baseia suas medições no fluxo de calor, a amostra e a referência são aquecidas pela mesma fonte no mesmo forno, a diferença de temperatura ( $\Delta$ T) entre ambas é medida.

Os eventos térmicos que geram modificações nas curvas de DSC podem ser, basicamente, de primeira ordem e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica – e dão origem à formação de picos. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, porém sem variação da entalpia <sup>33</sup>.

A forma cristalina de um composto pode alterar suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas. Uma substância que possui duas ou mais formas cristalinas em sua estrutura é denominada polimórfica. Se essas formas forem estáveis acima de determinados intervalos de temperatura, então o sistema é denominado enantiotrópico. Se uma das fases for estável e outra for metaestável em todo o intervalo de temperatura definido, o sistema é denominado monotrópico.

Polímeros que fundem antes de se decompor podem cristalizar ou permanecer irregulares como sólidos amorfos ou vítreos.

Os polímeros normalmente não se cristalizam completamente. A área sob a curva de endoterma de fusão, de uma amostra parcialmente cristalina, pode ser comparada com um padrão de cristalinidade conhecido ou com uma amostra completamente cristalina, para que sua cristalinidade seja determinada.

Abaixo de certa temperatura, conhecida como temperatura de transição vítrea  $(T_g)$ , os segmentos moleculares de um polímero não têm energia suficiente para sofrer rearranjos ou rotações. Conforme a amostra é aquecida, ocorre um pequeno aumento no volume e na energia do polímero, até que na  $T_g$  as cadeias tornam-se mais móveis e o polímero mais plástico. Na temperatura de transição vítrea, a capacidade calorífica da amostra aumenta, pois as cadeias estão mais livres para se movimentar e baseado nesta propriedade é possível se visualizar a  $T_g$  dos materiais por meio da curva obtida <sup>34</sup>.

## 3.3. Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica estuda os processos de relaxação macroscópico e microscópico dos materiais e constitui técnica muito importante na caracterização de polímeros, pois apresenta uma sensibilidade de três ordens de grandeza superior às das técnicas de análise térmica convencionais <sup>33</sup>.Essa técnica tornou-se muito conhecida por fornecer uma impressionante quantidade de informação sobre a estrutura dos polímeros <sup>43</sup>.

A análise dinâmico-mecânica é a técnica na qual a resposta elástica e/ ou plástica de uma amostra, sob uma carga oscilante, é monitorada em função da temperatura , tempo ou freqüência. Os sistemas modernos de DMA são quase sempre sistemas que operam com freqüência fixa entre 0,01 e 200 Hz <sup>43</sup>.

A análise dinâmico-mecânica fornece informações sobre o módulo de elasticidade E', sobre o módulo de dissipação viscosa E'' e sobre o atrito interno de um material sujeito a uma solicitação dinâmica. A partir dessas variáveis, pode-se correlacionar propriedades como tenacidade, resistência ao impacto, envelhecimento, tempo de vida sob fadiga, resistência à propagação de trincas, rigidez, módulo e amortecimento. Pode-se também obter dados acerca do grau de cura e do efeito de modificadores, tenacificadores, cargas e outros aditivos; avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas como a concentração de seus componentes <sup>33</sup>.

O módulo de Young ou elasticidade é a relação entre a tensão de tração e a deformação na região linear da curva de tensão de tração versus deformação,

ou seja, na região em que a resposta ao alongamento do corpo de prova é crescente e proporcional à deformação imposta (conhecida como região elástica). Para se determinar o módulo de Young deve-se traçar uma tangente à curva de tensão x deformação na região linear, escolher qualquer ponto dessa tangente e calcular a razão entre a tensão e a deformação correspondente a essa tensão <sup>66</sup>.

Medidas feitas por meio do DMA são muito utilizadas para investigar as transições da fase amorfa dos polímeros <sup>43</sup>.

Quando um material é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal dentro de seu limite de elasticidade linear, este responde imediatamente, ou seja, sem atraso de tempo, através de uma deformação também senoidal.

Entretanto, quando um material plástico ou viscoso é solicitado nas mesmas condições, a resposta também será senoidal, mas com uma defasagem  $\delta$  em relação à solicitação.

Alguns materiais poliméricos são visco-elásticos, ou seja, apresentam um comportamento simultaneamente elástico e plástico, característico dos materiais elásticos e plásticos. Assim, ao se ensaiar um polímero solicitando-o com uma tensão cíclica, senoidal por exemplo, este apresentará uma deformação como resposta, também senoidal, porém com uma defasagem de um ângulo  $\delta$  em relação à solicitação. Esse atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da

cadeia polimérica ou de segmentos dela, ou ainda de grupos laterais ou parte deles.

Em um ensaio em que a amostra é forçada a deformar-se ciclicamente, temse:

$$\varepsilon$$
(t) =  $\varepsilon$ <sub>o</sub> sen(wt) (3.16)

Onde  $\varepsilon(t)$  é a deformação a um dado tempo,  $\varepsilon_o$  é a deformação na amplitude máxima, w é a freqüência de oscilação e t é o tempo. A deformação deve ser pequena, menor que 0,5%, para que não se ultrapasse o limite de visco-elasticidade linear do material. Como resposta a essa solicitação, a amostra responde com uma tensão também cíclica, que pode ser expressa por:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \operatorname{sen}(\mathsf{wt} + \delta) (3.17)$$

Onde  $\sigma(t)$  é a tensão a um dado tempo,  $\sigma_o$  é a tensão máxima e  $\delta$  é o ângulo de fase ou defasagem.

A tensão pode ser considerada como uma composição de duas tensões, uma em fase com a deformação e outra fora de fase. A partir dessas componentes pode-se calcular o módulo de elasticidade E:

E = Amplitude da tensão/ Amplitude da deformação =  $\sigma/\epsilon$  (3.18)

Pode-se calcular um módulo de elasticidade dito em fase com a deformação:

$$\mathsf{E}' = \sigma_{\mathsf{o}} \cos(\delta) / \varepsilon (3.19)$$

Pode-se também, calcular um módulo de elasticidade dito fora de fase com a deformação:

$$E'' = \sigma_0 \operatorname{sen}(\delta) / \varepsilon (3.20)$$

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo, normalmente dissipada na forma de calor, pela máxima energia estocada por ciclo, é chamada amortecimento, atrito interno ou tangente de perda, que é definida como:

$$tan(\delta) = E''/E' (3.21)$$

O amortecimento é um indicativo de quão longe o comportamento do material visco-elástico está do comportamento puramente elástico. Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada para deformá-lo. Materiais com comportamento puramente viscoso, a água por exemplo, são um caso extremo de total dissipação de energia em calor, tendo então, um amortecimento infinito (tan( $\delta$ )= 90°). Por outro lado, um material perfeitamente elástico (por exemplo, uma mola ideal) não apresenta amortecimento (tan( $\delta$ )=0). Materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário entre esses dois extremos e são chamados de viscoelásticos, com 0<tan( $\delta$ )<infinito. Quando tan( $\delta$ )=1, o ângulo de defasagem é de 45° e os dois módulos são iguais.

A solicitação cíclica pode ser aplicada ao corpo de prova de vários modos. Originalmente, o modo de solicitação mais usado era o de torção com amortecimento natural, ou seja, o corpo de prova na forma de cilindro era torcido e deixado em relaxamento, retornando naturalmente à posição inicial.

Hoje, com o advento de equipamentos com controle micro-processado, o modo mais comum é o de flexão em três pontos, com a freqüência sendo mantida constante durante a medição. Também se pode aplicar um conjunto de freqüências durante a varredura de temperatura. A figura abaixo mostra esquematicamente os principais modos de solicitação. A escolha do modo mais adequado deve se respaldar, primeiramente, na tentativa de se reproduzir em laboratório a mesma forma de solicitação presente na situação real. Em alguns casos, devido à dificuldade de se produzir corpos de prova com a forma e o tamanho apropriados para o ensaio, pode-se alterar o modo de solicitação, mas isto deve ser registrado <sup>33</sup>.





Figura 3.1. Modos de solicitação mecânica durante a análise dinâmico-mecânica (adaptado de Canevarolo <sup>33</sup>).

# 3.4. Infravermelho com transformada de Fourier

A luz é uma radiação eletromagnética, ou seja, é constituída por campos elétricos e magnéticos oscilantes que se propagam à velocidade de 300.000 km /s. Essa velocidade é constante no vácuo e representada pela letra c.

A luz é caracterizada pelo seu comprimento de onda (λ) ou pela sua freqüência (f). A intensidade da luz é proporcional ao quadrado da amplitude da onda.

O campo elétrico da radiação eletromagnética oscila no tempo e no espaço.

O espectro eletromagnético é dividido de acordo com sua freqüência e comprimento de onda.

Nome da Radiação	Comprimento de onda /m*	Tipo de excitação
Rádio	1-10 <sup>-1</sup>	Rotação molecular
Micro-ondas	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-3</sup>	Rotação molecular
Infravermelho distante	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-5</sup>	Vibração molecular
Infravermelho próximo	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-6</sup>	Vibração molecular
Visível	7,0 x 10 <sup>-7</sup> - 4,2 x 10 <sup>-7</sup>	Excitação eletrônica
Ultravioleta	4,2 x 10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-9</sup>	Excitação eletrônica
Raios X	10 <sup>-9</sup> -10 <sup>-12</sup>	Excitação eletrônica
Raios γ	10 <sup>-12</sup> -10 <sup>-13</sup>	Excitação nuclear
Raios cósmicos	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-14</sup>	Excitação nuclear

Tabela 3.1. Classificação dos tipos de radiação de acordo com o tipo de excitação produzida.

Nota: \*Os valores que delimitam as faixas de cada tipo de radiação são aproximados.

Pode-se notar que diferentes freqüências de radiação são absorvidas ou emitidas por diferentes tipos de movimentos eletrônicos ou moleculares.

Sendo a velocidade c constante, pode-se deduzir que  $\lambda$  e v são inversamente proporcionais, ou seja, quanto maior for a freqüência, menor será o comprimento de onda, ou quanto menor a freqüência, maior o comprimento de onda.

 $F = c\lambda^{-1}$  (3.11)

Cada valor de freqüência está associado a um nível de energia medido em Joule (J). Define-se a partir disso a constante de Planck simbolizada por h que mostra a proporcionalidade entre a energia e a freqüência da onda <sup>39</sup>.

$$E = hv (3.12)$$

Onde:

h= 6,63 x 10<sup>-34</sup>Js

E= energia irradiada

Sendo f=  $c/\lambda$  pode-se deduzir que E pode ser expressa como:

 $E = h x c/\lambda (3.13)$ 

Observando-se essas equações pode-se perceber que quanto maior for a freqüência ou menor for o comprimento de onda de determinada radiação, maior será sua energia.

A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares e compreende duas técnicas: absorção no infravermelho e espalhamento Raman. A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação interage com a matéria através de três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento da radiação eletromagnética <sup>33</sup>.

Uma molécula possui energia translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. Esses diferentes tipos de energia podem ser estudados separadamente para que se possa obter informações sobre a estrutura da molécula.

Transições eletrônicas envolvem absorção e emissão do espectro eletromagnético na região do ultravioleta e visível. A vibração rotacional (pura) está envolvida com absorção na região de micro-ondas e do infravermelho distante. E finalmente, as vibrações moleculares estão relacionadas com absorção de luz na região de toda a faixa de infravermelho <sup>39</sup>.

As moléculas apresentam vibrações normais que podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção.

