

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Adriana Nobre Rubo e aprovado pela comissão julgadora.

Joeke

OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS POR CALANDRAGEM

A PARTIR DE POLIISOBUTILENO, POLIETILENO E

CERA PARAFÍNICA

Adriana Nobre Rubo

Tese de Mestrado

Prof. Dra. Inés Joeke

Orientadora

CAMPINAS - 1991

RUBO

"Não existe nenhum caminho lógico
para a descoberta das leis
elementares do Universo, o único
caminho é o da intuição."

Albert Einstein

Aos meus pais por todo o
apoio e tudo o que fizeram
e às minhas irmãs pelo
incentivo nesta caminhada

Ao Ivo, pelo amor,
incentivo e compreensão
em todos os momentos.

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Não poderia deixar de agradecer especialmente ao Pedro Puppo, pela confiança, apoio e incentivo indispensáveis para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

- à Inés, pela confiança, compreensão e orientação desta tese
- ao Prof. Dr. Roy Edward Bruns pelas discussões e sugestões valiosas em quimiometria
- ao Prof. Dr. Marco Aurélio pelas facilidades concedidas no uso da Máquina Universal de Ensaaios
- ao Instituto de Química pela oportunidade concedida
- ao CNPQ e FAEP pelas bolsas oferecidas
- aos colegas e amigos do laboratório: Flávio, Jacinta, Luís, Maria Helena, Osvaldo, Paulinho, Sérgio, Sirney, Zoega e Zuca
- à Ercília pela amizade e auxílio no laboratório
- à amiga Ana Marta pelas discussões valiosas e, acima de tudo, pelo constante apoio e demonstração de amizade
- à Deborah, Leda e Sandra pela amizade e pelo auxílio nas micrografias ópticas
- às amigas Cláudia e Bel pela amizade e apoio
- ao Ivo pela confecção dos desenhos e muito mais...
- aos funcionários da planta piloto pelas facilidades oferecidas durante todo o trabalho
- ao Laurindo pela montagem da tese
- a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

	pg
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
1.1. Processamento	2
1.1.1. Calandragem	3
1.1.2. Defeitos de filmes poliméricos calandrados	5
1.2. Ceras	8
1.3. Blendas Poliméricas	10
1.4. Pesos moleculares médios	13
1.4.1. Viscosimetria	15
1.4.2. Osmometria de Pressão de Vapor	16
1.5. Parâmetro de Solubilidade	17
1.5.1. Métodos de determinação do parâmetro de solubilidade	19
1.6. Propriedades Mecânicas	21
1.6.1. Comportamento tensão-elongação	22
1.7. Quimiometria	24
1.8. Objetivos	29

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL	30
2.1. Reagentes e Materiais	30
2.2. Equipamentos	30
2.3. Metodologia	31
2.3.1. Caracterização dos componentes do filme	31
2.3.1.1. Determinação do Peso Molecular	31
A) Viscosimetria	31
B) Osmometria de pressão de vapor	32
2.3.1.2. Análise Térmica	32
2.3.2. Preparação dos filmes	33
A) Características da Calandra	33
B) Processamento	34
2.3.3. Análise dos filmes obtidos	35
2.3.3.1. Intumescimento	35
2.3.3.2. Ensaio Mecânicos	36
CAPÍTULO 3: RESULTADOS	37
3.1. Caracterização dos componentes do filme	37
3.1.1. Determinação do Peso Molecular	38
A) Viscosimetria	38
B) Osmometria de pressão de vapor	40
3.1.2. Análise Térmica	43

3.2. Análise dos filmes preparados	46
3.2.1. Intumescimento	46
3.2.2. Ensaio Mecânicos	47
3.3. Quimiometria	50
CAPÍTULO 4: DISCUSSÃO	56
4.1. Comparação entre os produtos comerciais usados e os componentes extraídos do Parafilm	56
4.2. Quimiometria	59
4.3. Propriedades dos filmes obtidos	62
4.4. Comparação dos filmes obtidos e o Parafilm	64
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO	71
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS	72
APÊNDICE	78

RESUMO

Filmes poliméricos com alta elongação à ruptura, comercializados com o nome de "Parafilm M", têm sido bastante utilizados em laboratórios de pesquisa. Trata-se de um material importado, sem similar nacional, composto basicamente de poliisobutileno, polietileno e ceras parafínicas.

Visando a produção de um material com propriedades comparáveis ao Parafilm, vários filmes compostos de poliisobutileno ($\bar{M}_v=2,14 \times 10^6$ g/mol), polietileno ($\bar{M}_v=3,36 \times 10^3$ g/mol) e cera parafínica ($\bar{M}_n=435$ g/mol) foram obtidos por calandragem, variando-se a proporção de cada componente. Os produtos finais foram analisados quanto a elongação e intumescimento.

Os filmes apresentaram elongação à ruptura de 100 a 400%, dependendo da formulação do material, sendo este último valor comparável ao encontrado para o Parafilm - 450%. O intumescimento destes filmes em contato com vapores dos líquidos dioxano, metanol e anidrido acético varia de 136 a 180, de 30 a 45 e de 23 a 32 m³/Kg, respectivamente; o Parafilm apresenta intumescimento médio de 123, 20 e 13 m³/Kg frente aos mesmos solventes. As propriedades apresentadas pelo material importado e pelo filme calandrado no laboratório são comparadas e discutidas.

Métodos quimiométricos apropriados para análise de misturas permitiram estimar as formulações que apresentam os melhores resultados de elongação e intumescimento. Análise das superfícies de resposta mostraram que filmes com 65% de poliisobutileno, 20% de polietileno e 15% de cera parafínica apresentaram valores máximos de elongação dentre as formulações testadas. Os valores mínimos de intumescimento foram obtidos para filmes contendo 50% de poliisobutileno, 35% de polietileno e 15% de cera parafínica.

ABSTRACT

Polimeric films with high elongation at break commercialized as "Parafilm M" (Primerica) are widely used in research laboratories. The films contain polyisobutylene, polyethylene and paraffin waxes, and we have no similar product in Brazil.

Several films with different proportions of polyisobutylene ($\bar{M}_v=2,14 \times 10^6$ g/mol), polyethylene ($\bar{M}_v=3,36 \times 10^3$ g/mol) and paraffin wax ($\bar{M}_n=435$ g/mol) were obtained by calendering, with the purpose of producing a film similar to Parafilm. These films were analyzed with regard to elongation at break and swelling properties.

The films obtained have 100 to 400% elongation at break, depending on composition; Parafilm has 450% elongation at break. The same films showed swelling coefficient of 136 to 180, 30 to 45 and 23 to 32 m^3/Kg after contact with dioxane, methanol and acetic anhydride vapours, respectively, while Parafilm has an average swelling coefficient of 123, 20 and 13 m^3/Kg for the same solvents. The properties showed by the commercial material and the film obtained in our laboratory are compared and discussed.

Chemometric methods allowed the estimation of the better formulations, in regard to elongation at break and swelling properties. Response surfaces showed that the film with 65% of polyisobutylene, 20% of polyethylene and 15% of paraffin wax has the maximum elongation at break value and the film with 50% of polyisobutylene, 35% of polyethylene and 15% of wax paraffin has the minimum swelling value.

1- INTRODUÇÃO

Filmes poliméricos comerciais têm sido extensivamente utilizados nas mais diversas áreas. Aplicações em grande escala para embalagens, vedação, impermeabilização, etc, incentivaram o desenvolvimento de filmes de diversos tipos: laminados, orientados e flexíveis, entre outros.

Um filme polimérico largamente utilizado em laboratórios de pesquisa como vedante e protetor é o "Parafilm M". No entanto, é um material importado sem similar nacional. Carvalho⁽¹⁾ caracterizou o filme quanto a composição química, estabilidade química e fotoquímica e propriedades mecânicas, facilitando assim o desenvolvimento de filmes semelhantes no país.

Parafilm é composto basicamente por poliisobutileno (PIB), polietileno (PE), ceras parafínicas e antioxidante⁽¹⁾. Trata-se de um material semi-transparente, termoplástico, com excepcional alongamento, alta flexibilidade, baixo toque, boa inércia química e permeabilidade a gases. É praticamente incolor, insípido e com aproximadamente 0,13 mm de espessura⁽²⁾.

As aplicações do Parafilm bem como de outros filmes poliméricos são determinadas, principalmente, por suas propriedades físico-químicas e reológicas. Estas propriedades dependem de fatores químicos, tais como natureza do polímero e grau de polimerização, e de fatores de processamento, como método

de obtenção do filme e presença de aditivos⁽³⁾.

1.1- PROCESSAMENTO

O processamento de polímeros, em um contexto geral, envolve a transformação de um material polimérico em um produto plástico com forma, dimensões e propriedades específicas. Entre os processos de transformação mais conhecidos estão extrusão, calandragem, injeção e "casting".

