

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química**

DANIELA MANZ

**CARACTERIZAÇÃO VIBRACIONAL E TÉRMICA DE FILMES POLIMÉRICOS
UTILIZADOS COMO SUBSTRATO EM CURATIVOS ADESIVOS**

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. YOSHIO KAWANO

**São Paulo
2007**

Para Carlos, Roseli,
Adriana e Sérgio,

Agradecimentos

Aos meus pais, que me deram a faculdade de sonhar.

Ao professor Yoshio por ensinar não apenas físico-química, mas também integridade bom senso e amizade.

À Adriana Manz e ao Marcello Lacerda, que nos períodos prolongados em que permaneci em São Paulo para completar meus experimentos na USP, sempre me proporcionaram uma agradável acolhida em sua casa, onde sempre pude encontrar conforto e muito amor.

Ao Sérgio por toda ajuda e por ser tão raro e preciso.

À Lisangela Ninomia, que sempre ajudou na execução de esquemas e no fluxo de informações, com a paciência e empatia que só encontram lugar nas grandes amizades.

Ao Fábio Paganini e a Arkema, que forneceram os polímeros para o presente estudo.

Ao Fábio Rangel, pela oportunidade de trabalhar neste projeto.

Ao Walter Spinardi por toda a ajuda e informações necessárias a este trabalho, principalmente em relação aos testes de WVTR.

Aos colegas do laboratório do Instituto de Química pelas sugestões nas várias fases do trabalho.

Aos colegas da Pesquisa Analítica da Johnson & Johnson que viram com generosidade a materialização deste trabalho.

“Se a noite não tem fundo
O mar perde o valor
Opaco é o fim do mundo
Pra qualquer navegador...”

(Meia-Noite - Chico Buarque de Hollanda)

Resumo

Manz, D. Caracterização Vibracional e Térmica de Filmes Poliméricos Utilizados como Substrato na Fabricação de Curativos Adesivos. 2007. 129p. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Físico-Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Um filme polimérico utilizado na fabricação de curativos adesivos não perfurados deve ter baixo módulo de elasticidade e boa permeabilidade ao vapor d'água. O baixo módulo de elasticidade garante sensação de maior conforto do produto em contato com a pele quando a pessoa que o está utilizando movimenta a parte do corpo sobre a qual está aplicado o curativo, principalmente a região das articulações, como joelhos e cotovelos. A importância de uma boa permeabilidade ao vapor d' água está relacionada, principalmente em curativos não perfurados, ao fato de que a pele perde água constantemente e, se o filme polimérico não permitir a saída dessa água ao meio ambiente, ocorrerá um fenômeno denominado maceração, que é a sensibilização excessiva da pele, causada pela hiper hidratação da mesma. O presente trabalho apresenta um estudo da permeabilidade ao vapor d' água, bem como a caracterização vibracional e térmica de um filme polimérico constituído por três polímeros diferentes, desenvolvido para substituir a poliuretana utilizada atualmente na produção de curativos adesivos não perfurados, com custo inferior. Os polímeros que constituem o filme foram caracterizados separadamente e alguns resultados obtidos, como T_m e a

estrutura química dos polímeros Lotader® e Lotryl® foram comparados aos dados fornecidos pelo fabricante. Verificou-se que as propriedades de módulo de elasticidade e permeabilidade ao vapor d' água do filme desenvolvido são inferiores às da poliuretana inviabilizando a substituição. Entretanto, o trabalho proporcionou um melhor entendimento dos fatores que influenciam o módulo de elasticidade e a permeabilidade do novo material ao vapor d'água.

Palavras-chave: curativos adesivos, permeabilidade ao vapor d'água, módulo de elasticidade, caracterização, filme polimérico.