As propriedades que a radiação eletromagnética e as moléculas têm em comum são energia e freqüência.

Enquanto a freqüência de absorção depende da freqüência vibracional molecular, a intensidade de absorção dessa freqüência dependerá de quão efetivamente a energia do fóton infravermelho pode ser transferida para a molécula, e isso depende da mudança de dipolo que ocorre como resultado da vibração molecular.

O momento dipolar é definido, no caso de um dipolo simples, como a magnitude de cada carga do dipolo multiplicada pela distância entre as mesmas. Como o comprimento de onda da radiação infravermelha é bem maior do que o tamanho da maior parte das moléculas, o campo elétrico do fóton nas vizinhanças da molécula pode ser considerado uniforme na extensão dessa molécula. O campo elétrico do fóton exerce forças nas cargas da molécula e, por definição, as forças em cargas opostas serão exercidas em direções opostas. Então, o campo elétrico oscilante do fóton incidente exercerá forças que induzirão o momento dipolo da molécula a oscilar na freqüência do fóton. Se uma vibração molecular não causa mudança no momento dipolo, então a oscilação de um momento dipolo forçado não pode ativar essa vibração. Isto é sumarizado pela regra de seleção que diz que para absorver radiação infravermelha, a vibração molecular deve causar uma mudança no momento dipolo da molécula.

A intensidade de uma banda de absorção infravermelha é proporcional ao quadrado da mudança no momento dipolar causado pela vibração que originou a banda de absorção.

O espectrômetro infravermelho, com transformada de Fourier, intensamente desenvolvido nas últimas décadas, apresenta uma série de vantagens. Entre elas, pode-se citar o fato de esse tipo de equipamento ter radiação com todos os comprimentos de onda da faixa de IR. Outra vantagem é o fato de esse equipamento permitir que sejam efetuadas várias varreduras num processo que

se chama co-adição e acumula interferogramas correspondentes a tais varreduras. A co-adição aumenta significativamente a razão sinal/ ruído.

Um dos principais componentes do espectrômetro de infravermelho é a unidade interferométrica que contém o divisor de feixe, um espelho fixo e um espelho móvel. O feixe de IR que incide em um espelho côncavo é convertido em raios paralelos cilíndricos que são dirigidos a um divisor de feixes de área circular, posicionado a um dado ângulo (45°, normalmente) de incidência e divide o feixe paralelo em duas partes iguais. A primeira metade é refletida perpendicularmente à incidência em direção a um espelho plano fixo. A outra metade é transmitida na direção de incidência e atinge um espelho plano móvel. O espelho fixo está a uma distância fixa do divisor de feixe e o espelho móvel está a uma distância variável desse divisor de feixe, esta distância é percorrida pelo espelho móvel durante a varredura. A radiação dirigida ao espelho fixo sofre reflexão total e atinge novamente o divisor de feixe, onde metade é refletida em direção à fonte IR e a outra metade transmitida pelo divisor de feixe. O mesmo acontece com a radiação dirigida ao espelho móvel, que reflete totalmente a radiação incidente em direção ao divisor de feixe. Metade será refletida na direção perpendicular à incidência e metade será transmitida pelo divisor de feixe. As componentes de radiação utilizadas pelo interferômetro são a metade vinda do espelho fixo e transmitida pelo divisor de feixe e a metade vinda do espelho móvel e refletida pelo divisor de feixe. Essas duas componentes sofrem recombinação no divisor de feixe. A variação da distância entre os dois caminhos, formados entre o divisor de feixes e cada espelho, resulta numa següência de interferências construtivas, se as duas radiações

estiverem em fase, e destrutivas, quando as radiações estiverem defasadas em 180°. Tais interferências produzem variações nas intensidades do feixe de IR gerando um interferograma. Se o espelho fixo e o móvel estiverem à mesma distância do divisor de feixe, ocorrerá interferência construtiva e o detector acusará máxima intensidade <sup>11</sup>.

### 3.5. Espectroscopia Raman

Um feixe de luz que incide sobre uma molécula pode ser absorvido ou espalhado <sup>40</sup>.

No efeito Tyndall a radiação é espalhada pelas partículas. No efeito Rayleigh, as moléculas espalham a luz. Nenhuma mudança ocorre no comprimento de onda dos fótons, tanto no efeito de espalhamento Tyndall ou Rayleigh. Em 1928, C.V. Raman descreveu um outro tipo de espalhamento de luz chamado efeito Raman <sup>41</sup>.

Nesse fenômeno observado por Raman o espalhamento pode ser elástico ou inelástico. O campo elétrico da luz incidente induz um momento dipolar, P, na molécula:

#### P=αE (3.14)

Onde E é o campo elétrico da luz incidente e œ é a polarizabilidade da molécula. Como o campo elétrico oscila ao atravessar a molécula, o momento

dipolo induzido na molécula também oscila. Esse momento dipolar irradia luz na freqüência dessa oscilação em todas as direções, menos ao longo da linha de ação do dipolo.

O fenômeno do espalhamento Raman pode ser descrito pela complexa equação abaixo:

 $P = (\alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t) + (1/2) E_0 \chi^o_1 (\delta \alpha / \delta x) [\cos 2\pi (v_0 + v_1) t + \cos 2\pi (v_0 - v_1) t] (3.15)$ 

O campo elétrico obedece a uma função oscilatória, que depende da freqüência da luz e a polarizabilidade da molécula depende da movimentação do núcleo na molécula ao longo de uma coordenada normal de vibração x. A mudança na polarização da molécula com o movimento vibracional do núcleo d $\alpha$ /dx é a base para a regra de seleção que rege a atividade de um modo vibracional Raman. Entretanto, se d $\alpha$ /dx for igual a zero, não serão observadas linhas Raman, como pode ser observado através da equação (3.15), pois  $\alpha_0$  representa a luz na qual não houve alteração de freqüência.

A molécula irá espalhar a radiação na freqüência de incidência do feixe de luz, e vibrará com a freqüência que lhe é peculiar. No entanto, se seus movimentos moleculares produzirem mudanças na sua polarizabilidade,  $\alpha$ , a molécula irá interagir com a luz pela sobreposição de sua freqüência vibracional na luz espalhada, isso resultará em freqüências de espalhamento que poderão ser maiores ou menores que as freqüências da radiação eletromagnética que incidiu sobre a molécula. Quando um feixe de fótons incide sobre uma molécula, a maior parte desses fótons é espalhada elasticamente, ou seja, a freqüência da radiação incidente é a mesma da radiação espalhada. Esse fenômeno é denominado espalhamento Rayleigh. Alguns fótons, no entanto, sofrem um espalhamento não elástico, ou seja, a freqüência da radiação incidente é diferente da freqüência da radiação espalhada. Esse fenômeno é denominado espalhamento Raman. Esses espalhada. Esse fenômeno é denominado espalhamento Raman. Esses espalhada. Esse fenômeno é denominado espalhamento Raman. Esses espalhamentos inelásticos têm freqüências diferentes e produzem um espectro de freqüências no feixe espalhado que constitui o espectro Raman de uma molécula. Os fótons que perdem energia possuem menor freqüência e energia. Esse fenômeno inelástico é denominado espalhamento Stokes. Quando os fótons são espalhados com energia superior à de incidência, o espalhamento é denominado anti-Stokes<sup>40</sup>.

Como vantagens em relação à espectroscopia de IR pode-se citar o fato de que não há restrições quanto ao tamanho, forma ou fase da amostra a ser analisada, possibilidade de análise de soluções aquosas, pois a água é fraca espalhadora de luz, mas absorve quantidade considerável de radiação infravermelha. As desvantagens são: a fluorescência, que é um fenômeno muito mais eficiente que o espalhamento Raman em termos de fótons (1 em cada 10<sup>8</sup> fótons é espalhado, enquanto cada fóton produzido na fluorescência produz decaimento) e a foto-decomposição da amostra por absorção da radiação *laser*<sup>42</sup>.

3.6. Avaliação da permeabilidade ao vapor d'água em polímeros
44

Essa avaliação é feita pelo equipamento Permatran-W Model 100K, que mede a taxa de transmissão de vapor d'água através dos materiais como filmes poliméricos. Quando a amostra testada é um filme fino, utiliza-se uma célula de teste dividida em duas câmaras separadas pelo filme em teste. A câmara mais baixa é preenchida com nitrogênio e a câmara superior é preenchida com vapor d'água.

Depois de um ciclo de calibração, a taxa de transmissão é calculada no equilíbrio (quando não ocorrer nenhuma mudança na leitura de permeabilidade).

A temperatura é um fator importante na precisão da determinação da taxa de transmissão de vapor d'água. Os materiais serão expostos a uma variedade de temperaturas e devem ser testados de acordo com seu emprego.

O fluxo de nitrogênio, que é o gás de arraste, deve ser ajustado para produzir uma atmosfera com umidade relativa de 60% em cada célula durante a calibração. A umidade relativa é monitorada durante a calibração e os fluxos são ajustados de acordo com cada célula.

A calibração da linha de base da célula é uma operação essencial para a correta medida do (WVTR - *Water Vapour Transmisssion Rate*). A freqüência de calibração da célula depende de muitos fatores. Uma nova calibração deve ser

efetuada todas as vezes que algum parâmetro do experimento for alterado, como o tempo ou o fluxo. Recomenda-se que se confira a calibração periodicamente, com uma referência para que se verifique a precisão da célula de calibração.

Quase todos os materiais necessitam de um tempo de aclimatação com o ambiente da célula de teste até que atinja um equilíbrio.

No início do teste, o vapor d'água fica na metade superior da célula enquanto o nitrogênio circula na metade inferior da célula. As metades do compartimento em que se processa o teste são separadas pela amostra do material que vai ser testado. A água permeia o material e é arrastada pelo nitrogênio. O nitrogênio deixa a célula e passa através do sensor. A quantidade de água é medida pelo sensor para que se determine a taxa de transmissão. Quando o teste termina, a célula é removida do compartimento de rotação e o processo de medição da taxa de transmissão é encerrado. Nesse momento, o operador pode obter um relatório sobre cada célula em qualquer tempo. O operador pode também salvar os relatórios na forma de gráficos, tempo versus taxa de transmissão, por exemplo, para uma futura referência.

# **4-Procedimentos experimentais**

# 4.1. Materiais

As amostras utilizadas neste trabalho são todas comerciais e estão descritas na tabela abaixo:

Tabela 4.1. Descrição das amostras estudadas

Polímero 1	Lotader® - Pélete
Polímero 2	Lotryl® - Pélete
Polímero 3	Platamid® - Pélete
Polímero 4	Blenda constituída dos polímeros acima - Filme
Polímero 5	Polietileno mPE (catálise com metalocenos) - Filme
Polímero 6	Poliuretana - Filme

# 4.2. Equipamentos e métodos experimentais

# 4.2.1. Termogravimetria

Os ensaios apresentados neste trabalho foram realizados num equipamento da *TA Instruments*, modelo *Hi-Res* TGA 2950.

Os estudos de estabilidade térmica relativa foram efetuados num intervalo de temperatura com início a 25°C e fim em 900°C, utilizando atmosfera de nitrogênio como gás de purga, fluxo constante de 60mL min<sup>-1</sup>. Esse mesmo procedimento foi seguido utilizando atmosfera de ar sintético. A massa das amostras foi de aproximadamente 10mg e a taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, constante.