A história termo-mecânica do polímero é estabelecida durante o processamento. Desta, resulta o desenvolvimento de microestruturas, que caracterizam a morfologia, cristalinidade e orientação do produto. As propriedades de materiais poliméricos estão intimamente relacionadas com sua microestrutura. Dessa forma, as condições de processamento determinam a ordem estrutural do polímero e, conseqüentemente, suas propriedades⁽⁴⁾.

A escolha do processo para a produção de filmes poliméricos é influenciada pelas propriedades reológicas do material a ser utilizado e também pelas características desejadas do produto final. Polímeros com grande plasticidade e alta viscosidade podem ser processados por calandragem⁽⁵⁾.

1.1.1- Calandragem

A calandragem é uma das tecnologias mais tradicionais para o processamento de elastômeros e termoplásticos. Consiste na alimentação de uma massa plástica entre dois ou mais cilindros que a comprimem para a formação de um filme de espessura desejada, entre 60 e 600 μ m. A mistura plástica que alimenta a calandra pode ser um simples polímero fundido ou um polímero pré-misturado com estabilizantes, plastificantes, etc, em misturadores tipo Banbury. A mistura passa por um moinho de dois cilindros, onde é transformada em chapas para melhor homogeneização, antes do trabalho final da calandra⁽⁶⁾. O esquema de uma operação de calandragem é mostrado na figura 1.

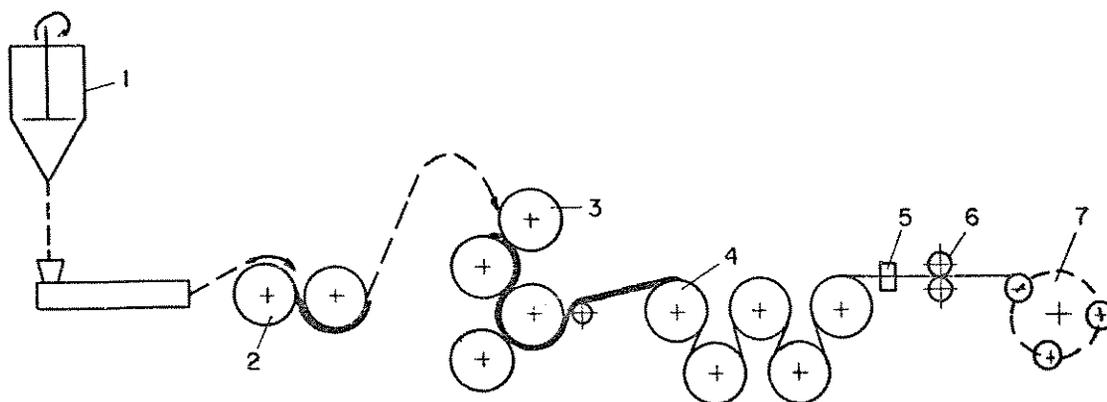


Figura 1: Operação de calandragem na produção de filmes. (1) misturador, (2) moinho de rolos, (3) calandra tipo Z, (4) tambores de resfriamento, (5) medida de espessura, (6) aparador e (7) embalagem⁽⁷⁾.

Uma calandra pode ser fabricada com dois ou mais cilindros em s érie, com velocidades de rotaç ão controlada, sendo o n úmero de cilindros determinado pela natureza do material processado e características desejadas do produto final. Normalmente, utiliza-se calandra de 4 cilindros de mesmo tamanho, sendo estes arranjados em L-invertido ou Z-inclinado . A abertura entre os cilindros adjacentes, denominada "nip", é responsável pela espessura do filme obtido⁽⁸⁾.

Outro parâmetro importante na calandragem de um determinado pol ímero é a temperatura a qual este é submetido: temperaturas muito baixas dificultam o fluxo do material na máquina, enquanto temperaturas altas podem provocar degradação do pol ímero. Portanto, a temperatura superficial dos cilindros deve ser cuidadosamente controlada, circulando-se líquido ou vapor no interior dos mesmos⁽⁹⁾.

Basicamente, as propriedades dos filmes calandrados são influenciadas por: (1) composição do material, isto é, tipo do pol ímero e peso molecular, tipo e quantidade de plastificante e estabilizante, (2) grau de compressão em cada "nip", (3) tratamento térmico prévio da massa plástica e (4) tipo de acabamento aplicado à superfície⁽¹⁰⁾.

Quando comparada com outras tecnologias de processamento, a calandragem é caracterizada pelo alto rendimento na produção, baixo custo e excelente qualidade do produto final. Entretanto, quando as condições de processamento não são bem

controladas, os filmes poliméricos obtidos podem apresentar defeitos que são altamente dependentes da força de separação e velocidade de rotação dos cilindros e da temperatura na qual o material é processado⁽¹¹⁾.

1.1.2- Defeitos de filmes poliméricos calandrados

Os filmes poliméricos obtidos por calandragem podem apresentar desde falhas dimensionais simples, devido à incorreta operação da calandra, até alguns defeitos estruturais e/ou falhas observadas na aparência do material.

Uma das falhas dimensionais mais comumente encontradas na produção de filmes é a variação excessiva na espessura do produto acabado. Isto acontece quando, durante o processamento, o polímero exerce uma pressão elevada principalmente na parte central dos cilindros, provocando uma flexão dos mesmos. Para contrabalançar este efeito foram desenvolvidas as seguintes técnicas:

- a) retificar os cilindros de modo que o diâmetro no centro seja maior que nas extremidades. A diferença de diâmetro a ser retificado dependerá fundamentalmente das dimensões dos cilindros e da viscosidade do polímero a ser processado;
- b) curvar os cilindros fisicamente através da utilização de

mancais auxiliares. Esta técnica é tradicionalmente conhecida pelo nome de "roll-bending" e

c) posicionar o eixo de um dos cilindros a um determinado ângulo em relação ao outro de modo a aumentar a abertura entre as suas extremidades⁽⁶⁾.

Entre os defeitos estruturais mais indesejáveis observados em filmes poliméricos, estão as propriedades mecânicas inferiores apresentadas pelos materiais calandrados, devido a uma temperatura de processamento insuficientemente alta. Além disso, pode-se observar também a presença de deformação dada a uma temperatura relativamente baixa e uma excessiva orientação uniaxial dos filmes⁽¹²⁾.

Quanto à aparência, filmes poliméricos obtidos por calandragem podem apresentar três principais tipos de falhas: bolhas de ar, defeitos em forma de V e "mattness".

Bolhas de ar são observadas, principalmente, em filmes calandrados a baixa velocidade de rotação dos cilindros, sendo que a quantidade de bolhas depende da abertura entre os cilindros. Este defeito pode provocar um aumento na permeabilidade do filme, tornando-o indesejável, por exemplo, para uso como embalagem de alimentos.

"Mattness" corresponde às microirregularidades superficiais aparecendo sobre o lado do filme que está diretamente em contato com o cilindro. O filme perde sua característica cristalina e torna-se translúcido, sendo este defeito observado em

materiais calandrados a alta velocidade. Para uma dada espessura "mattness" aparece acima de um valor limitante de velocidade na calandragem, enquanto que para uma dada velocidade "mattness" aparece abaixo de um valor limite na espessura.

Defeitos em forma de V geralmente aparecem devido a pequenas perturbações na espessura do filme calandrado. Estas falhas são vistas por microscopia óptica e dão a impressão de produzirem uma variação local no índice de refração⁽¹³⁾.

Bourgeois e Agassant⁽¹⁴⁾ estudaram os efeitos de velocidade de rotação dos cilindros e da abertura "nip" sobre os defeitos de aparência do filme obtido, sendo estes efeitos dependentes do polímero a ser processado. A figura 2 mostra as regiões com defeitos de "mattness" e bolhas de ar e a região sem defeito, obtida para um dado material processado.

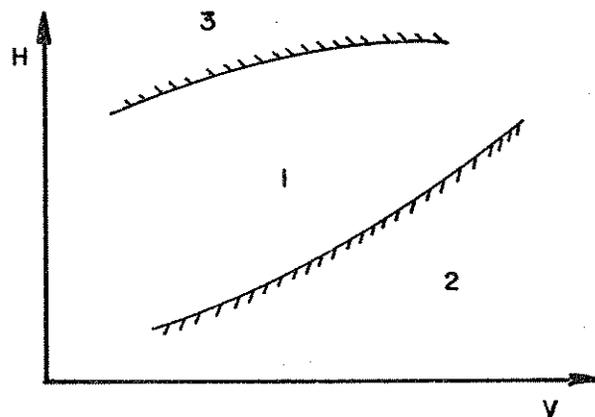


Figura 2: Velocidade da calandra V em função da abertura "nip" H no processo de calandragem: (1) região sem defeito, (2) região de defeito "mattness" e (3) região de bolhas de ar⁽¹⁴⁾.

Dessa forma, um controle nas condições de processamento na calandragem (velocidade do cilindro, abertura "nip" e temperatura) é essencial para a produção de filmes poliméricos de alto desempenho.