Abstract

Manz, D. Vibrational and Thermal Characterization of Polymeric Films Used as Substrate in Adhesive Tapes. 2007. 129p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A polymeric film must have low elasticity modulus and good water vapor permeation to be used in the production of non perforated adhesive tapes. Low modulus is desirable to provide comfort sensation as the consumer moves the part of his or her body in which the tape is applied on, mainly in the articulations regions, as elbows and knees. The importance of good water vapor permeation is related, mainly in the case of non perforated adhesive tapes with the continuous loss of water by the skin. If the film does not allow the release of the water continuously lost by the skin to the environment, the skin will become very sensitiveness as a result of over hydration. This work presents a study of water permeability and a thermal and vibrational characterization of a polymeric film composed of three different polymers developed to replace the adhesive not perforated polyurethane tape providing lower cost. Besides characterization a test of Water Vapor Transmission Rate (WVTR) was performed. Each polymer present in the film composition was analyzed and the results as T_m and chemical structure of Lotader® e Lotryl® were compared with the producer data. It was verified that the properties of elasticity modulus and water vapor permeability of the new material developed are worse than polyurethane so the

substitution can not be performed. However, the work provided a better understanding of the factors that influences the elasticity modulus and water vapor permeability of the new material.

Keywords: adhesive tapes, vapor water permeability, elasticity modulus, characterization, polymeric film.

Sumário

1. Introdução.....	1
1.1. Breve histórico e estrutura de um curativo adesivo.....	1
1.2. Objetivo.....	1
2. Considerações gerais.....	5
2.1. A pele humana.....	5
2.2. A função de barreira da pele.....	10
2.3. Materiais estudados.....	11
2.3.1 Copolímeros.....	11
2.3.2. Poliuretanas.....	13
2.3.3. Poliolefinas sintetizadas via catálise com metallocenos.....	17
2.3.4. Blendas poliméricas.....	20
2.3.5. Polímeros permeáveis ao vapor d' água.....	23
2.3.5.1.Teoria de permeabilidade de gases em polímeros.....	25
3. Técnicas experimentais.....	27
3.1. Termogravimetria (TG).....	27
3.1.1. Estudo de cinética de decomposição.....	29
3.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	36
3.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	39
3.4. Espectroscopia vibracional (FT-IR).....	44
3.5. Espectroscopia vibracional (Raman).....	50
3.6. Avaliação de permeabilidade ao vapor d'água (WVTR).....	53
4.Procedimentos experimentais.....	55

4.1. Materiais.....	55
4.2. Equipamentos e métodos experimentais.....	55
4.2.1. Termogravimetria (TG).....	55
4.2.2. Caloria exploratória diferencial (DSC).....	56
4.2.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	57
4.2.4. Espectroscopia de vibracional (FT-IR).....	58
4.2.5. Espectroscopia Raman.....	58
4.2.6. Permeabilidade ao vapor d' água (WVTR).....	59
5. Resultados e discussão.....	60
5.1. Termogravimetria (TG).....	60
5.1.1 Estudo de cinética de decomposição (TG).....	75
5.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	88
5.3 Análise dinâmico-mecânico (DMA).....	98
5.4. Espectroscopia vibracional (FT-IR) e Raman.....	103
5.5. Avaliação de permeabilidade ao vapor d'água (WVTR).....	119
6. Conclusões.....	122
7. Referências bibliográficas.....	124

Índice de figuras

Figura 1.1. Foto de um curativo adesivo perfurado.....	3
Figura 1.2. Foto de um curativo adesivo não perfurado.....	3
Figura 1.3. Foto da almofada de um curativo adesivo não perfurado.....	4
Figura 1.4. Foto de um dedo que apresenta maceração.....	4
Figura 2.1. Representação esquemática das camadas da pele.....	8
Figura 2.2. Seção histológica da pele.....	8
Figura 2.3. Representação esquemática das camadas da pele.....	9
Figura 2.4. Fórmula estrutural do ácido carbâmico, da uretana e da ligação uretânica..	13
Figura 3.1. Representação esquemática da análise dinâmico-mecânica.....	43
Figura 5.1. Curvas de TG do Lotader® em atmosfera de N ₂ e ar sintético.....	60
Figura 5.2. Curvas de TG do Lotryl® em atmosfera de N ₂ e ar sintético.....	61
Figura 5.3. Curvas de TG do Platamid® em atmosfera de N ₂ e ar sintético.....	62
Figura 5.4. Curvas de TG da blenda em atmosfera de N ₂ e ar sintético.....	63
Figura 5.5. Curvas de TG do mPE em atmosfera de N ₂ e ar sintético.....	64
Figura 5.6. Curvas de TG da PUR em atmosfera de N ₂ e ar sintético.....	65
Figura 5.7. Curvas TG da blenda com várias taxas de aquecimento constante.....	75
Figura 5.8. Gráfico de ln(q/T ²) X 1/T da 1 etapa de decomposição da blenda (modo dinâmico).....	76
Figura 5.9. Curvas TG da blenda com várias resoluções e q _i de 20°C min ⁻¹ (modulado).....	76
Figura 5.10. Gráfico de ln(q/T ²) X 1/T da 1 etapa de decomposição da blenda (modulado).....	77