Para o cálculo de parâmetros cinéticos e tempo de vida do novo material desenvolvido (blenda) e da poliuretana, realizou-se 4 experimentos em cada um dos materiais com resolução 0, modo dinâmico. Em cada um desses experimentos utilizou-se uma taxa de aquecimento constante: 7, 5, 2 e 1°C min<sup>-1</sup>. Não foi utilizada a taxa de 10°C min<sup>-1 10</sup>, porque nessa condição ocorre perda da definição das duas etapas de decomposição na avaliação da blenda. Foram realizados também 4 experimentos em cada material, utilizando-se o modo *Hi-Res*. Empregou-se taxa de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> variando-se a resolução em cada experimento realizado: 3, 4, 5 e 6. A sensibilidade utilizada foi 1. Esses experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio, com início em 25°C e fim em 600°C. A massa das amostras foi de aproximadamente 5mg e o cadinho utilizado foi o de platina.

Os valores de temperatura foram calibrados utilizando padrões de In, Zn e Al, segundo o manual do fabricante <sup>60</sup>.

#### 4.2.2. Calorimetria exploratória diferencial

As curvas de DSC foram obtidas por meio de experimentos realizados num equipamento DSC da TA Instruments, modelo DSC 2920, utilizando como gás de purga o nitrogênio com fluxo constante de 60mL min<sup>-1</sup>. O cadinho utilizado foi o de alumínio.

Foram realizados dois tipos de experimentos, ambos baseados na ASTM <sup>46, 47</sup>. O primeiro deles, com finalidade principal de determinar a T<sub>m</sub> dos materiais, abrangeu um intervalo de temperatura com início em 25°C e fim em 280°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>, sendo que a massa da amostra foi de aproximadamente 3mg. Para esse primeiro tipo de experimento, os materiais avaliados foram submetidos a uma uniformização de história térmica aquecendo-se os mesmos a uma taxa de 10°C/min de 25°C até 280°C e, posteriormente, resfriando-os a uma taxa de 3°Cmin<sup>-1</sup> até 25°C. O resfriamento foi executado utilizando-se o acessório de resfriamento mecânico RCS (fabricado por TA Instruments Inc.). O segundo tipo de experimento abrangeu uma faixa de temperatura com início em 25° C, fim em –120°C e posterior aquecimento até 40°C. Tanto para o resfriamento como para o aquecimento utilizou-se uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. Nesse segundo tipo de experimento utilizou-se uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. Nesse segundo tipo de experimento utilizou-se uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. Nesse segundo tipo de experimento utilizou-se uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. Nesse segundo tipo de experimento utilizou-se uma taxa de 10°C min<sup>-1</sup>. Nesse segundo tipo de experimento utilizou-se um acessório em formato de copo que é colocado sobre o compartimento das amostras e no qual o nitrogênio líquido é colocado de forma a manter um nível constante dentro do copo. A análise em intervalo de temperatura abaixo da ambiente foi realizada com o intuito de determinar a temperatura de transição vítrea dos materiais analisados.

Os valores de temperatura e entalpia foram calibrados utilizando padrões de In e Sn.

### 4.2.3. Análise dinâmico-mecânica

Para a avaliação do módulo de elasticidade dos materiais estudados utilizouse o equipamento DMA da *TA Instruments*, modelo DMA Q800. As dimensões das amostras eram de aproximadamente 12mm de comprimento, 6 mm de largura e 0,05mm de espessura. O suporte de tração foi utilizado para a execução dos testes. Cada amostra foi testada em três temperaturas diferentes. O método utilizado iniciava com uma etapa para equilibrar a temperatura ajustada, no caso, 30°C, 37°C ou 50°C, ficando em isoterma por 1 minuto para condicionar o material. Após a isoterma, uma força estática de 0,5 N min<sup>-1</sup> era aplicada à amostra.

A calibração do equipamento foi feita utilizando-se uma chapa de aço padrão, conforme manual de operação do equipamento <sup>65</sup>.

### 4.2.4. Espectroscopia de infravermelho

As amostras foram analisadas na forma filmes de aproximadamente  $20\mu$ m de espessura para a aquisição dos seus respectivos espectros na região do infravermelho. Utilizou-se um equipamento da marca Nicolet, modelo Impact-400D. Os espectros foram obtidos no modo de transmissão com co-adição 12 e resolução 4 cm<sup>-1</sup>.

### 4.2.5. Espectroscopia RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos num espectrômetro FT-Raman da Bruker, modelo FRS 100/S, usando laser de Nd:YAG com excitação 1064 nm, equipado com um detector de Ge refrigerado com nitrogênio líquido, Esses espectros foram registrados no intervalo de números de onda de 100 a 3500cm<sup>-1</sup>. Utilizouse uma resolução de 4cm<sup>-1</sup> e co-adição igual a 64, sendo que a abertura da fenda era de 7 mm. As amostras foram analisadas sem tratamento algum, tal e qual foram recebidas do fornecedor.

### 4.2.6. Avaliação de permeabilidade ao vapor d'água

Para a avaliação de permeabilidade ao vapor d'água dos polímeros estudados, utilizou-se um equipamento da Mocon, modelo Permatran-100K. A área das amostras analisadas era de aproximadamente 2cm<sup>2,</sup> o experimento foi conduzido a uma temperatura de 23°C e umidade relativa de 60%. É importante ressaltar que os testes de permeabilidade ao vapor d' água foram realizados na Johnson & Johnson, Canadá.

## 5. Resultados e Discussão

# 5.1. Análise termogravimétrica

As curvas TG dos polímeros Lotader®, Lotryl®, Platamid®, PUR, mPE e blenda, nas condições de atmosfera de N<sub>2</sub> e ar sintético, são apresentadas nas figuras abaixo.



Temperatura/ °C

Figura 5.1. Curvas TG do polímero Lotader<sup>®</sup> em atmosfera de nitrogênio (verde) e atmosfera de ar sintético (azul), ambas com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Temperatura/ °C

Figura 5.2. Curvas TG do polímero Lotryl<sup>®</sup> em atmosfera de nitrogênio (verde) e atmosfera de ar sintético (azul), ambas com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.3. Curvas TG do polímero Platamid<sup>®</sup> em atmosfera de nitrogênio (verde) e atmosfera de ar sintético (azul), ambas com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.4. Curvas TG da blenda Lotader<sup>®</sup>/ Lotryl<sup>®</sup>/ Platamid<sup>®</sup> em atmosfera de nitrogênio (verde) e atmosfera de ar sintético (azul), ambas com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.5. Curvas TG do polímero mPE em atmosfera de nitrogênio (verde) e atmosfera de ar sintético (azul), ambas com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.6. Curvas TG do polímero PUR em atmosfera de nitrogênio (verde) e atmosfera de ar sintético (azul), ambas com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

Os dados de decomposição térmica dos materiais estudados em atmosfera de N<sub>2</sub>, estão expressos na tabela 5.1.:

Tabela 5.1. Dados de decomposição térmica dos materiais estudados em atmosfera de nitrogênio.

Amostra	α/ %	∆T <sub>d</sub> / °C	T <sub>máx</sub> / °C	on set point	Resíduo em	Etapa
				end point/ °C	800°C/ %	
Lotader®	99,48	200-500	446	418-465	0,6	1
Lotryl <sup>®</sup>	99,96	200-500	453	423-466	0,1	1
Platamid <sup>®</sup>	3,117	30-100	69	52-75	1,4	1
Platamid <sup>®</sup>	96,97	100-500	433	394-463	1,4	2

blenda	a 97,85	200-500	456	414-468	1,1	1
mPE	99,11	200-500	461	442-473	0,6	1
PUR	30,71	200-336	316	294-323	1,9	1
PUR	62,25	336-423	379	361-392	1,9	2
PUR	2,041	423-520	447	436-470	1,9	3

Considerou-se como parâmetro de comparação da estabilidade térmica dos materiais estudados o *on set point* das curvas TG.

Uma vez definidos os pontos final e inicial do intervalo de interesse de análise  $(\Delta t_d)$ , as tangentes calculadas para: o ponto inicial, o ponto de máxima inflexão no intervalo (máxima taxa de perda) e para o ponto final, serão utilizadas na determinação do "on set point" e "end point" como segue:

- on set point - ponto de intersecção entre a tangente ao ponto inicial
e a tangente ao ponto de máxima inflexão.

*end point* – ponto de intersecção entre a tangente ao ponto de máxima inflexão e a tangente ao ponto final do intervalo

Os valores escolhidos para a definição de  $\Delta t_d$  em cada etapa de decomposição, foram tomados em pontos em que a variação de perda de massa era mínima, de forma a conter cada etapa de decomposição em sua totalidade.

Observando-se os dados de *on set point* da tabela 5.1 acima, pode-se classificar os materiais estudados em ordem crescente de estabilidade térmica: PUR, Platamid<sup>®</sup>, blenda, Lotader<sup>®</sup>, Lotryl<sup>®</sup> e mPE (sem que se considere a primeira etapa de perda de massa do Platamid<sup>®</sup>, que provavelmente se deve à perda de água do polímero). A estabilidade térmica está associada aos tipos de ligação presentes nas moléculas. A ruptura das ligações químicas por meio, unicamente, da temperatura, ocorre em ausência de oxigênio e resulta do fato de a energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intramoleculares. A estabilidade térmica é, portanto, uma característica do polímero e depende da natureza das ligações químicas presentes no mesmo, as quais definem a energia de dissociação dessas ligações. Os valores de temperatura de decomposição térmica aumentam com a força de interação intramolecular, mas não há correlação com a temperatura de fusão, que é fortemente dependente das interações intermoleculares <sup>43</sup>.

Os polímeros PUR, Platamid<sup>®</sup> e blenda, por possuírem ligações do tipo C-N, em suas cadeias principais, mais instáveis em relação às ligações do tipo C-C e C-O <sup>36</sup>,são mais suscetíveis à decomposição térmica do que os polímeros Lotader<sup>®</sup>, Lotryl<sup>®</sup> e mPE, que possuem mais ligações C-C e C-O em sua composição e não possuem ligações C-N.

As PUR em geral, se decompõem em duas ou três etapas, em atmosfera inerte <sup>48-53.</sup>

Na literatura existem alguns mecanismos propostos para a decomposição térmica das poliuretanas <sup>48, 54, 55</sup>, conforme exposto abaixo:

67

1) cisão (dissociação), formando os precursores:

$$R = N = C = O = R' \longrightarrow R = N = C = O + HO = R'$$

2) dissociação via um estado de transição com um anel de 6 membros:



3) saída de CO<sub>2</sub>, via um estado de transição com um anel de 4 membros:

$$\begin{array}{c} R - NH_{\bullet} R' \\ | \searrow | \\ O \neq C \end{array} \xrightarrow{\sim} R - N - R' + CO_2 \\ H \end{array}$$

O mecanismo de decomposição mais aceito é o (1), que é a reação de depolimerização da PUR <sup>48, 54, 55</sup>, entretanto, o mesmo não foi confirmado por testes de infravermelho combinados com a técnica de análise térmica TG. Não foram encontradas na literatura proposições de mecanismos de decomposição para os outros materiais estudados.

Os dados de decomposição térmica dos materiais estudados em atmosfera de ar sintético estão expressos na tabela 5.2.:

Tabela 5.2. Dados de decomposição térmica dos materiais estudados em atmosfera de ar sintético.