1.2-CERAS

As ceras podem ser sintéticas ou naturais, de origem animal, vegetal, mineral e de petróleo. São misturas de hidrocarbonetos parafínicos, ésteres, ácidos, álcoois e cetonas. A utilização das ceras em filmes poliméricos está baseada na melhoria de processamento e propriedades conferidas à mistura⁽¹⁵⁾.

De particular interesse neste trabalho são as ceras de petróleo, classificadas em parafínicas e microcristalinas. Estas diferem na composição de hidrocarbonetos, nas propriedades físicas e na forma cristalina do sólido, resultando em diferenças nas propriedades conferidas a polímeros e outras formulações industriais.

As ceras parafínicas são obtidas a partir do óleo bruto por destilação a pressão atmosférica. Consistem basicamente de hidrocarbonetos saturados de cadeia linear, com pequena quantidade de moléculas com ramificações no final da cadeia. O peso molecular geralmente está na faixa de 280 a 560

g/mol, com aproximadamente 20 a 40 átomos de carbono.

As ceras microcristalinas são misturas de hidrocarbonetos ramificados e alquilcicloalifáticos (naftênicos), com algumas moléculas de cadeia linear. O peso molecular destas ceras varia de 450 a 800 g/mol, contendo de 35 a 60 átomos de carbono. As ceras microcristalinas são obtidas através de cristalização por solvente a partir do resíduo da destilação do óleo bruto, uma vez que sofrem decomposição se separadas por destilação a pressão atmosférica⁽¹⁶⁾.

As ceras parafínicas geralmente apresentam menor ponto de fusão e menor viscosidade quando líquidas que as ceras microcristalinas. Quando no estado sólido as ceras parafínicas existem na forma de grandes cristais distintos, em contraste com os cristais microscópicos das ceras microcristalinas⁽¹⁷⁾.

As mudanças estruturais que ocorrem nas ceras podem ser acompanhadas por calorimetria diferencial de varredura⁽¹⁸⁾ e espectroscopia no infravermelho⁽¹⁹⁾. As ceras parafínicas quando aquecidas apresentam duas temperaturas de transição de fase de acordo com a literatura⁽²⁰⁾: ortorrômbica-hexagonal e hexagonal-líquida, enquanto que as ceras microcristalinas apresentam somente uma transição sólido-líquido.

1.3- BLENDA POLIMÉRICAS

Nas últimas décadas, tem-se verificado uma desaceleração no desenvolvimento e aparecimento de novos polímeros (homopolímeros), acompanhada de um aumento acentuado no número de técnicas de modificação de polímeros, tais como copolimerização e fabricação de blendas poliméricas.

A modificação de polímeros através da copolimerização é economicamente mais vantajosa que o processo de obtenção de um novo homopolímero. Isto porque a produção de novos copolímeros é uma simples variação da tecnologia de fabricação de um ou ambos componentes na forma de polímero. No entanto, a copolimerização apresenta algumas desvantagens quando comparada com a produção de blendas poliméricas, que exige menor tempo e é mais econômica. Para preparar uma blenda, não é necessário conhecer a fabricação de um polímero e sim, promover uma mistura dos componentes que é semelhante àquela da incorporação de aditivos após a etapa de polimerização ou de copolimerização⁽²¹⁾.

Blendas poliméricas são definidas como materiais poliméricos obtidos a partir da mistura física de dois ou mais polímeros, apresentando propriedades físicas e químicas intermediárias entre os componentes isolados. Um dos principais problemas encontrados no desenvolvimento de uma blenda é a difícil miscibilidade inerente aos sistemas poliméricos, prevista pela teoria de Flory-Huggins⁽²²⁾. Dessa forma, o grau de dispersão das

fases e a compatibilidade entre os componentes no sistema são fatores fundamentais sobre as propriedades físicas e químicas do produto final.

Apesar de algumas literaturas apresentarem os termos miscibilidade e compatibilidade como sinônimos, isto pode não ser adequado. Enquanto a miscibilidade representa estados de mistura de polímeros a níveis moleculares, a compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Um sistema polimérico pode ser imiscível mas ser compatível, e vice-versa⁽²³⁾.

Um exemplo de uma blenda imiscível/compatível é a mistura de poliestireno com borracha natural. Polímeros muito frágeis são misturados com borrachas para melhorar a resistência ao impacto. Estas borrachas se mantêm na forma de partículas esféricas, dentro da matriz polimérica, para absorver a energia gerada durante um impacto⁽²⁴⁾.

O processo de desenvolvimento de uma blenda polimérica depende, principalmente, da obtenção de homogeneidade e compatibilidade durante a incorporação de um polímero em outro. A maioria das blends poliméricas disponíveis no mercado são obtidas por mistura mecânica dos componentes, devido à sua simplicidade e baixo custo. No entanto, alguns outros métodos são utilizados, como formação de blends por solução (casting) e por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN). Cada um desses métodos tem as

suas próprias vantagens e problemas⁽²⁴⁾.

Para o desenvolvimento de uma blenda polimérica, além de se conhecer a estrutura molecular e a morfologia dos componentes, deve-se considerar também as condições de mistura de modo a facilitar a dispersão de um polímero em outro. Tais condições são: temperatura, taxa ou velocidade de processamento, projeto do equipamento e composição adequada. A temperatura de processamento é escolhida de forma a otimizar o grau de dispersão de um polímero em outro. O cisalhamento envolvido no equipamento durante a mistura está diretamente relacionado com a velocidade de mistura, que também melhora o grau de dispersão.

Finalmente, alguns polímeros tem que ser processados com a ajuda de lubrificantes e estabilizantes numa composição pré-determinada. Dessa forma, as condições de mistura devem ser totalmente relacionadas com o grau de dispersão e às propriedades desejadas do produto final⁽²⁴⁾.

1.4- PESOS MOLECULARES MÉDIOS

Devido à polidispersidade da maioria dos polímeros comerciais, medidas de peso molecular resultam em valores médios, sendo que o tipo da média depende da propriedade que esta sendo medida.

Medidas de propriedades coligativas fornecem o número de moles de soluto por unidade de peso da amostra. Considerando que o peso total da amostra é a soma dos pesos de cada espécie molecular, podemos definir o peso molecular médio em número (\bar{M}_n) por:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

onde M_i é o peso molecular de cada componente i e n_i é o número de moléculas deste componente presente. Valores de \bar{M}_n são independentes do tamanho molecular e são bastante sensíveis às pequenas moléculas presentes na mistura.

Quando a propriedade observada é proporcional ao tamanho das moléculas em solução, determina-se o peso molecular médio em peso, \bar{M}_w , expressado por⁽²⁵⁾:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i W_i M_i}{\sum_i W_i} \quad (2)$$

onde W_i é o peso do componente i . As técnicas utilizadas para

obter \bar{M}_v são espalhamento de luz e ultracentrifugação⁽²⁵⁾. Uma medida de polidispersidade do sistema pode ser obtida pela razão \bar{M}_v/\bar{M}_n , onde para sistemas monodispersos tem-se que $\bar{M}_v = \bar{M}_n$.

Através de medidas de viscosidade das soluções pode-se determinar o peso molecular médio viscosimétrico, \bar{M}_v , definido por:

$$\bar{M}_v = \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i n_i M_i} \quad (3)$$

onde a é uma constante para um dado sistema polímero-solvente e varia entre 0,5 e 0,8.

Outra média de interesse para a interpretação do comportamento de polímeros em solução é a chamada média em z , definida por⁽²⁶⁾:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \quad (4)$$

Esta média adquire maior significado físico quando se deseja analisar tamanhos de sós e pigmentos⁽²⁷⁾. A \bar{M}_z pode ser determinada através de experimentos de sedimentação⁽²⁸⁾.

Neste trabalho determinou-se a \bar{M}_v e \bar{M}_n dos polímeros e as técnicas utilizadas foram viscosimetria e osmometria de pressão de vapor, respectivamente. Os princípios destes métodos são apresentados a seguir.

1.4.1- Viscosimetria

Viscosimetria é um dos métodos mais largamente utilizados para caracterização de polímeros devido à rapidez e simplicidade experimental. Trata-se de um método relativo e, portanto, exige calibração para cada tipo de polímero e cada solvente utilizado⁽²⁹⁾.

As medidas de viscosidade das soluções são feitas comparando-se o tempo de escoamento t requerido para um volume específico da solução com o tempo de escoamento t_0 para o mesmo volume do solvente. Obtém-se, então, o valor da viscosidade relativa, η_r :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (5)$$

onde η é a viscosidade da solução e η_0 a viscosidade do solvente. A viscosidade relativa subtraída em 1 define a viscosidade específica e, portanto:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (6)$$

Um gráfico de η_{sp}/C em função da concentração fornece, normalmente, uma linha reta que permite extrapolação à diluição infinita. A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é definida como:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (8)$$

O mesmo resultado pode ser obtido plotando-se

$\ln \eta_r / C$ contra concentração e extrapolando-se à $C=0$. Então:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{sp}}{C} \quad (9)$$

A viscosidade intrínseca é relacionada ao peso molecular do polímero pela equação de Mark-Howink:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^a \quad (10)$$

onde K e a são constantes para um determinado sistema polímero-solvente, determinadas experimentalmente por calibrações com amostras de peso molecular conhecido⁽³⁰⁾.