Figura 5.11. Curvas TG da PUR com várias taxas de aquecimento constante.....	79
Figura 5.12. Curvas TG da blenda com várias resoluções e q_i de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (modulado).....	80
Figura 5.13. Gráfico de $\ln(q/T^2)$ em função de $1/T$ para cálculo do tempo de vida.....	85
Figura 5.14. Curva DSC do Lotader [®] com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	92
Figura 5.15. Curva DSC do Lotryl [®] com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	93
Figura 5.16. Curva DSC do Platamid [®] com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	93
Figura 5.17. Curva DSC da blenda com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	94
Figura 5.18. Curva DSC do mPE com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	94
Figura 5.19. Curva DSC da PUR com razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$	95
Figura 5.20. Curva DSC sub ambiente do Lotader [®]	95
Figura 5.21. Curva DSC sub ambiente do Lotryl [®]	96
Figura 5.22. Curva DSC sub ambiente do Platamid [®]	96
Figura 5.23. Curva DSC sub ambiente da blenda.....	97
Figura 5.24. Curva DSC sub ambiente do mPE.....	97
Figura 5.25. Curva DSC sub ambiente da PUR.....	98
Figura 5.26. Curvas DMA da blenda sem adesivo	99
Figura 5.27. Curvas DMA da blenda com adesivo.....	99
Figura 5.28. Curvas DMA do mPE sem adesivo.....	100
Figura 5.29. Curvas DMA do mPE com adesivo.....	100
Figura 5.30. Curvas DMA da PUR com adesivo.....	101
Figura 5.31. Espectro IR do Lotader [®]	103

Figura 5.32. Espectro Raman do Lotader®	104
Figura 5.33. Espectro IR do Lotryl®	106
Figura 5.34. Espectro Raman do Lotryl®	107
Figura 5.35. Espectro IR do Platamid®	110
Figura 5.36. Espectro Raman do Platamid®	110
Figura 5.37. Espectro IR da blenda.....	112
Figura 5.38. Espectro Raman da blenda.....	113
Figura 5.39. Espectro IR do mPE.....	115
Figura 5.40. Espectro Raman do mPE.....	116
Figura 5.41. Espectro IR da PUR.....	117
Figura 5.42. Espectro Raman da PUR.....	118

Índice de tabelas

Tabela 3.1. Classificação dos tipos de radiação segundo a excitação produzida.....	45
Tabela 4.1. Descrição das amostras estudadas.....	55
Tabela 5.1. Dados de decomposição térmica dos materiais em N ₂	66
Tabela 5.2. Dados de decomposição térmica dos materiais em ar sintético.....	70
Tabela 5.3. Parâmetros cinéticos calculados para a blenda.....	78
Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos calculados para a PUR.....	81
Tabela 5.5. Parâmetros cinéticos calculados para as condições iniciais de decomposição térmica da blenda.....	84
Tabela 5.6. Tempo de vida da blenda calculada segundo o método de D&R.....	86
Tabela 5.7. Parâmetros cinéticos calculados para as condições iniciais de decomposição térmica da PUR.....	86
Tabela 5.8. Tempo de vida da PUR calculada segundo o método de D&R.....	87
Tabela 5.9. Temperatura de transição vítreia (T _g) e temperatura de fusão (T _m) dos materiais avaliados.....	89
Tabela 5.10. Módulo de elasticidade determinado nas temperaturas de 30, 37 e 50°C para os materiais sem adesivo: blenda, PUR e mPE.....	102
Tabela 5.11. Módulo de elasticidade determinado nas temperaturas de 30, 37 e 50°C para os materiais com adesivo: blenda, PUR e mPE.....	102