Amostra	α/ %	∆T <sub>d</sub> / °C	T <sub>máx</sub> / °C	on set point	Resíduo	Etapa
				end point /°C	em 800/ °C	
Lotader®	13,55	100-380	337	274-348	0,3	1
Lotader®	78,35	380-454	416	414-419	0,3	2
Lotader®	7,906	454-600	476	475-502	0,3	3
Lotryl <sup>®</sup>	100	200-600	433	325-470	0,0	1
Platamid <sup>®</sup>	2,488	29-150	70	50-109	0,5	1
Platamid <sup>®</sup>	11,25	150-351	322	275-341	0,5	2
Platamid <sup>®</sup>	73,02	351-471	420	402-446	0,5	3
Platamid®	12,85	471-600	491	485-519	0,5	4
blenda	0,2331	100-200	183	153-189	0,4	1
blenda	98,79	200-600	426	421-435	0,4	2
mPE	2,241	200-274	261	228-266	0,5	1
mPE	96,84	274-600	356	335-415	0,5	2

Amostra	α/ %	∆T <sub>d</sub> / °C	T <sub>máx</sub> / °C	on set point	Resíduo	Etapa
				end point /°C	em 800/ °C	
PUR	27,71	200-338	318	297-326	0,0	1
PUR	52,71	338-442	370	356-402	0,0	2
PUR	19,52	442-620	512	479-557	0,0	3

Observando-se a tabela 5.2, pode-se classificar os materiais estudados em ordem crescente de estabilidade térmica: Platamid<sup>®</sup>, blenda, Lotader<sup>®</sup>, PUR, Lotryl<sup>®</sup> e mPE.

Em atmosfera de ar sintético a decomposição térmica relativa dos materiais se altera.

Das tabelas 5.1 e 5.2 nota-se que o polímero Lotader<sup>®</sup> apresenta uma única etapa de decomposição em atmosfera de nitrogênio, que tem como *on set point* e *end point* as temperaturas de 418 e 465°C, respectivamente, nessa única etapa de decomposição o material tem perda de massa de 99,48% e o resíduo em 800°C é de 0,4%. Para atmosfera de ar sintético, o polímero Lotader<sup>®</sup> apresenta 3 etapas de decomposição térmica, tendo como temperatura de *on set point* e *end point* 274 e 348°C, respectivamente, para a primeira etapa. Para a segunda etapa, 414 e 419°C, e para a terceira etapa 475 e 502°C. A perda de massa é de 13,55%, para a primeira etapa; 78,35%, para a segunda etapa e 7,906, para a terceira etapa. O resíduo foi de 0,3% em 800°C.

O polímero Lotryl<sup>®</sup> apresenta uma única etapa de decomposição em atmosfera de nitrogênio, tem como temperatura de *on set point* e *end point* 423 e 466°C, respectivamente. A perda de massa é de 99,81% e o resíduo a em 800° C é de

0,1%. Em atmosfera de ar sintético o polímero Lotryl também apresenta uma única etapa de decomposição térmica, com temperaturas de *on set point* e *end point* em 475 e 502°C, respectivamente. A perda de massa é de 100% e o resíduo é de 0% em 800°C.

O polímero Platamid<sup>®</sup> apresenta duas etapas de decomposição em atmosfera de nitrogênio, a primeira delas tem como temperaturas de on set point e end *point* 52 e 75° C e a segunda etapa de decomposição tem como temperaturas de on set point e end point 394 a 463°C. A perda de massa na primeira etapa é de 2,443%, a segunda tem perda de massa de 96,53%. O resíduo é de 1,4% em 800°C. Em atmosfera de ar sintético o polímero Platamid<sup>®</sup> apresenta 4 etapas de decomposição térmica, a primeira delas tem como temperaturas de on set point e end point 50 e 109°C e perda de massa de 3,488; a segunda etapa tem como temperaturas de on set point e end point 275 e 341°C, com perda de massa de 11.25%; a terceira tem como temperaturas de on set point e end point 402 e 446°C, com perda de massa de 73,02% e a quarta etapa tem como temperaturas de on set point e end point 485 a 519°C, com perda de massa de 12,85% e 0,5% de resíduo em 800°C. A soma da perda de massa que ocorre em cada uma dessas três últimas etapas de decomposição é bastante próxima à perda de massa que ocorre na segunda etapa de decomposição em atmosfera de N<sub>2</sub>, isso indica que essa segunda etapa que ocorre em atmosfera de N<sub>2</sub>, se

dividiu em três etapas em atmosfera de ar sintético, obedecendo a um mecanismo mais complexo de decomposição.

A blenda constituída dos polímeros Lotryl<sup>®</sup>, Lotader<sup>®</sup> e Platamid<sup>®</sup>, apresenta em atmosfera de nitrogênio, uma única etapa de decomposição térmica. Essa etapa tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 414 e 468°C, com perda de massa de 97,85% e resíduo de 1,1% em 800°C. Em atmosfera de ar sintético essa blenda sofre decomposição térmica em duas etapas. A primeira tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 153 e 159°C, com perda de massa de 0,2331% e a segunda etapa de decomposição tem como temperaturas de *on set point* 421 e 435°C, com perda de massa de 98,79% e resíduo de 0,4% em 800°C.

O polímero mPE apresenta uma etapa de decomposição em atmosfera de nitrogênio tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 442 e 473°C, com perda de massa de 99,11% e resíduo de 0,6% em 800°C. Em atmosfera de ar sintético o mPE apresenta duas etapas de decomposição térmica, a primeira tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 228 e 266°C, com perda de massa de 2,241% e a segunda tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 235 e 415°C, resíduo 0,5% em 800°C. A soma da perda de massa que ocorre em cada uma das duas etapas de decomposição é bastante próxima à perda de massa que ocorre na única etapa de decomposição térmica em atmosfera de N<sub>2</sub>, isso indica que essa única etapa que ocorre em atmosfera de N<sub>2</sub>, se dividiu em duas etapas em atmosfera de ar sintético, obedecendo a um mecanismo mais complexo de decomposição.
A PUR apresenta três etapas de decomposição em atmosfera de nitrogênio. A primeira tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 294 e 323°C, com perda de massa de 30,71%; a segunda etapa tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 361 e 392°C, com perda de massa de 62,25%, a terceira etapa tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 436 a 470°C, com perda de massa de 2,041%. O resíduo em 600°C é de 1,9%. Em atmosfera de ar sintético a PUR também apresenta três etapas de decomposição térmica, a primeira etapa tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 297 e 326°C, com perda de massa de 27,71%; a segunda etapa tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 297 e 326°C, com perda de massa de 27,71%; a segunda etapa tem como temperaturas de *on set point* e *end point* 479 a 557 °C, com perda de massa de 19,52%. O resíduo em 800°C é de 0%.

# 5.1.1. Cinética de decomposição térmica por TG

As curvas TG da blenda, tanto pelo modo dinâmico como pelo modo de alta resolução, estão ilustradas, respectivamente, nas figuras 5.7 e 5.8.



#### Temperatura/ °C

Figura 5.7. Curvas TG da blenda, modo dinâmico, em atmosfera de nitrogênio com as seguintes razões de aquecimento: 1°C min<sup>-1</sup> (vermelha), 2°C min<sup>-1</sup> (rosa), 5°C min<sup>-1</sup> (azul) e 7°C min<sup>-1</sup> (verde).

Segue gráfico de  $ln(q/T^2)$  em função de 1/T para a primeira etapa de decomposição da blenda relativo ao experimento executado no modo dinâmico.



Figura 5.8. gráfico de ln(q/T<sup>2</sup>) em função de 1/T para a primeira etapa de decomposição da blenda relativo ao experimento executado no modo dinâmico.



#### Temperatura/ °C

Figura 5.9. Curvas TG da blenda em atmosfera de nitrogênio, modo de alta resolução, razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> e diferentes resoluções: 3 (vermelha), 4 (rosa), 5°C min<sup>-1</sup> (azul) e 6 (verde).

Segue gráfico de  $ln(q/T^2)$  em função de 1/T para a primeira etapa de decomposição da blenda, relativo ao experimento executado no modo *hi-res*.



Figura 5.10. gráfico de  $ln(q/T^2)$  em função de 1/T para a primeira etapa de decomposição da blenda relativo ao experimento executado no modo *Hi-Res*.

Na tabela 5.3 estão expressos os parâmetros cinéticos calculados a partir dos diferentes modos de operação do TG para cada uma das etapas de decomposição da blenda.

Tabela 5.3. Parâmetros cinéticos calculados a partir do método de Salin e Seferis <sup>41</sup> para a blenda (q<sub>i</sub>: razão de aquecimento especificada pelo operador; res: resolução; q<sub>mín</sub>: razão de aquecimento mínima;  $T_{máx}$ : temperatura absoluta no máximo de perda de massa;  $E_a$ : energia de ativação; n: ordem de reação; A: fator pré-exp. de Arrhenius).

q <sub>i</sub> / K min⁻¹	res	q <sub>mín</sub> /K min⁻¹	T <sub>máx.</sub> / K	E <sub>a</sub> / kJ mol⁻¹	n	log A	Etapa
20	3	3,21	688	175	1,02	12,4	1
	4	1,07	666		1,16	12,4	1
	5	0,28	639		1,50	12,3	1
	6	0,17	632		1,37	12,4	1
7	-	7	704	138	0,67	9,7	1
5	-	5	687		0,64	9,7	1
2	-	2	665		0,96	9,7	1
1	-	1	654		1,28	9,7	1
20	3	3,48	721	245	1,63	16,9	2
	4	1,27	707		1,68	16,9	2
	5	0,36	692		1,83	17,1	2
	6	0,25	678		0,73	17,0	2
7	-	7	724	263	3,60	18,6	2
5	-	5	712		2,26	18,6	2
2	-	2	702		2,47	18,8	2
1	-	1	693		2,72	18,9	2



As curvas TG da PUR, tanto pelo modo dinâmico como pelo modo de alta

# Temperatura/ °C

Figura 5.11. Curvas TG da PUR, modo dinâmico, em atmosfera de nitrogênio com as seguintes razões de aquecimento: 1°C min<sup>-1</sup> (vermelha), 2°C min<sup>-1</sup> (rosa), 5°C min<sup>-1</sup> (azul) e 7°C min<sup>-1</sup> (verde).



Figura 5.12. Curvas TG da PUR em atmosfera de nitrogênio, modo de alta resolução, razão de aquecimento de 20°C min<sup>-1</sup> e diferentes resoluções: 3 (vermelha), 4 (rosa), 5°C min<sup>-1</sup> (azul) e 6 (verde).

Na tabela 5.4 estão expressos os parâmetros cinéticos calculados a partir dos diferentes modos de operação do TG para cada uma das etapas de decomposição da PUR.

Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos calculados a partir do método de Salin e Seferis <sup>41</sup> para a PUR (q<sub>i</sub>: razão de aquecimento especificada pelo operador; res: resolução; q<sub>mín</sub>: razão de aquecimento mínima;  $T_{máx}$ : temperatura absoluta no máximo de perda de massa;  $E_a$ : energia de ativação; n: ordem de reação; A: fator de Arrhenius).

q <sub>i</sub> / K min⁻¹	res	q <sub>mín</sub> /K min⁻¹	T <sub>máx.</sub> / K	E <sub>a</sub> / kJ mol⁻¹	n	log A	Etapa
20	3	4,10	589	228	2,80	19,7	1
	4	1,07	574		2,53	19,6	1
	5	0,12	553		3,12	19,5	1
	6	0,05	538		2,41	19,4	1
7	-	7	626	126	0,58	9,9	1
5	-	5	624		0,78	9,9	1
2	-	2	603		0,91	9,9	1
1	-	1	584		1,08	9,9	1
20	3	3,05	634	192	1,14	15,2	2
	4	1,15	612		1,00	15,2	2
	5	0,36	590		0,83	15,2	2
	6	0,04	572		1,92	15,2	2
7	-	7	703	246	2,80	17,9	2
5	-	5	696		3,22	17,7	2
2	-	2	678		2,09	17,7	2
1	-	1	682		4,20	18,5	2

q <sub>i</sub> / K min⁻¹	res	q <sub>mín</sub> /K min⁻¹	T <sub>máx.</sub> / K	E <sub>a</sub> / kJ mol⁻¹	n	log A	Etapa
20	3	14,11	730	195	4,75	16,8	3
	4	8,68	718		6,01	17,4	3
	5	3,46	700		4,70	16,5	3
	6	2,03	691		2,14	14,7	3
7	-	7	*	*	*	*	3
5	-	5	*	*	*	*	3
2	-	2	*	*	*	*	3
1	-	1	*	*	*	*	3

Nota: \* Foi observado que no modo dinâmico não ocorre definição da 1<sup>a.</sup> etapa de decomposição em duas distintas. O modo alta resolução é capaz de evidenciar as duas etapas iniciais e ainda uma terceira, que corresponde à segunda etapa no modo dinâmico.

Dos dados das tabelas 5.3 e 5.4, pode-se notar que conforme a resolução aumenta, diminuem a razão de aquecimento e a temperatura em que a perda de massa é máxima, de acordo com o princípio da técnica.

Nos experimentos realizados com a blenda, nota-se uma clara correspondência dos valores de n para a primeira etapa, determinados pelos dois tipos de experimentos, utilizando-se taxa de aquecimento constante e taxa de aquecimento variável; os valores de n ficam em torno de 1. Os valores de E<sub>a</sub> não são muito discrepantes entre si, sendo maior para o experimento com taxa de

aquecimento variável (modulado) e menor para o experimento com taxa de aquecimento constante (dinâmico) 175 e 138 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente.

Para a segunda etapa os valores de E<sub>a</sub> também não foram muito discrepantes entre si, mas o maior valor foi, ao contrário da primeira etapa, obtido com o experimento com taxa de aquecimento constante (dinâmico) 263 kJ mol<sup>-1</sup>. O valor obtido por meio do experimento com taxa de aquecimento variável (modulado) foi de 245 kJ mol<sup>-1</sup>. O valor de n para essa etapa variou muito, não devendo haver significado físico algum para esse parâmetro.

De acordo com Denq et al. <sup>57</sup>, reações de ordem zero em polímeros, são aquelas em que há a cisão dos meros da extremidade da cadeia (depolimerização ou *unzipping*), de primeira ordem aquelas em que ocorre a quebra aleatória das ligações da cadeia principal e de segunda ordem aquelas em que dois segmentos poliméricos colidem simultaneamente, cindindo parte da cadeia.

Para os experimentos realizados com a PUR, é importante ressaltar que a primeira etapa do experimento feito com taxa de aquecimento constante (dinâmico) corresponde à segunda etapa do experimento feito com taxa de aquecimento variável (modulado) e a segunda etapa do experimento feito com taxa de aquecimento constante corresponde à terceira etapa do experimento feito com taxa de aquecimento variável. Essa correspondência se deve ao fato de que a taxa de aquecimento constante de 7°C min<sup>-1</sup> não separou as duas primeiras etapas da decomposição de forma definida no modo dinâmico, de maneira que fosse possível determinar, a partir do gráfico, os pontos necessários para se obter

os parâmetros cinéticos do evento que corresponderia à primeira etapa do experimento feito com taxa de aquecimento variável (modulado). Tendo isso em mente, pode-se notar que os valores de E<sub>a</sub> e n para a segunda etapa do experimento com taxa de aquecimento variável tem correspondência com a primeira etapa do experimento dinâmico, com valores 126 e 192 kJ mol<sup>-1</sup> e ordem de reação 1. No entanto, para as etapas 2 e 3 dos experimentos com taxa de respectivamente, aquecimento constante e variável, não houve uma correspondência de valores de E<sub>a</sub> que foram 246 e 195 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente, e os valores de n apresentam grande variação. Nessa terceira etapa, nota-se o efeito da taxa de aquecimento, tanto constante como variável, no formato e comportamento do evento. Tanto para a taxa de aquecimento de 1°C min<sup>-1</sup> e taxa de 20°C min<sup>-1</sup> com resolução 6, nota-se que a terceira etapa divide-se em duas, isso indica que essa etapa de decomposição é complexa sugerindo que os parâmetros cinéticos não devem ter significado físico algum.

A tabela 5.5 mostra os resultados calculados a partir do método desenvolvido por Dobkowski e Rudnick <sup>35</sup> para a blenda.

q <sub>i</sub> / K min⁻¹	T <sub>i</sub> / K	E <sub>a</sub> / kJ mol⁻¹	Log A <sub>i</sub>
7	644	128	9,9
5	622		
2	609		
1	598		

Tabela 5.5. Dados experimentais e parâmetros cinéticos calculados considerando as condições iniciais de decomposição térmica da blenda.

Segue gráfico de ln(q/T<sup>2</sup>) em função de 1/T para o cálculo de tempo de vida da blenda calculado a partir dos experimentos com taxa de aquecimento constante (dinâmico).



Figura 5.13. Gráfico de ln(q/T<sup>2</sup>) em função de 1/T para a primeira etapa de decomposição da blenda relativo ao experimento executado no modo dinâmico.

A tabela 5.6 mostra os resultados do cálculo do tempo de vida da blenda a partir dos experimentos com taxa de aquecimento constante (dinâmico).

T/ °C	t
25	6,2 x 10 <sup>6</sup> a
50	114 x 10 <sup>3</sup> a
100	195 a
150	550 d
200	11 d

Tabela 5.6. Tempo de vida da blenda calculada segundo o método de D&R (a: ano; d: dia).

A tabela 5.7 apresenta os resultados calculados a partir do método desenvolvido por Dobkowski e Rudnick <sup>35</sup> para a PUR.

Tabela 5.7. Dados experimentais e parâmetros cinéticos calculados considerando as condições iniciais de decomposição térmica da PUR.

q <sub>i</sub> / K min⁻¹	T <sub>i</sub> / K	E <sub>a</sub> / kJ mol⁻¹	Log A <sub>i</sub>	
7	539	94	8,5	
5	536			
2	514			
1	498			

A tabela 5.8 apresenta os resultados do cálculo do tempo de vida da PUR a partir dos experimentos com taxa de aquecimento constante (dinâmico).

T/ °C	t
25	185 a
50	10 a
100	32 d
150	21 h
200	76 min

Tabela 5.8. Tempo de vida da PUR calculada segundo o método de D&R (a: ano; d: dia; h: hora; min: minuto).

Dos dados das tabelas 5.6 e 5.8 nota-se que a blenda é bem mais estável que a PUR, o que confirma os dados da tabela 5.1 obtidos com experimentos em atmosfera de N<sub>2</sub> e taxa de aquecimento constante de  $10^{\circ}$ C.

É importante ressaltar que a presença de algum aditivo pode interferir no processo de avaliação. Outro ponto que deve ser levado em consideração: os tempos de vida calculados são relativos à condição de atmosfera inerte sendo bem distantes das condições de uso real do polímero, que está sujeito a deformações mecânicas, reações químicas com compostos aos quais são colocados em contato, entre outros fatores <sup>10</sup>.

O tempo de vida no método D&R é definido como o critério de falha no qual há o início de perda de massa na dada temperatura. Isso é particularmente útil na avaliação de tempo-temperatura de processamento de materiais poliméricos. As suposições envolvidas nesse modelo são:  a reação de decomposição térmica nas condições iniciais segue uma cinética de primeira ordem, que é confirmada pela ordem de reação calculada nas tabelas
 5.2 e 5.3 para a primeira etapa dos experimentos com taxa de aquecimento constante.

2. a variação de massa é muito próxima de zero, o que particularmente é verdadeiro no caso de T<sub>i</sub>.

3. a extrapolação de dados obtidos a altas temperaturas (por exemplo, em torno de 250°C) para regiões de temperaturas mais baixas (por exemplo, a 25°C) não leva em conta possíveis transições de fase envolvidas no intervalo entre essas temperaturas, além da linearidade da equação de Arrhenius ser válida, em geral, em intervalos estreitos de temperatura <sup>10</sup>.

## 5.2. Calorimetria exploratória diferencial

Os resultados de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) obtidos para os materiais avaliados são expressos na tabela 5.4.

Amostra	T <sub>g</sub> /°C	T <sub>m</sub> /°C	∆H <sub>fus</sub> /J g <sup>-1</sup>
Lotader <sup>®</sup>	-33	37 e 64	20
Lotryl <sup>®</sup>	-31	81	34
Platamid <sup>®</sup>	-49 e -18	100	27
Blenda	-33	81 e 98	32
mPE	-24	97 e 110	80
PUR	-54	156	10

Tabela 5.9. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) obtidas para os materiais avaliados.

Pode-se dispor os materiais em ordem crescente de ponto de fusão: Lotader<sup>®</sup>, Lotryl<sup>®</sup>, blenda, Platamid<sup>®</sup> (adotou-se a média aritmética entre as duas endotermas de fusão), mPE (adotou-se a média aritmética entre as duas endotermas de fusão) e PUR.

O ponto de fusão depende da simetria e da flexibilidade da cadeia principal do polímero, da polaridade e interações intermoleculares, tacticidade, tipo e tamanho dos grupos laterais, massa molar, história térmica, presença de solventes e monômeros residuais, bem como da razão e tipo de medição utilizada para a determinação dessa transição de estado físico do material <sup>40</sup>.

A PUR, com ponto de fusão em 155°C, é o material com maior ponto de fusão relativo devido, provavelmente, ao maior número relativo de interações do tipo ligações de hidrogênio intercadeias e intracadeias, quando comparado com os outros polímeros.

O polímero Platamid<sup>®</sup>, com ponto de fusão em 100°C, apesar de ter interações do tipo ligação de hidrogênio, possui ligações C-O-C em suas cadeias, aumentando a flexibilidade das mesmas, baixando o ponto de fusão do polímero.

O polímero Lotader<sup>®</sup>, com duas endotermas de fusão, em 37°C e 64°C, por ter mais grupos laterais que o Lotryl<sup>®</sup>, é mais amorfo em relação a este, que tem ponto de fusão em 81°C e ao mPE, que tem pontos de fusão em 97°C e 110°C.

A blenda apresenta pontos de fusão em 81 °C e 98°C devido à presença dos polímeros Lotryl<sup>®</sup> e Platamid<sup>®</sup> em sua composição, respectivamente. A contribuição do polímero Lotader<sup>®</sup> para o abaixamento do ponto de fusão da blenda é pequena, pois é um compatibilizante da blenda, tendo sido adicionado, provavelmente, em baixa porcentagem.

Tanto a  $T_g$  como a  $T_m$  são transições relacionadas às forças secundárias e à mobilidade da cadeia polimérica então, todo o fator que levar a um aumento das forças inter-moleculares secundárias e a rigidez da cadeia, aumentará tanto a  $T_g$  como a  $T_m$ <sup>36</sup>.

O fabricante informou  $T_m$  de 60°C para o Lotader<sup>®</sup> e  $T_m$  de 87°C para o Lotryl<sup>®</sup>. Esses dados foram confirmados pelos resultados obtidos durante o presente estudo como mostrado na tabela 5.9.