1.4.2- Osmometria de pressão de vapor

A massa molar média numérica (\bar{M}_n) de amostras de baixo peso molecular pode ser determinada por medidas indiretas do abaixamento da pressão de vapor pela técnica de osmometria de pressão de vapor.

Nesta técnica a propriedade medida é a diferença de temperatura resultante das diferentes velocidades de evaporação das moléculas do solvente na solução e no solvente puro, mantidas em atmosfera de vapor do solvente. Esta diferença de temperatura é proporcional ao abaixamento da pressão de vapor da solução do polímero, e é prevista pela termodinâmica através da equação de Clapeyron⁽³¹⁾:

$$\frac{\Delta T}{C} \quad c=0 = \frac{K}{M_n} \quad (11)$$

onde K pode ser determinado medindo-se $(\Delta T/C)_{c=0}$ para uma substância de peso molecular conhecido.

Uma vez que o método não mede o abaixamento da pressão de vapor em equilíbrio, deve-se padronizar variáveis como tempo de medida e tamanho das gotas entre calibração e as medidas das amostras. Além disso, as moléculas de soluto que não são voláteis sob as condições do experimento contribuem para \bar{M}_n e, portanto, impurezas de baixo peso molecular podem acarretar em erros na sua determinação⁽⁹²⁾.

1.5- PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE

Um dos problemas mais complexos da físico-química é o mecanismo de solução e a possibilidade de prever a solubilidade das substâncias.

Sabe-se que a solubilidade de duas substâncias é governada pela equação de energia livre de mistura,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (12)$$

onde ΔG_m é a mudança na energia livre de Gibbs, T é a temperatura absoluta, ΔH_m é a entalpia de mistura e ΔS_m é a entropia de mistura. Um valor negativo de ΔG_m indica que o processo de solução

ocorrerá espontaneamente. O termo $T\Delta S$ é frequentemente positivo, uma vez que ocorre um aumento na entropia de mistura. Para blendas poliméricas $\Delta S \rightarrow 0$ devido ao pequeno número de moles de cada polímero na blenda, como resultado do seu alto peso molecular. Assim sendo, o sinal de ΔG_m depende diretamente de ΔH_m .

O termo entálpico, proposto por Hildebrand e Scott⁽³³⁾ no caso de dois líquidos apolares é dado por:

$$\Delta H_m = V_m \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (13)$$

onde V_m representa o volume total da mistura, ΔE é a energia de vaporização de um gás a pressão zero, V é o volume molar dos componentes 1 e 2 e Φ é a fração de volume dos componentes 1 e 2 na mistura. Por convenção, componente 1 é o solvente e 2 é o polímero. A quantidade $\Delta E/V$ representa a energia de vaporização por cm^3 e é denominada de densidade de energia coesiva. Para sistemas que apresentam interações polares, além das dispersivas, deve-se dividir a energia (E) em parcelas polares e apolares.

A raiz quadrada da densidade de energia coesiva é conhecida como parâmetro de solubilidade, δ :

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad (14)$$

e foi introduzido por Hildebrand⁽³⁴⁾ para caracterizar a força de interação entre as moléculas. Assim, o calor da mistura (ΔH_m) de duas substâncias é dependente de $(\delta_1 - \delta_2)^2$ e a melhor solubilidade mútua é obtida quando os parâmetros de solubilidade são iguais, resultando em $\Delta H_m = 0$ ⁽³⁵⁾.

O conceito de parâmetro de solubilidade permite interpretar a solubilidade de polímeros, auxiliando na seleção de um solvente para precipitar o polímero em solução, estudar a compatibilidade entre plastificante e polímero e avaliar o melhor solvente para o polímero. Também oferece informação sobre a resistência de polímeros frente a determinados solventes, uma propriedade bastante avaliada em materiais poliméricos⁽³⁰⁾.

1.5.1- Métodos de determinação do parâmetro de solubilidade de polímeros

Todos os métodos experimentais utilizados para determinar o parâmetro de solubilidade de polímeros são baseados na teoria de soluções regulares de Hildebrand, que assume que a melhor solubilidade mútua é obtida quando os parâmetros de solubilidade do polímero e solvente são os mesmos. Dessa forma, várias propriedades de soluções de polímeros, associadas com a interação polímero-solvente, são estudadas em uma série de solventes com diferentes parâmetros de solubilidade, δ_1 . O valor de δ_1 correspondente ao valor máximo da propriedade avaliada é igual ao parâmetro de solubilidade do polímero, δ_2 . Os métodos mais usados para estas determinações são o grau de intumescimento e a viscosidade intrínseca.

De acordo com Gee⁽³⁷⁾ a dependência do grau de intumescimento de polímeros com respeito ao parâmetro de solubilidade de líquidos de baixo peso molecular, é expressada por uma curva convexa no gráfico intumescimento (Q) em função de δ_1 (Figura 3a). O ponto máximo desta curva representa a igualdade entre δ_1 e δ_2 . O grau de intumescimento também pode ser representado pela equação:

$$\delta_2 = \delta_1 \pm \sqrt{\frac{1}{V_1} \ln \frac{Q_{\max}}{Q}} \quad (15)$$

Desse modo, o gráfico $\sqrt{1/V_1 \ln Q_{\max}/Q}$ em função de δ_1 resulta em uma linha reta, interceptando a abscissa no valor de δ_1 igual a δ_2 (Figura 3b).

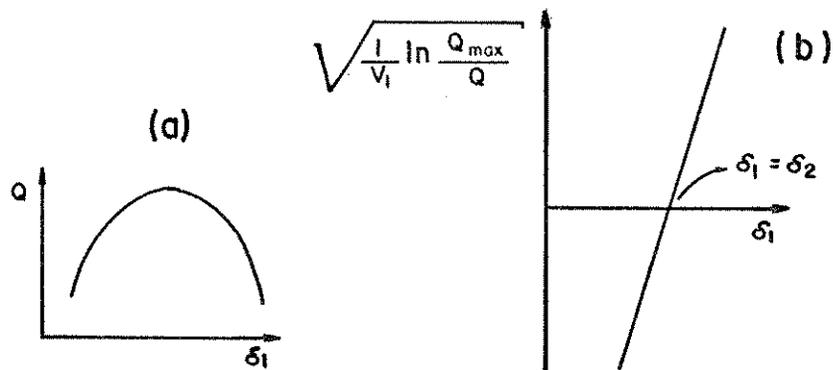


Figura 3: a) dependência do grau de intumescimento (Q) sobre o parâmetro de solubilidade do líquido (δ_1) e b) dependência da quantidade $\sqrt{(1/V_1 \ln Q_{\max}/Q)}$ sobre δ_1 .

Outros métodos experimentais utilizados para determinar o parâmetro de solubilidade de polímeros são: cromatografia gasosa inversa, opalescência crítica, tensão superficial, temperatura de transição vítrea (T_g) e índice de refração⁽³⁸⁾.

O parâmetro de solubilidade de polímeros pode também ser obtido teoricamente, assumindo-se que as energias de atração intermolecular, ou energias coesivas, são aditivas. Isto significa que a magnitude da atração intermolecular pode ser calculada pela soma de aumentos na energia coesiva dos átomos ou grupo de átomos do qual uma dada molécula é constituída. Pelo método de Small⁽³⁹⁾ a relação entre a energia coesiva molar, E , e o parâmetro de solubilidade, δ , é expressado por:

$$\delta = \left(\frac{-\sum \Delta E_i}{\sum V_i} \right)^{1/2} = \frac{\sum F_i}{\sum V_i} = \rho \frac{\sum F_i}{M} \quad (16)$$

onde F_i é a constante de atração molar, ρ é a densidade, M é a massa molar e V o volume da substância⁽³⁸⁾.

1.6- PROPRIEDADES MECÂNICAS

Uma das vantagens mais importantes dos polímeros é o "bom comportamento mecânico" apresentado por estes materiais, obtidos a baixo custo econômico. Dessa forma, um

conhecimento desse comportamento e de como este pode ser modificado por vários fatores estruturais torna-se essencial para avaliar a aplicação de materiais poliméricos.

Polímeros podem variar desde líquidos e borrachas moles a sólidos duros e rígidos. Vários fatores estruturais podem determinar a natureza do comportamento mecânico, tais como: peso molecular, reticulação, cristalinidade, plastificação e presença de cargas. Além disso, variáveis como temperatura, velocidade de estiramento e tipo de deformação afetam diretamente o comportamento mecânico destes materiais.