Tabela 5.12. Números de ondas vibracionais das bandas de IR e RAMAN do Lotader [®] , intensidades relativas e tentativas de atribuição de bandas.....	105
Tabela 5.13. Números de ondas vibracionais das bandas de IR e RAMAN do Lotryl [®] , intensidades relativas e tentativas de atribuição de bandas.....	108
Tabela 5.14. Números de ondas vibracionais (cm ⁻¹) das bandas de IR e RAMAN do Platamid [®] , intensidades relativas e tentativas de atribuição de bandas.....	111
Tabela 5.15. Números de ondas vibracionais (cm ⁻¹) das bandas de IR e RAMAN da blenda, intensidades relativas e tentativas de atribuição de bandas.....	114
Tabela 5.16. Números de ondas vibracionais (cm ⁻¹) das bandas de IR e RAMAN do mPE, intensidades relativas e tentativas de atribuição de bandas.....	116
Tabela 5.17. Números de ondas vibracionais (cm ⁻¹) das bandas de IR e RAMAN da PUR, intensidades relativas e tentativas de atribuição de bandas.....	118
Tabela 5.18. Resultados de permeabilidade ao vapor d'água dos materiais sem adesivo e sem perfuração: blenda e PUR.....	119
Tabela 5.19. Resultados de permeabilidade ao vapor d'água dos materiais com adesivo e sem perfuração: blenda e PUR.....	120
Tabela 5.20. Resultados de permeabilidade ao vapor d'água dos materiais com adesivo e perfuração: blenda e PUR.....	120

Lista de abreviações

ABS: acrilonitrila-butadieno-estireno

ASTM: American Society for Testing Materials

CRTA: análise térmica à razão constante

DMA: análise dinâmico-mecânica

DSC: calorimetria exploratória diferencial

DTG: derivada primeira da curva TG

EVA: etileno acetato de vinila

F: forte

f: fraco

Hi-Res: alta resolução

IR: infravermelho

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

MDI: 1,1'-metilenobis(4-isocianatobenzeno)

mPE: polietileno sintetizado com catalisador metalloceno

PUR: poliuretana

PVC: poli(cloreto de vinila)

SBR: borracha sintética de estireno e butadieno

SBS: borracha termoplástica tri-bloco de estireno e butadieno

TEWL – perda de água trans-epidérmica

TG: termogravimetria

TGA: análise termogravimétrica

UV: ultravioleta

WVTR: taxa de transmissão de vapor d'água

Lista de símbolos

- A: fator pré-exponencial de Arrhenius
- A_i: fator pré-exponencial de Arrhenius nas condições iniciais de decomposição
- b: coeficiente linear do gráfico de Kissinger
- E: campo elétrico
- E_a: energia de ativação
- k: constante de velocidade
- m_i: massa inicial
- n: ordem de reação
- q: razão de aquecimento
- q_i: razão de aquecimento inicial
- q_{mín}: razão de aquecimento mínima, obtida no máximo da curva DTG
- res.: resolução
- R: constante dos gases
- t: tempo
- T: temperatura
- T_g: Temperatura de transição vítreia
- T_i: temperatura incial de decomposição
- T_{máx}: temperatura obtida no máximo da velocidade de perda de massa
- α: conversão
- γ: deformação angular fora do plano
- δ: deformação angular no plano
- ΔH_{fus.}: entalpia de fusão

ΔT_d : intervalo de temperaturas de decomposição

v_s : estiramento simétrico

v_{as} : estiramento assimétrico

ρ : *rocking*

τ : *twisting*

$\frac{da}{dt}$: velocidade de conversão