O valor da T<sub>g</sub> depende dos seguintes fatores: flexibilidade da cadeia, polaridade, efeitos estéricos, tacticidade, ramificação, reticulação, massa molar,

presença de aditivos, cristalinidade, razão e o tipo de medição para a determinação dessa propriedade. O volume livre é considerado o fator mais importante na influência da flexibilidade da cadeia e, portanto, no valor da T<sub>g</sub><sup>40</sup>.

Dos dados da tabela acima, pode-se dispor os materiais estudados em ordem crescente de  $T_g$ : PUR, Platamid<sup>®</sup> (considerando-se apenas a primeira transição), blenda e Lotader<sup>®</sup>; ambos com  $T_g$  similar, Lotryl<sup>®</sup> e, finalmente, mPE.

A importância da flexibilidade da cadeia é constatada no caso dos polímeros PUR e Platamid<sup>®</sup> (considerando-se apenas a primeira transição), que têm os menores pontos de transição vítrea, -54°C e -50°C, respectivamente. Ambos têm ligação C-O em sua cadeia principal, essa característica as torna mais flexíveis <sup>36</sup>.

Em relação ao polímero Platamid<sup>®</sup>, é interessante notar a presença de duas transições vítreas, em -49°C e -18°C. Isso indica que esse material pode ser um copolímero em bloco, cujos segmentos são incompatíveis entre si, apresentando um comportamento de separação de domínios <sup>58, 59</sup>.

No caso dos outros polímeros estudados (Lotader<sup>®</sup>, Lotryl<sup>®</sup> e mPE) o fator estérico é importante para explicar seus valores relativos de T<sub>g</sub> Quanto maior a quantidade de grupos laterais nesses polímeros, mais amorfos serão esses materiais, apresentando maior volume livre e, portanto, menor T<sub>g</sub>. O polímero Lotader<sup>®</sup> apresenta, segundo informações do fornecedor, maior porcentagem de acrilato de metila em sua composição em relação ao polímero Lotryl<sup>®</sup>. Além disso, o Lotader<sup>®</sup> possui ramificações, grupos metacrilato de glicidila, que o Lotryl<sup>®</sup> não possui, esses grupos também contêm ligações C-O e aumentam o volume livre do polímero, por isso, a  $T_g$  do Lotader<sup>®</sup>, que é -33°C é inferior à do Lotryl<sup>®</sup> -31°C. O mPE é o polímero com maior  $T_g$ , -24°C e deve conter menor porcentagem de grupos acrilato ou metacrilato em relação aos dois polímeros citados anteriormente: Lotader<sup>®</sup>, Lotryl<sup>®</sup> e mPE.

A blenda composta pelos polímeros Lotader<sup>®</sup>, Lotryl<sup>®</sup> e Platamid<sup>®</sup> apresenta apenas uma temperatura de transição vítrea, o que pode ser um indício de que a blenda é miscível <sup>18</sup>.

Ainda dos dados da tabela 5.9 pode-se dispor os materiais em ordem crescente de  $\Delta H_{fus}$  : PUR, Lotader<sup>®</sup>, Platamid<sup>®</sup>, Blenda, Lotryl<sup>®</sup> e mPE.



Figura 5.14. Curva DSC do polímero Lotader<sup>®</sup> com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.15. Curva DSC do polímero Lotryl<sup>®</sup> com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.16. Curva DSC do polímero Platamid<sup>®</sup> com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Temperatura/ °C





## Temperatura/ °C

Figura 5.18. Curva DSC do polímero mPE com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.19. Curva DSC do polímero PUR com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.





Figura 5.20. Curva DSC sub ambiente do polímero Lotader<sup>®</sup> com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Temperatura/ °C

Figura 5.21. Curva DSC sub ambiente do polímero Lotryl<sup>®</sup> com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.22. Curva DSC sub ambiente do polímero Platamid<sup>®</sup> com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Figura 5.23. Curva DSC sub ambiente da blenda com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



Temperatura/ °C

Figura 5.24. Curva DSC sub ambiente do polímero mPE com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.



#### Temperatura/ °C

Figura 5.25. Curva DSC sub ambiente do polímero PUR com razão de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

# 5.3. Análise dinâmico-mecânica

A seguir, são apresentadas as curvas de tensão X elongação, de cada filme sem adesivo e com adesivo, para as temperaturas de 30°C, 37°C e 50°C.





Figura 5.26. Curvas DMA da blenda sem adesivo com força estática controlada à razão de 0,5N min<sup>-1</sup> nas temperaturas de 30, 37 e 50°C.





Figura 5.27. Curvas DMA da blenda com adesivo com força estática controlada à razão de 0,5N min<sup>-1</sup> nas temperaturas de 30°C (vermelha), 37°C (verde) e 50°C (azul).





Figura 5.28. Curvas DMA do mPE sem adesivo com força estática controlada à razão de 0,5N min<sup>-1</sup> nas temperaturas de 30°C (vermelha), 37°C (verde) e 50°C (azul).



Elongação/ %

Figura 5.29. Curvas DMA do mPE com adesivo com força estática controlada à razão de 0,5N min<sup>-1</sup> nas temperaturas de 30°C (vermelha), 37°C (verde) e 50°C (azul).



Elongação/ %

Figura 5.30. Curvas DMA da PUR com adesivo com força estática controlada à razão de 0,5N min<sup>-1</sup> nas temperaturas de 30°C (vermelha), 37°C (verde) e 50°C (azul).

A seguir são apresentados os resultados do módulo de elasticidade, tomado sempre em 1MPa de tensão, de cada filme sem adesivo, para as temperaturas de 30, 37 e 50°C. Foi estabelecido o valor de 1MPa, pois nessa faixa as curvas de todos os materiais eram lineares, então se padronizou esse ponto para que fosse feito um estudo comparativo entre os filmes estudados.

Tabela 5.10. Módulo de elasticidade determinado nas temperaturas de 30, 37 e
50°C para os materiais sem adesivo: blenda, PUR e mPE.

Temperatura	blenda/ MPa	mPE/ MPa	PUR/ MPa
30°C	44,2	24,6	*
37°C	38,5	23,3	*
50°C	23,2	20,8	*

Nota: \* PUR sem adesivo não disponível

Tabela 5.11. Resultados do módulo de elasticidade determinado nas temperaturas de 30, 37 e 50°C para os materiais com adesivo: blenda, PUR e mPE.

Temperatura	blenda/ MPa	mPE/ MPa	PUR/ MPa
30°C	30,7	17,2	13,7
37°C	28,9	14,7	13,4
50°C	20	10,8	12,3

Dos dados das tabelas acima, pode-se dispor os materiais estudados em ordem crescente de módulo de elasticidade: PUR, mPE e blenda. Nota-se também o efeito dos fatores temperatura e adesivo, que afetam o valor do módulo de elasticidade. Notou-se que o aumento da temperatura diminui o valor do módulo de elasticidade. Isso porque, quanto maior for a quantidade de energia térmica fornecida ao polímero, maior será a energia cinética e flexibilidade das cadeias, portanto, a quantidade de energia mecânica necessária para que as cadeias desse material sejam distendidas e deslizem entre si será menor. A presença do adesivo nos filmes também causa uma diminuição do módulo de elasticidade dos polímeros, isso se deve, provavelmente, a um efeito "plastificante" do adesivo nos filmes. Os plastificantes atuam como solventes nos polímeros em que são adicionados provocando separação entre as macromoléculas. O efeito final é a diminuição da energia necessária para os movimentos moleculares, caracterizando então a flexibilidade <sup>54</sup>.

A temperatura e o adesivo não alteram os valores relativos de módulo de elasticidade, citados acima.

## 5.4. Espectroscopia Raman e IR

A seguir são apresentados os espectros de IR e Raman dos materiais estudados, bem como as respectivas tabelas com tentativas de atribuição de bandas.



Figura 5.31. Espectro IR do polímero Lotader<sup>®</sup>.



Número de onda/ cm-1

Figura 5.32. Espectro Raman do polímero Lotader<sup>®</sup>.

Raman	IR	Tentativa de atribuição de bandas
	720 (m)	$\rho$ de CH <sub>2</sub>
	820 (f)	v <sub>as</sub> de epóxi
	846 (f)	v <sub>as</sub> de epóxi
	911 (f)	v <sub>as</sub> de epóxi
1064 (f)		$v_s$ de C-O
1092 (f)		$v_{as}$ de C-O de éster
1125 (f)		$v_{as}$ de C-O de éster
	1162 (m)	$v_{as}$ de C-O de éster
	1198 (m)	v <sub>as</sub> de C-O de éster
1290 (m)		$\tau e \omega de CH_2$
1438 (m)		$\delta_{as}$ de CH <sub>3</sub>
	1460 (m)	$\delta_{as}$ de CH <sub>3</sub>
1730 (m)	1735 (F)	v de C=O de éster
2849 (F)	2850 (F)	$v_s$ de CH <sub>2</sub>
2880 (F)		$v_s$ de CH <sub>3</sub>
2923 (F)	2920 (F)	$v_{as}$ de CH <sub>2</sub>

Tabela 5.12. Números de ondas vibracionais (cm<sup>-1</sup>) das bandas de IR e RAMAN do Lotader<sup>®</sup>, intensidades relativas e tentativas de atribuição <sup>60, 61</sup>.

Observando-se as bandas de absorção do polímero Lotader<sup>®</sup>, pode-se constatar que sua estrutura química é compatível à fornecida pelo fabricante:





Número de onda/ cm-1

Figura 5.33. Espectro IR do polímero Lotryl<sup>®</sup>.



Número de onda/ cm-1

Figura 5.34. Espectro Raman do polímero Lotryl<sup>®</sup>.

Raman	IR	Tentativa de atribuição de bandas
	720 (m)	$\rho$ de CH <sub>2</sub>
1064 (f)		$v_s$ de C-O
1092 (f)		$v_{as}$ de C-O de éster
1125 (f)		$v_{as}$ de C-O de éster
	1162 (m)	v <sub>as</sub> de C-O de éster
	1198 (m)	v <sub>as</sub> de C-O de éster
1290 (m)		$\nu_{as}$ de CH <sub>2</sub> , $\tau$ e $\omega$
1438 (m)		$\delta_{as}  de  CH_3$
	1460 (m)	$\delta_{as}$ de CH <sub>3</sub>
1730 (m)	1735 (F)	de C=O de éster
2849 (F)	2850 (F)	$v_s$ de CH <sub>2</sub>
2880 (F)		$v_s$ de CH <sub>3</sub>
2923 (F)	2920 (F)	$v_{as}$ de CH <sub>2</sub>

Tabela 5.13. Números de ondas vibracionais (cm<sup>-1</sup>) das bandas de IR e RAMAN do Lotryl<sup>®</sup>, intensidades relativas e tentativas de atribuição <sup>60, 61</sup>.