A forte dependência da temperatura e da velocidade dos ensaios nas propriedades de polímeros, comparadas com as de outros materiais, é explicada pela sua natureza viscoelástica. Viscoelasticidade implica um comportamento similar entre líquidos viscosos, onde a velocidade de deformação é proporcional à força aplicada, e sólidos puramente elásticos, no qual a deformação é proporcional à força aplicada⁽⁴⁰⁾.

1.6.1- Comportamento Tensão-Elongação

Curvas de tensão-elongação de materiais poliméricos, obtidas a uma velocidade constante de estiramento, permitem um estudo comparativo de vários polímeros, uma vez que

estes comportam-se diferentemente quando submetidos a tensão.

Carswell e Nason⁽⁴⁴⁾ apresentaram 5 classificações para polímeros, de acordo com o comportamento tensão-elongação (Figura 4).

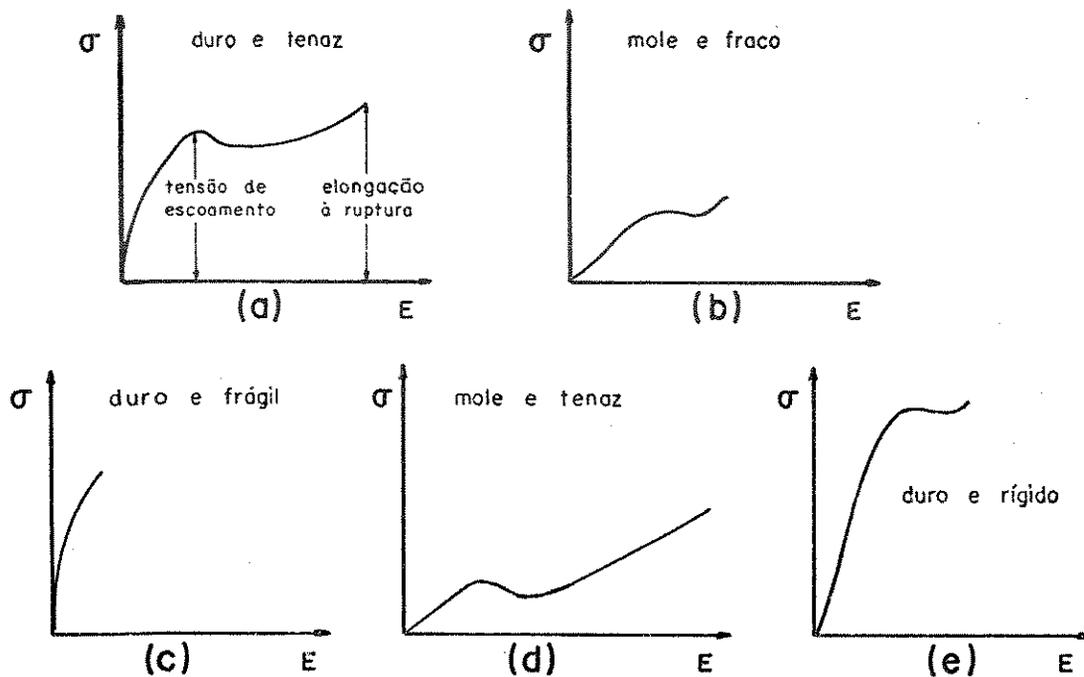


Figura 4: Diagramas de tensão-elongação para polímeros⁽⁴⁴⁾.

O diagrama mostrado na figura 4a é característico de materiais duros e tenazes, como por exemplo, copolímeros ABS. Estes polímeros apresentam uma alta tensão de ruptura, baixa elongação anterior ao ponto de escoamento e alto módulo de elasticidade. A curva (b) representa polímeros moles e fracos, como PIB, com baixo módulo de elasticidade, baixo ponto de escoamento e alta elongação à ruptura. Poliestirenos são classificados como duros e frágeis (c) e apresentam alto módulo de

elasticidade e baixa alongação à ruptura. A curva (d) é típica de materiais moles e tenazes, como PVC plastificado, e são caracterizados por apresentarem baixo módulo de elasticidade e alta alongação à ruptura. Finalmente, materiais com alto módulo de elasticidade e alta alongação à ruptura, tal como PVC rígido, são classificados como duros e rígidos (e).

Visto que estas propriedades são dependentes da velocidade e temperatura dos testes, a classe (b) de polímeros pode assemelhar-se a classe (e) se uma tensão é aplicada rapidamente, enquanto um decréscimo na temperatura pode tornar as propriedades da classe (c) e (d) semelhantes⁽⁴²⁾.

1.7- QUIMIOMETRIA

A quimiometria é a parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos multivariados para definir ou seleccionar as condições ótimas de medidas e experiências e permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise de dados químicos⁽⁴³⁾.

Uma das áreas na qual a quimiometria tem sido extensivamente aplicada é em experimentos envolvendo misturas. Nestes experimentos, a resposta é função das proporções dos diferentes componentes em estudo, e não da quantidade total dos

componentes na mistura.

Neste trabalho um sistema com 3 componentes é investigado. Sendo X_i a proporção do i -ésimo componente na mistura, temos que:

$$\sum_{i=1}^3 X_i = 1 \quad \text{para} \quad 0 \leq X_i \leq 1 \quad (17)$$

Conseqüentemente, o fator espaço pode ser representado geometricamente por um simplex regular de dimensão igual a 2, ou seja, um triângulo equilátero.

Em 1958, Scheffé⁽⁴⁴⁾ introduziu o planejamento simplex-lattice para experimentos com misturas e desenvolveu modelos polinomiais onde o número de termos é igual ao número de pontos associados ao planejamento. Os planejamentos, consistindo de um arranjo simétrico dos pontos, são referidos como redes $\{q,m\}$, onde q é o número de componentes na mistura e as proporções usadas para cada componente tem valores $m+1$ igualmente espaçados de 0 a 1. Os modelos polinomiais são expressados em forma canônica e representam a superfície de resposta.

Para um sistema de 3 componentes, considerando um polinômio de primeiro grau, pode-se expressar a resposta (y) em termos das variáveis X_1 , X_2 e X_3 como:

$$y = b_0(X_1 + X_2 + X_3) + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 \quad (18)$$

Portanto, a forma canônica correspondente ao modelo linear pode ser escrita como:

$$y = b_1^*X_1 + b_2^*X_2 + b_3^*X_3 \quad (19)$$

$$\text{onde } b_1^* = b_0 + b_1 \quad (19a)$$

$$b_2^* = b_0 + b_2 \quad (19b)$$

$$b_3^* = b_0 + b_3 \quad (19c)$$

Para um polinômio de segundo grau:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{33} X_3^2 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (20)$$

Substituindo a equação:

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \quad (21)$$

e equações do tipo:

$$X_1^2 = X_1(1 - X_2 - X_3) \quad (22)$$

na equação (20), a forma canônica correspondente ao modelo quadrático é:

$$y = b_1^* X_1 + b_2^* X_2 + b_3^* X_3 + b_{12}^* X_1 X_2 + b_{13}^* X_1 X_3 + b_{23}^* X_2 X_3 \quad (23)$$

onde

$$b_i^* = b_0 + b_i + b_{ii} \quad \text{para } i = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (24)$$

$$\text{e } b_{ij}^* = b_{ij} - b_{ii} - b_{jj} \quad \text{para } i, j = 1, 2 \text{ e } 3 \quad i < j \quad (25)$$

O parâmetro b_i^* nas equações (24) e (25) expressa a resposta esperada para o componente puro i , e pode ser representado graficamente pela altura da superfície acima do simplex no vértice onde $X_i=1$ (fig. 5).

O termo b_{ij}^* na equação (25) representa um excesso relativo ao resultado esperado para o modelo linear. Se a resposta é positiva e $b_{ij}^* > 0$ o excesso é chamado sinergismo da

mistura binária, entretanto, se $b_{ij}^* < 0$ a deficiência na resposta é denominada antagonismo.

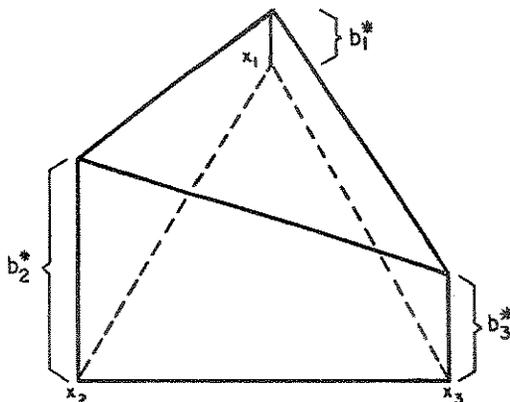


Figura 5: Representação gráfica do parâmetro b_i^*

Os parâmetros b_i^* e b_{ij}^* podem ser estimados substituindo⁽⁴⁵⁾:

$$y = y_i \quad \text{para} \quad X_i = 1, \quad X_j = 0, \quad i, j = 1, 2, 3, \quad j \neq i \quad (26)$$

$$\text{e } y = y_{ij} \quad \text{para} \quad X_i = \frac{1}{2} = X_j, \quad X_k = 0, \quad i < j, \quad k \neq i, j \quad (27)$$

nas equações (19) e (20). As soluções das seis equações resultantes permitem a avaliação dos parâmetros b_i^* e b_{ij}^* em termos dos resultados para as respostas y_i e y_{ij} :

$$b_1^* = y_1, \quad b_2^* = y_2, \quad b_3^* = y_3 \quad (28a, b, c)$$

$$b_{12}^* = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2 \quad (28d)$$

$$b_{13}^* = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3 \quad (28e)$$

$$b_{23}^* = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3 \quad (28f)$$

O planejamento simplex-lattice e as equações canônicas que representam o modelo foram desenvolvidos para

experimentos com misturas onde as proporções dos componentes podem variar de 0 a 1. No entanto, frequentemente, considerações físicas impõem um limite inferior (a_i) e superior (b_i) às proporções de algum ou de todos os componentes, como acontece na investigação sobre os filmes tratados neste trabalho. Então:

$$0 \leq a_i \leq X_i \leq b_i \leq 1 \quad i= 1, 2, 3 \quad (29)$$

Nestes casos, é conveniente que as proporções dos componentes sejam substituídas por valores de pseudo-componentes.

Pseudo-componentes são combinações dos componentes originais e são definidos como:

$$X'_i = \frac{X_i - a_i}{1 - L} \quad (30)$$

onde X'_i = valor do pseudo-componente,

X_i = valor do componente original,

a_i = limite inferior do i -ésimo componente e

$$L = \sum_{i=1}^3 a_i < 1$$

Na maioria das vezes a construção dos planejamentos e a adaptação dos modelos para analisar a superfície de resposta torna-se muito mais simples quando feita em termos de pseudo-componentes que em função dos componentes originais. As equações canônicas usadas para representar a superfície de resposta são as mesmas descritas anteriormente (eq. 19 e 20), devendo-se lembrar apenas que as proporções $X_{i(s)}$ são substituídas por valores de pseudo-componentes⁽⁴⁶⁾.

1.8- OBJETIVOS

Este trabalho dá seqüência ao projeto iniciado no grupo com o objetivo de obtenção industrial de filme polimérico de alta elongação, projeto para o qual existe indústria local interessada. Nesta etapa, visou-se a obtenção deste material através da técnica de calandragem. Para tanto, o trabalho pode ser dividido em:

- análise dos componentes individuais disponíveis no mercado (PIB, PE e ceras parafínicas) quanto à pureza, massa molar e temperaturas de transição, e comparação com os respectivos componentes presentes no Parafilm;
- preparação dos filmes por calandragem controlando-se as variáveis de processamento para uma melhor homogeneização do produto acabado;
- análise das propriedades mecânicas e estabilidade química dos filmes obtidos, permitindo assim, um estudo comparativo com o Parafilm e
- determinação da melhor formulação com os componentes PIB, PE e ceras utilizando métodos quimiométricos

2- EXPERIMENTAL

2.1- REAGENTES E MATERIAIS

- Poliisobutileno (PIB), BASF-Alemanha
- Polietileno (PE), Ceralit
- Ceras parafínicas I e II, Petrobrás
- Antioxidante - 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT), SHELL
- Ciclohexano P.A., CAAL
- p-xileno P.A., REAGEN
- Metanol P.A., MERCK
- Anidrido acético P.A., VETEC
- 1,4-dioxano P.A., Fisher Scientific Company
- Tolueno P.A., VETEC
- Benzil (difenil- α,β -dicetona), KODAK

2.2- EQUIPAMENTOS

- Calandra de 2 cilindros com velocidades de 19 e 23 rpm e temperatura controlada na faixa de 25 a 80°C.
- Analisador térmico Du Pont modelo 1090
- Osmômetro de pressão de vapor KNAUER
- Viscosímetro Ostwald tipo Cannon Fenske
- Banho Termostático com agitação mecânica - FANEM
- Máquina universal de ensaios - EMIC-MEM 200
- Banho Termostático - FANEM
- Microscópio óptico com fluorescência-Carl Zeiss Jenalumar

2.3- METODOLOGIA

2.3.1- Caracterização dos componentes do filme

2.3.1.1- *Determinação do Peso Molecular*

A) Viscosimetria

As soluções de PIB foram preparadas a $30 \pm 1^\circ\text{C}$, utilizando-se ciclohexano como solvente e mantendo-se a solução em agitação por 48 horas para completa solubilização. Uma alíquota de 10 ml desta solução foi transferida para um viscosímetro Ostwald tipo Cannon Fenske, sendo este colocado em um banho termostático a $30,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$. A solução foi deixada em repouso por 15 minutos para termostatização e, em seguida, aspirada acima da marca superior do viscosímetro. Com o auxílio de um cronômetro mediu-se o tempo de escoamento da solução entre as marcas superior e inferior do viscosímetro. As medidas foram feitas em duplicata, seguindo-se norma ASTM⁽⁴⁷⁾.

Para o preparo das soluções de PE utilizou-se p-xileno como solvente a $75 \pm 1^\circ\text{C}$. As medidas de viscosidade seguiram o mesmo procedimento descrito acima, sendo a temperatura do banho termostático mantida em $75,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

B) Osmometria de Pressão de Vapor

O peso molecular das ceras parafínicas I e II foi determinado através de um osmômetro de pressão de vapor. Para a calibração do equipamento o padrão utilizado foi benzil (difenil- α,β -dicetona), a temperatura da cela de 50°C e o tempo de gota de 2 minutos. O solvente para as ceras foi tolueno e as medidas foram feitas à mesma temperatura e tempo de gota no qual realizou-se a calibração.

2.3.1.2- *Análise Térmica*

O comportamento térmico das ceras parafínicas I e II e do PE foi acompanhado através de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O equipamento utilizado foi um analisador térmico Du Pont 1090. As amostras foram colocadas em panela de alumínio tampada e as medidas feitas em atmosfera de nitrogênio a uma velocidade de aquecimento de 10°/min.

2.3.2- Preparação dos filmes

A) Características da Calandra

O processo utilizado na mistura dos componentes e obtenção dos filmes finos foi calandragem. Uma calandra especialmente construída para esse fim consiste de 2 cilindros de ferro revestidos com níquel-cromo, evitando assim uma oxidação prematura decorrente da ação do meio ambiente. Os cilindros possuem velocidades de rotação diferentes para provocar cisalhamento, sendo estas fixas em 19 e 23 rpm. A temperatura na superfície dos cilindros pode ser controlada na faixa de 25 a 80°C.

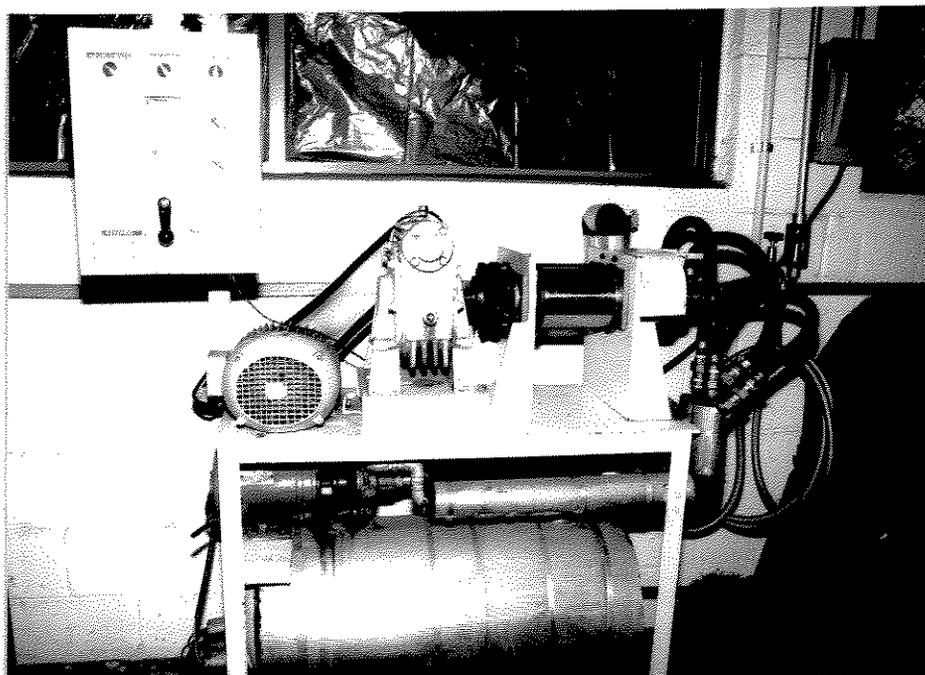


Figura 6: Calandra utilizada na preparação dos filmes

B) Processamento

Obteve-se vários filmes compostos de PIB, PE, cera parafínica I e antioxidante (BHT). As proporções de cada componente presente na mistura foram determinadas por quimiometria, sendo apenas a fração de BHT mantida constante em todos os filmes, fração esta igual a 1%. A tabela I mostra as formulações dos filmes preparados em duplicata.