Observando-se as bandas de absorção do polímero Lotryl<sup>®</sup>, pode-se constatar que sua estrutura química é compatível à fornecida pelo fabricante:

--- 
$$(CH_2 - CH_2 -)_m$$
 ----  $(CH_2 - CH - )_n$  ---  
I  
C = O  
etileno  
I  
C  
I  
CH<sub>3</sub>

Comparando-se os espectros de IR e RAMAN dos polímeros Lotryl<sup>®</sup> e Lotader<sup>®</sup>, pode-se observar que ambos são bastante semelhantes entre si no que diz respeito ao aspecto qualitativo e de proporções das bandas de absorção presentes. Entretanto existe uma importante diferença estrutural entre esses polímeros, que é a presença de bandas características de grupo etoxi em 820, 846 e 911 cm<sup>-1</sup> no polímero Lotader<sup>®</sup>, que não são encontradas no polímero Lotryl<sup>®</sup>. Outra diferença é a quantidade de grupos CH<sub>3</sub>, grupos éster e segmentos de nCH<sub>2</sub> com n  $\geq$  4, com bandas de absorção em 2842 e 1736 e 720 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, que estão presentes em maior quantidade no polímero Lotryl<sup>®</sup> do que no polímero Lotader<sup>®</sup>.


Número de onda/ cm<sup>-1</sup>





Número de onda/ cm<sup>-1</sup>

Figura 5.36. Espectro Raman do polímero Platamid<sup>®</sup>.

Raman	IR Tenta	Tentativa de atribuição de bandas	
	720 (m)	$\rho$ de CH <sub>2</sub>	
1064(f)		$v_s$ de C-O	
1114(f)		v <sub>as</sub> de C-O	
	1118 (m)	v <sub>as</sub> de C-O	
1438(m)		v de C-O-H de ác.carboxílico	
	1440 (m)	$\delta_{as}$ de CH <sub>3</sub>	
	1551 (F)	amida II	
1639(f)	1640 (F)	amida I	
	1735 (m)	v de C=O de éster	
2849(F)	2850 (F)	$v_s$ de CH <sub>2</sub>	
2880(F)		$v_s$ de CH $_3$	
2923 (F)	2920 (F)	$v_{as}$ de CH <sub>2</sub>	
	3089 (f)	y de N-H	
	3297 (F)	y de N-H	

Tabela 5.14. Números de ondas vibracionais (cm<sup>-1</sup>) das bandas de IR e RAMAN do Platamid<sup>®</sup>, intensidades relativas e tentativas de atribuição <sup>60, 61</sup>.

As bandas de absorção do polímero Platamid<sup>®</sup> sugerem a presença de funções do tipo éter e do tipo amida na cadeia do polímero. Trata-se provavelmente de um elastômero termoplástico que é preparado pela reação de uma poliamida rígida com um poliéter flexível. Esse polímero tem a seguinte estrutura geral:

$$\begin{array}{cccc} O & O & O & O \\ II & II & II & II \\ HO-C--{(Poliamida)-C-O-(Poliéter)-O-}_n-C-(Poliamida)-C-OH \end{array}$$

Um projeto foi iniciado na empresa ATOCHEM para desenvolver uma gama de polímeros que tivessem as principais características do Nylon e um baixo módulo. O bloco de poliamida pode ser de qualquer Nylon comercial, mas é geralmente PA-6 ou PA-12. O poliéter é, usualmente, poli( etileno glicol), poli(propileno glicol) ou poli(tetrametileno glicol)<sup>62</sup>. De acordo com informações do fabricante o Platamid<sup>®</sup> é produzido a partir de PA-12 e poli (etileno glicol).



Número de onda/ cm<sup>-1</sup>

Figura 5.37. Espectro IR da blenda.



Número de onda/ cm<sup>-1</sup>

Figura 5.38. Espectro Raman da blenda.

Raman	IR	Tentativa de atribuição de bandas
	720 (m)	$\rho$ de CH <sub>2</sub>
1064(f)		$v_{as}$ de C-O
1114(f)		$v_{as}$ de C-O
	1118 (m)	v <sub>as</sub> de C-O
1438(m)		$\nu$ de C-O-H de ác. carboxílico
	1440 (m)	$\delta_{as}$ de CH <sub>3</sub>
	1551 (F)	
1639(f)	1640 (F)	amida I
	1735 (m)	v de C=O de éster
2849(F)	2850 (F)	$v_s$ de CH <sub>2</sub>
2880(F)		$\nu_s$ de CH <sub>3</sub>
2923 (F)	2920 (F)	$v_{as}$ de CH <sub>2</sub>
	3089 (F)	$\nu$ de N-H
	3297 (F)	vde N-H

Tabela 5.15. Números de ondas vibracionais (cm<sup>-1</sup>) das bandas de IR e RAMAN da blenda, intensidades relativas e tentativas de atribuição <sup>60, 61</sup>.

O espectro de infravermelho da blenda constituída dos polímeros Lotader<sup>®</sup>, Lotryl<sup>®</sup> e Platamid<sup>®</sup> é muito semelhante ao do polímero Platamid<sup>®</sup>. Isso sugere que o polímero Platamid<sup>®</sup> está em maior concentração na blenda em relação aos polímeros Lotader<sup>®</sup> e Lotryl<sup>®</sup>. Nota-se, entretanto, algumas alterações em relação ao espectro de infravermelho do polímero Platamid<sup>®</sup> puro. Essas alterações se devem ao efeito da diluição do Platamid<sup>®</sup> quando misturado aos polímeros Lotader<sup>®</sup> e Lotryl<sup>®</sup>: diminuição das bandas de absorção características de v de N-H em 3297 e 3089 cm<sup>-1</sup>; diminuição das bandas de amida I e II em 1640 e 1551 cm<sup>-1</sup>, respectivamente; aumento das bandas de v<sub>s</sub> e v<sub>as</sub> de CH<sub>2</sub> em 2920 e 2850 cm<sup>-1</sup>, respectivamente; aumento da banda de absorção característica da função éster em 1735 cm<sup>-1</sup>; aumento da banda de absorção



Número de onda/ cm<sup>-1</sup>

Figura 5.39. Espectro IR do mPE



Figura 5.40. Espectro Raman do mPE

Tabela 5.16. Números de ondas vibracionais (cm<sup>-1</sup>) das bandas de IR e RAMAN do polímero mPE, intensidades relativas e tentativas de atribuição <sup>60, 61</sup>.

Raman	IR	Tentativas de atribuição de bandas
	720(F)	$\rho$ de CH <sub>2</sub>
	1162(m)	$v_{as}$ de C-O de éster
	1198(m)	$v_{as}$ de C-O de éster
1293(m)		$\tau e \omega de CH_2$
1438(m)	1438(F)	$\delta_{as}$ de CH <sub>3</sub>
	1735(F)	v C=O de éster
2849(F)	2850(F)	$v_s$ de CH <sub>2</sub>
2880(F)		$v_s$ de CH <sub>3</sub> .

Raman	IR	Tentativas de atribuição de bandas
2920(F)		$v_{as}$ de CH <sub>2</sub>
2930(F)		$v_{as}$ de CH <sub>2</sub>

As bandas de absorção do espectro do polímero mPE são características de funções do tipo acrilato e do tipo etileno, sugerindo que o polímero pode ser um copolímero do tipo poli(etileno-co-R-acrilato), sendo R, metil , etil, propil, etc.



Número de onda/ cm<sup>-1</sup>

Figura 5.41. Espectro IR da PUR



Número de onda/ cm<sup>-1</sup>

Figura 5.42. Espectro Raman da PUR

Tabela 5.17. Números de ondas vibracionais (cm<sup>-1</sup>) das bandas de IR e RAMAN da PUR, intensidades relativas e tentativas de atribuição <sup>60, 61</sup>.

Raman	IR	Tentativa de atribuição de bandas	
	772(m)	ω de N-H	
863(f)		$\omega$ de C-H de composto	
aromático		1081(F) ω e τ de	
CH <sub>2</sub>			
	1177(F)	ω e τ de CH <sub>2</sub>	
1181(f)		ω e τ de CH <sub>2</sub>	
	1225(F)	ω e τ de CH <sub>2</sub>	
1248(f)		ω e τ de CH <sub>2</sub>	
1304(m)		ω e τ de CH <sub>2</sub>	
1449(m)		$\delta_{as}$ de CH <sub>3</sub>	

	1528(F)	N-H (amida II)
	1598(F)	<u></u> δde N-H
1617(m)		N-H bending
1728(f)	1735(F)	v C=O
	2850(m)	$\nu_s$ de CH <sub>2</sub>
2867(F)		$v_s$ de CH <sub>2</sub>
2923(F)	2920(F)	$v_{as}$ de CH <sub>2</sub>
	3324(m)	$\nu$ de N-H

Da observação dos espectros da PUR, nota-se a presença de funções de éster e uretana, trata-se, portanto, de uma poli(éster uretana).

## 5.5. Taxa de transmissão de vapor d'água

Tabela 5.18. Resultados de permeabilidade ao vapor d'água dos materiais sem adesivo e sem perfuração: blenda e PUR.

Lote	blenda/ g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>	mPE / g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>	PUR/ g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>
1	687,8	*	2097,4
2	727,7	*	2238,9
3	732,3	*	2405,6
Média	716,0 ± 24,5	*	$2247,3 \pm 154,3$

Lote	blenda/ g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>	mPE/ g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>	PUR/ g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>
1	**	*	654,3
2	**	*	751,7
3	**	*	384,4
Média	**	*	596,8

Tabela 5.19. Resultados de permeabilidade ao vapor d'água dos materiais com adesivo e sem perfuração: blenda e PUR.

Tabela 5.20. Resultados de permeabilidade ao vapor d'água dos materiais com adesivo e perfuração: blenda, mPE e PUR.

Lote	blenda/ gm <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>	PE/ g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>	PUR/ g m <sup>-2</sup> dia <sup>-1</sup>
1	6277,6	6806,2	***
2	5727,4	6068,2	***
3	7397,4	6501,9	***
Média	$6467,5\pm851,0$	$6458,8\pm370,9$	***

Notas:

\* - Teste não realizado, pois havia conhecimento prévio de que o filme não é respirável.

\*\* - Valor de permeabilidade abaixo do limite de detecção da técnica.

\*\*\* - PUR perfurada com adesivo: esse produto não foi testado, pois não será fabricado nessas condições.

Dos resultados apresentados nas tabelas acima, nota-se que a PUR é mais permeável ao vapor d'água que a blenda e o mPE. Mesmo depois de aplicado o adesivo sobre os filmes estudados, foi possível fazer a leitura da permeabilidade da PUR, o mesmo não ocorreu com a blenda. Quando se observa os resultados de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes blenda e mPE, com adesivo e perfurados, pode-se perceber que a permeabilidade de ambos ficam muito próximas.

Krongauz e Chawla <sup>63</sup> verificaram que a razão de difusão da água nos polímeros decresce com o aumento da  $T_g$ . Isso também foi verificado no presente trabalho (ver tabelas 5.9 e tabela 5.18). Altas temperaturas de  $T_g$  são freqüentemente apresentadas como uma indicação de alta resistência ao vapor d'água de vernizes e adesivos <sup>63</sup>.

Mangata, Boutevin e Bauduin <sup>64</sup> verificaram que a presença de poliolefinas diminuiu a permeabilidade de filmes bicamada e verificaram ainda que a utilização de polímeros Lotader<sup>®</sup> nesses filmes de duas camadas aumentou muito a propriedade de barreira ao vapor d' água desses materiais.

Outro ponto interessante a ressaltar dos dados obtidos, é a relação da permeabilidade ao vapor d'água dos filmes poliméricos estudados com os seus respectivos valores de  $\Delta H_{fus}$ . A permeabilidade cresce com o decréscimo do  $\Delta H_{fus}$ . Assim, verifica-se a influência da região cristalina na permeabilidade ao vapor d'água dos filmes poliméricos <sup>31, 32</sup>.