Tabela I. Formulações dos filmes preparados em duplicata.

Filme	PIB(%)	PE(%)	cera(%)
1	65,0	15,0	20,0
2	60,0	15,0	25,0
3	50,0	25,0	25,0
4	50,0	35,0	15,0
5	55,0	35,0	10,0
6	57,5	25,0	17,5
7'	65,0	20,0	15,0

Para o processamento dos materiais poliméricos ensaios prévios mostraram que, para uma melhor homogeneidade do produto final, os componentes devem ser misturados na calandra obedecendo as seguintes etapas: a) calandragem inicial do PIB a 55°C, b) adição do PE ao PIB também a 55°C e c) resfriamento dos cilindros da calandra a 40°C e incorporação da mistura ceraI/BHT à mistura PIB/PE.

Depois da homogeneização dos componentes do

filme, os cilindros foram mantidos à temperatura ambiente e, controlando-se sua abertura o produto final foi obtido com uma espessura média de 0,15 mm. Finalmente, o produto acabado foi embalado em papel siliconizado.

2.3.3- Análise dos filmes obtidos

2.3.3.1- *Intumescimento*

As quantidades de líquidos sorvidas nos filmes foram medidas gravimetricamente. As amostras foram colocadas em contato com o vapor dos solventes dioxano, metanol e anidrido acético, sendo estes previamente destilados.

Uma alíquota de 50 ml de solvente foi transferida para erlenmeyers de 125 ml. Os frascos foram tampados com uma rolha de borracha e colocados em um banho termostático a $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Após saturação da atmosfera (24 horas) colocou-se amostras dos filmes, de massa conhecida, em contato com o vapor dos solventes. As amostras foram pesadas periodicamente até peso constante. As medidas foram feitas em triplicatas.

2.3.3.2- Ensaaios Mecânicos

A elongação dos filmes foi medida segundo a norma ASTM⁽⁴⁸⁾, usando-se uma máquina universal de ensaios interfaciada a um microcomputador do tipo IBM PC-XT.

Utilizou-se uma célula de carga de 20N, velocidade de tração de 500mm/min, separação das garras de 50 mm e temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

As dimensões dos corpos de prova foram de 80 mm de comprimento, 12 mm de largura e espessura média igual a 0,15 mm. Para cada filme foram feitas cinco medidas.

3- RESULTADOS

A fim de atingirmos os objetivos propostos neste trabalho, foi necessário escolher matérias primas disponíveis no mercado. Dentre os produtos comercializados no Brasil encontramos PE e ceras parafínicas, enquanto PIB foi importado da Alemanha.

Os filmes foram preparados por calandragem e caracterizados quanto a alongação e intumescimento nos solventes dioxano, metanol e anidrido acético, para comparar suas propriedades com as do filme importado e a título geral de caracterização.

3.1- Caracterização dos componentes do filme

Uma vez que as matérias primas usadas na preparação dos filmes não são idênticas às usadas na fabricação do Parafilm, uma caracterização destes componentes torna-se necessária para conhecer suas propriedades.

3.1.1- Determinação do Peso Molecular

A) Viscosimetria

A massa molar do PIB e do PE foi determinada através de medidas viscosimétricas utilizando-se a equação de Mark-Houwink (eq. 10).

A viscosidade intrínseca foi obtida pela extrapolação, a concentração zero, das linhas retas resultantes dos gráficos de viscosidade reduzida (η_{sp}/C) e/ou viscosidade inerente ($\ln\eta_r/C$) em função da concentração⁽⁴⁹⁾.

A Tabela II mostra os valores obtidos das medidas de viscosidade do PIB.

Tabela II: Dados relativos às medidas viscosimétricas do PIB em ciclohexano a 30°C

C(g/100ml)	* tempo (seg)	η_r	η_{sp}	$\ln\eta_r/C$
0,0248	515	1,16	6,55	6,07
0,0208	502	1,13	6,40	6,01
0,0416	562	1,27	6,46	5,72
0,0396	555	1,25	6,38	5,69
0,0484	585	1,32	6,62	5,74
0,0528	601	1,36	6,75	5,78
0,0612	627	1,42	6,79	5,68
0,0588	626	1,41	7,03	5,88
0,0820	701	1,58	7,10	5,60
0,0836	711	1,61	7,24	5,66

* Valores médios de duas medidas
 $t_0 = 443$ seg.

Na literatura⁽⁵⁰⁾ temos os valores de $K=26,5$

10^{-3} (ml/g) e $a = 0,69$, na faixa de massa molar entre 500 e $1.260.000 \text{ gmol}^{-1}$. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi encontrada graficamente, a partir da Figura 7, onde $[\eta] = 6,07 \pm 0,18$ (100ml/g).

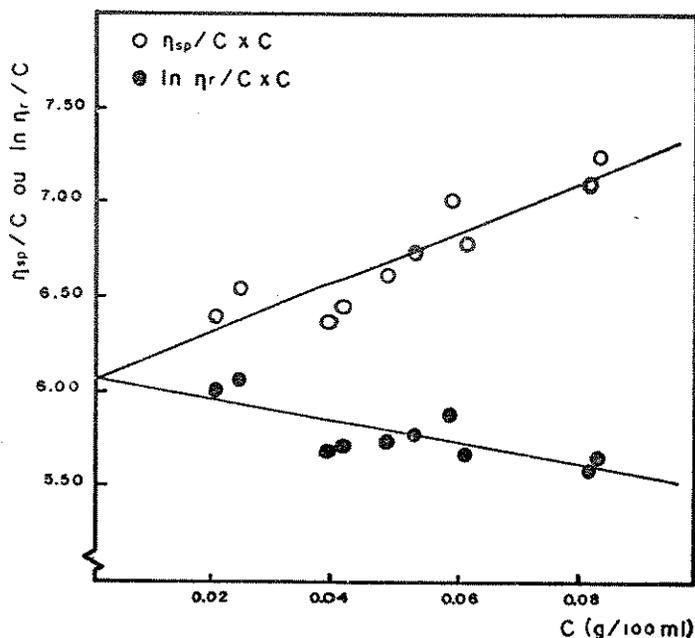


Figura 7: Curvas de viscosidade reduzida e viscosidade inerente versus concentração para PIB em ciclohexano a 30°C .

Aplicando a equação 10 aos dados acima, temos que \bar{M}_v para PIB é igual a $2,08 \pm 0,09 \times 10^6$ g/mol.

Para o PE $K = 135 \times 10^{-3}$ ml/g e $a = 0,63$ para uma faixa de massa molar de 2.600 a 76.000 g/mol. Os valores obtidos estão representados na Figura 8, onde $[\eta]$ é igual a $0,23 \pm 0,04$ (100ml/g).

Substituindo os valores na equação 10, temos que \bar{M}_v para o PE é igual a $3,48 \pm 0,96 \times 10^3$ g/mol.

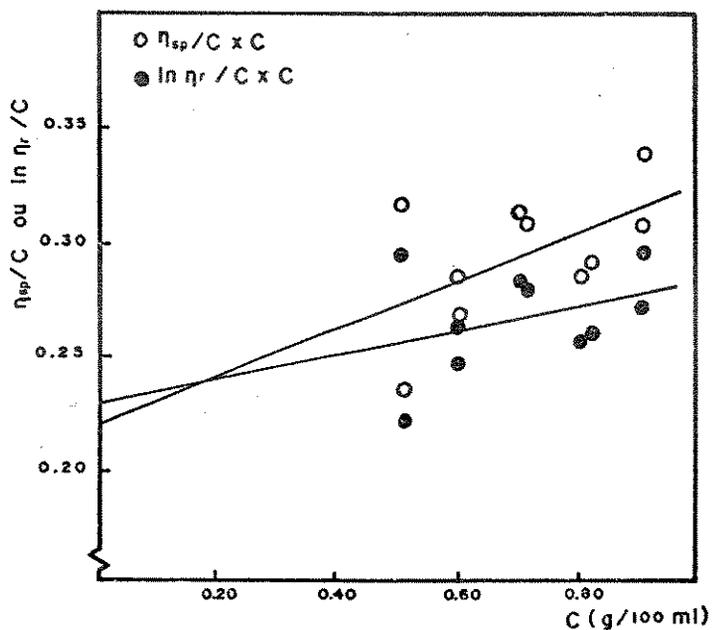


Figura 8: Curvas de viscosidade reduzida e viscosidade inerente versus concentração para PE em p-xileno a 75°C.