## 6. Conclusões

Por meio da utilização conjugada de técnicas de caracterização de materiais, foi possível verificar a impossibilidade da substituição da PUR, utilizada atualmente na fabricação de curativos adesivos, pela blenda composta dos polímeros Lotader<sup>®</sup>, Lotryl<sup>®</sup> e Platamid<sup>®</sup>. Essa blenda apresentou propriedades consideradas inferiores às da PUR para a aplicação requerida, tanto em relação ao módulo de elasticidade, quanto em relação à permeabilidade ao vapor d' água. A blenda apresentou módulo de elasticidade, aproximadamente, duas vezes maior que o da PUR, o que pode causar desconforto ao consumidor no momento do uso do produto. A permeabilidade ao vapor d'água da blenda foi, aproximadamente, um terço menor que a da PUR para os filmes sem adesivo. Nos filmes com adesivo, a blenda também apresentou permeabilidade ao vapor d'água menor que a da PUR. Isso poderia provocar macerações mais acentuadas na pele do consumidor.

Determinou-se o tempo de vida da blenda e da PUR utilizada atualmente na fabricação dos curativos, e foi verificado que a blenda possui maior tempo de vida que a PUR.

Pôde-se confirmar também os dados de T<sub>m</sub> e estrutura química dos polímeros Lotader<sup>®</sup> e Lotryl<sup>®</sup>, informados pelo fabricante Arkema.

121

Foi proposta uma possível estrutura química para o polímero Platamid<sup>®</sup>. Vale salientar, que a estrutura proposta apresenta características semelhantes ao PEBAX, nome dado a um grupo de co-polímeros em bloco de poliamida (PA-12, geralmente) e poliéter (poli(etileno glicol, geralmente) da ATOCHEM com propriedade de baixo módulo de elasticidade <sup>62</sup>.

Os espectros IR e as curvas de DSC evidenciaram que o polímero em maior quantidade na blenda é o Platamid<sup>®</sup>.

A análise da blenda por DSC indica que a mesma apresenta apenas uma  $T_g$ , indicando que a blenda é miscível.

Verificou-se que, nos materiais estudados, quanto menor a T<sub>g</sub>, maior a permeabilidade ao vapor d'água.

A partir dos dados bibliográficos pôde-se concluir que o Lotader<sup>®</sup> desempenha um papel importante na limitação da permeabilidade ao vapor d'água da blenda. Esse dado pode auxiliar a formulação de novos materiais para a substituição da PUR.

## 7- Bibliografia

- <u>http://inventors.about.com/od/bstartinventions/a/bandaid.htm</u> acessado em 21/11/2006.
- 2- Hawk, J.; McGregor, J. *Family Doctor Skin & Sunlight*, Dorling Kindersley Limited, 2001.
- Pugliese, P.T. Physiology of the Skin II. An Expanded Scientific Guide for the Skin Care Professional. New York, Allured Publishing Corporation, 2001.
- McCracken, T.; Walker, R. Novo Atlas do Corpo Humano, New York, Visor, 2001, p. 36-37.
- 5- Kollias, N. Skin Structure and Functions, Skillman, 2002. [Publicação interna Johnson & Johnson]
- Shaefer, H.; Redelmeier, T. E. Skin Barrier Principles of Percutaneous Absorption, Basel: Karger, 1996.
- 7- Rodriguez, F. Principles of Polymer Systems. Fourth Edition. Philadelphia: Taylor & Francis, 1996, 732p.
- 8- Canevarolo, S.V. Ciência dos Polímeros, Artliber: São Paulo, 2002, cap 1,
  2, 4, 6, 7, 8.
- 9- Vilar, W. D. Química e Tecnologia dos Poliuretanos, Vilar Consultoria Técnica, 1999, cap 7.
- 10-Lage, L. G. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- 11-Houaiss, A; Villar, M.S.; Franco, F.M.M. *Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa*; Objetiva: Rio de Janeiro, 2001.

- 12-Dombrow, B. A. Polyurethanes, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1957, cap 1-2.
- 13-Goodall, B. L.; Benedikt, G. M. Metallocene-Catalyzed Polymers Materials, Properties, Processing & Markets, PDL, New York, 1998.
- 14-Hawley, G.G. *The Condensed Chemical Dictionary*, New York, tenth edition, 1981.
- 15-Benedikt, G. M. Metallocene Technology in Commercial Applications, PDL, New York, 1999.
- 16-Scheirs, J.; Kaminsky, W. Metallocene-Based Polyolefins, Wiley, England,v. 1, 2000.
- 17-Scheirs, J.; Kaminsky, W. Metallocene-Based Polyolefins, Wiley, England, v. 2, 2000.
- 18-Utracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Oxforf Press, New York, EUA, 1989.
- 19-Olabisi, O., Robeson, L.M., Shaw, M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*, New York, Academic Press, 1979. Morphology in immiscible polymer blends, Polymer, v. 40. p.2521, 1999.
- 20-Lee, J.K.; Han, C.D. Evolution of polymer blend morphology from a cocontinuous morphology in immiscible polymer blends, Polymer, v. 40, p 2521, 1999.
- 21-Walsh, D. J. Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, v. 2, cap 5, 1989.
- 22-Favis, B.D. Factors Influencing the Morphology of Immiscible Polymer Blends in Melt Processing, Polymer Blends Volume I: Formulation, John Wiley & Sons, p.501, 2000.

- 23-Sarantópoulos, C.I.G.L. Permeação em embalagens poliméricas. Departamento de Tecnologia de Polímeros: Campinas, 2003.
- 24-Cohen, M.H.; Turnbull, D. Molecular transport in liquid and glasses. J. Chem. Phys. 31, 1959, p.1164.
- 25-Jean, Y.C.; Yuan, J.P.; Liu, J.; Deng Q.; Yang H.J. Correlations between gas permeation and free-volume hole properties by positron annihilation spectroscopy. J. Polym. Sci B: Polym Phys. 33, 1995, p.2365.
- 26-Kobayashi Y., Karaya, K.; Hattori, S.; Sasuga T. Evaluation of polymer free volume by positron annihilation and gas diffusivity measurements. Polymer 35, 1994, p.925.
- 27-Wang, Z. F.; Wang, B.; Ding, X. M. *Effect of temperature on the free volume water vapor permeability in hydrophilic polyurethanes.* Journal of Membrane Science, 241, 2004, p.355-361.
- 28-Kelkar, A.J.; Paul, J. K. Water vapor transport in a series of polyarylates, J. Membr. Sci. 181, 2001, p.199.
- 29-Schult, K.A.; Paul, D.R.; Water sorption and transport in a series of polysulfones. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 34, 1996, p.2805.
- 30-Yilgor, I.; Yilgor, E. Hydrophilic polyurethanes membranes: influence of soft block composition on the water vapor permeation rates. Polymer, 40, 1999, 5575.
- 31-Vanbogart, J. W. C.; Gibson, P.E.; Cooper, S.L. Structure-property relationships in polycaprolactone-polyurethanes. J. Polym. Sci. B:Polym. Phys., 21, 1983, p.65.

- 32-Yen, M.S.; Cheng, K.L. The effects of the soft segments on the physical properties and water vapor permeability of H12MDI-PU cast films. J. Appl. Polym. Sci., 52, 1994, p.1707.
- 33-Canevarolo, S. Técnicas de Caracterização de Polímeros, Artliber: São Paulo, 2004, cap 1, 11, 12, 13.
- 34-Haines, P.J. Thermal Methods of Analysis Principles, Applications and Problems; Blackie Academic & Professional: Glasgow, Inglaterra, 1995.
- 35-Dobkowski, Z.; Rudnick, E. J. Thermal Anal. 1997, 48, 1393.
- 36-Kissinger, H.E. Anal. Chem. 1957, 29, 1702.
- 37-Rouquerol, J. J Thermal Anal. 1973, 5, 203.
- 38-Lage, L. G. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo; São Paulo, 1999.
- 39-Atkins, P.W. *Physical Chemistry*; Oxford University: Oxford, Inglaterra, 5<sup>a</sup> ed., 1994, 5-6.
- 40-Koenig, J.L. *Spectroscopy of Polymers*; ACS Professional Reference Book: Washington D.C., EUA, 1992; cap. 5.
- 41-Salin, I.M.; Seferis, J.C. J Appl. Polym. Sci. 1993, 47, 847.
- 42-Bower, D.I.; Maddams, W.F. The Vibrational Spectroscopy of Polymers; Cambridge University Press: Cambridge, Inglaterra, 1989, cap. 1, 5.
- 43-Groenewoud, W.M. *Characterization of Polymers by Thermal Analysis*; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2001, cap 1, 2, 4, 7.
- 44-PERMATRAN-W Model 100K Operator's Manual Mocon, Inc.
- 45-Manual do operador TGA 2950 da TA Instruments.
- 46-ASTM D 3418-75
- 47-ASTM D 3417-75

48-Grassie, N.; Zulfiqar, M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978, 16, 1563.
49-Ravey, M.; Pearce, E.M. J. Appl. Polym. Sci. 1997, 63, 47.

50-Gradwell, M.H.S.; Hourston, D.J.; Pabunruang, T.; Schafer, F.U.; Reading,M. J. Appl. Polym. Sci. 1998, 70, 287.

51-Lage, L.G., Kawano, Y. J. Appl. Polym. Sci. 2001, 79, 910

- 52-Kutty, S.K.N.; Chaki, T.K.; Nando, G.B. Polym. Degrad. Stabil. 1992, 38, 187.
- 53-Corrêa, R.A.; Nunes, R.C.R.; Lourenço, V.L. Polym. Degrad. Stabil. 1992, 52, 245.
- 54-Rabello, M. Aditivação de Polímeros, Artliber, São Paulo, 2000, cap2, p.32.
- 55-Petrović, Z.S.; Zavargo, Z.; Flynn, J.H.; McKnight, W.J. J Appl. Polym. Sci., 1994, 51, 1087.
- 56-Grassie, N.; Zulfiqar, M. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978, 16, 1563.
- 57-Denq, B. L.; Chiu, W.Y.; Lin, K. F. J. Appl. Polym. Sci. 1993, 47, 847.
- 58-Riess, G. Principles of Polymerization 3rnd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
- 59-Noshay, A.; McGrath, J. E. Block Copolymers: Overview and Critical Survey, Academic Press, Inc., New York, 1977
- 60-Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wilberley, S.E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Academic Press: Nova Iorque, EUA, 1976, cap 4-5.
- 61-Silverstein, R. M.; Webster, F. X. Spectrometric Identification of Organic Compounds, sixth edition, New York: Wiley & Sons, Inc., 1996.
- 62-Kohan, M. I. *Nylon Plastics Handbook*, Hanser/Gardner Plublications Inc., Ohio, EUA, 1995.

- 63-Krongauz, V. V.; Chawla, C. P.; *Water transport and diffusion in radiation cured coatings and adhesives*. DSM Desotech Inc., New Business Development Dpt., 1122 St. Charles Street, Elgin, IL 60120, USA.
- 64-Mangata, J. I.; Boutevin, B.; Bauduin, G. *Bilayer composed of wheat gluten and functionalized polyethylene : permeability and other physical properties.* Polymer Bulletin, 43, 1999, 441-448.
- 65-Manual do operador DMA Q800 da TA instruments
- 66-Sarantópoulos, C. G. L.; Oliveira, L.M.; Padula, M.; Coltro, L.; Alves, R.M.V.; Garcia E.E.C. Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais Polímeros e Avaliação de propriedades, CETEA Centro de Tecnologia de Embalagens, São Paulo, 2002.