B) Osmometria de Pressão de Vapor

Medidas de osmometria de pressão de vapor permitem o cálculo da massa molar média numérica (\bar{M}_n) através da seguinte equação:

$$\bar{M}_n = \frac{K_{cal}}{K_{am}} \quad (31)$$

onde K_{cal} e K_{am} são obtidos dos gráficos $\Delta T/C \times C$ para o padrão e amostra respectivamente, pela intersecção das retas com o eixo da ordenada⁽⁴⁹⁾.

A calibração do equipamento com benzil (difenil- α,β -dicetona) resulta em K_{cal} igual a 2.493. Para a cera I o $K_{amostra}$ é 5,73, e os resultados estão representados graficamente na Figura 9.

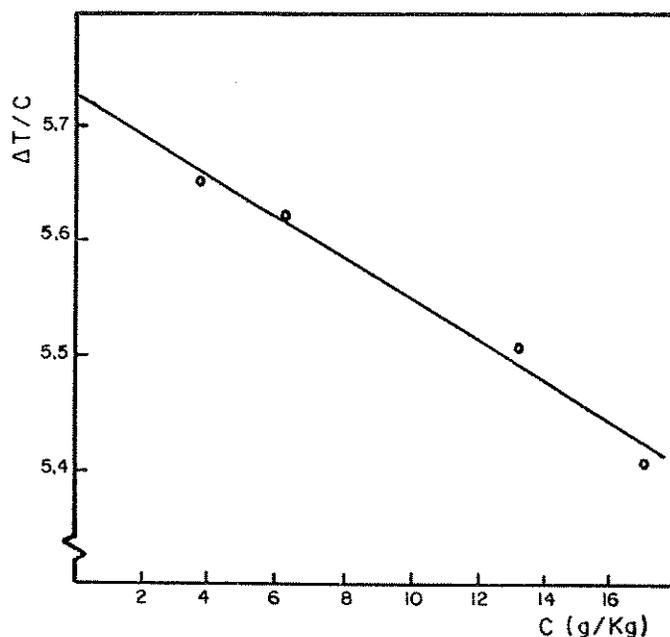


Figura 9: Curva de $\Delta T/C$ em função da concentração para a cera I.

Substituindo os valores de K_{cal} e K_{am} obtidos na equação 31, temos que \bar{M}_n para a cera I é igual a 435 g/mol.

Para a cera II o K_{am} é 3,32 e, aplicando-se a equação 31 temos que \bar{M}_n é igual a 751 g/mol. A Figura 10 mostra os valores obtidos experimentalmente.

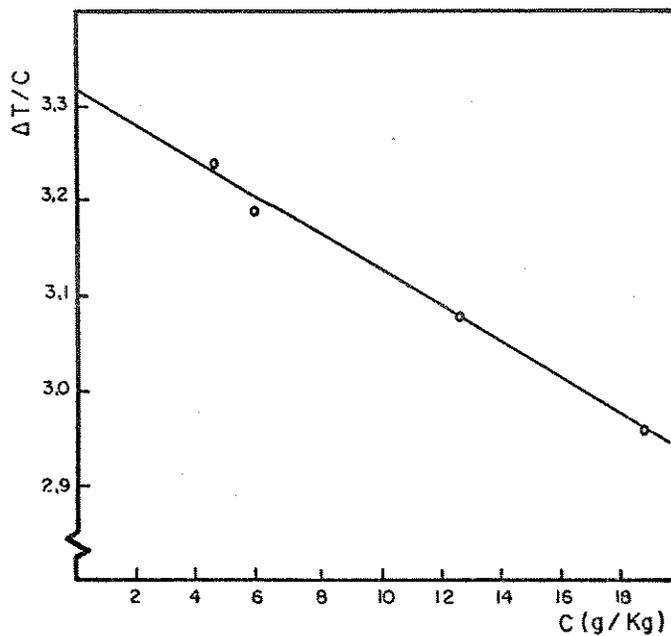


Figura 10: Curva de $\Delta T/C$ em função da concentração para a cera II.

3.1.2- Análise Térmica

O estudo do comportamento térmico de polímeros pode ser acompanhado por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A análise dos termogramas de DSC revelam as transformações de fase ocorridas no material, tais como transição vítrea, fusão e cristalização⁽⁵⁴⁾.

O termograma de DSC da cera I apresenta um pico em 64°C e uma banda pouco intensa em 49°C (Figura 11). Para a cera II observa-se uma banda larga em 62°C e uma segunda banda de menor intensidade em 81°C (Figura 12).

A curva de DSC do PE comercial apresenta um pico em 105°C e uma banda de baixa intensidade na região de 83°C (Figura 13).

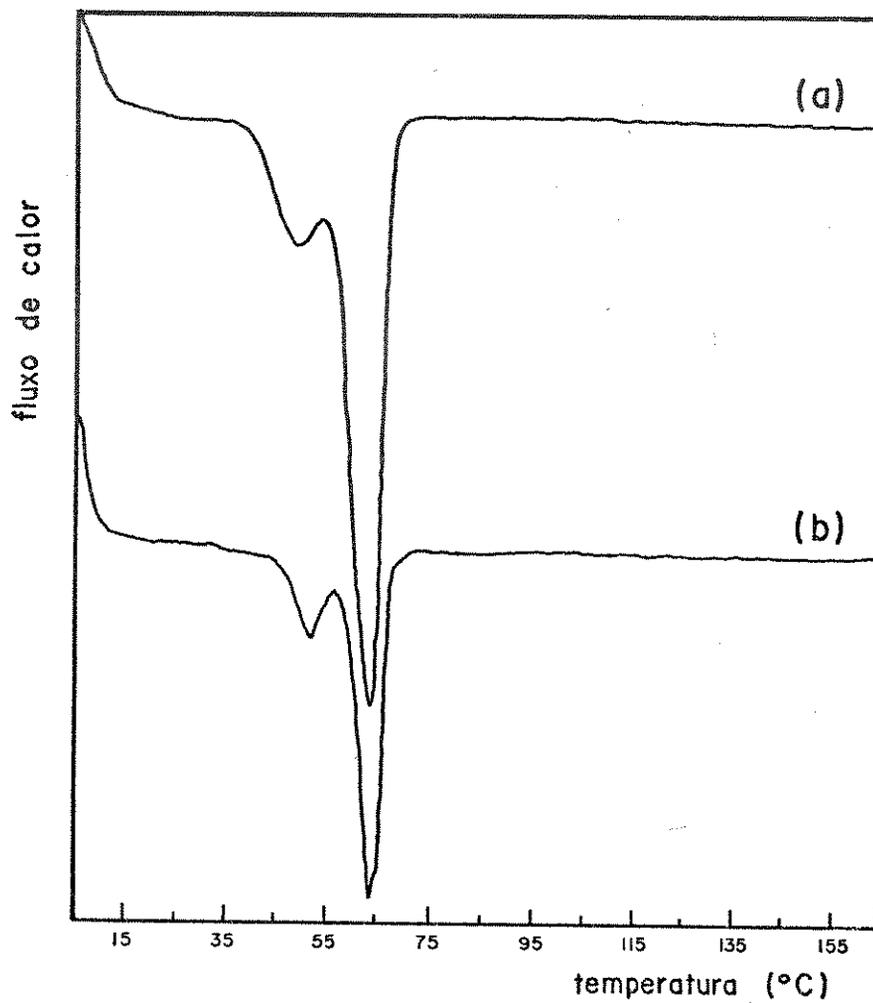


Figura 11: Termograma de DSC da (a) cera I comercial (b) cera parafínica extraída do Parafilm.

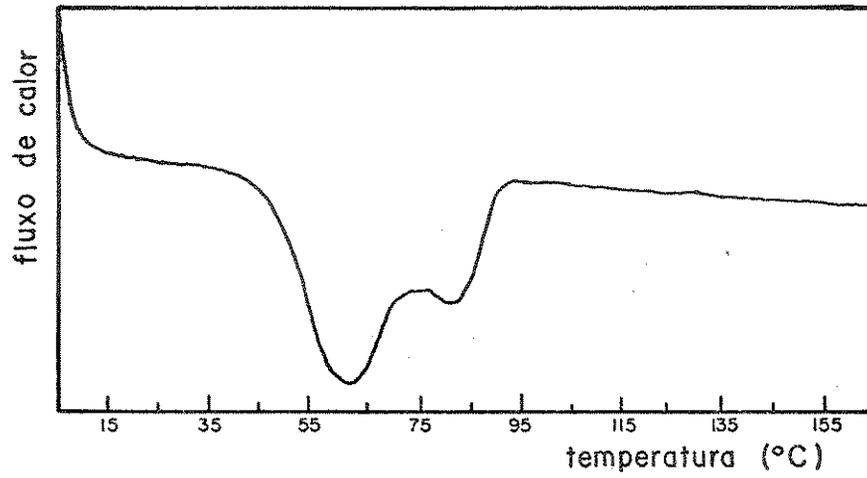


Figura 12: Termograma de DSC da cera II comercial

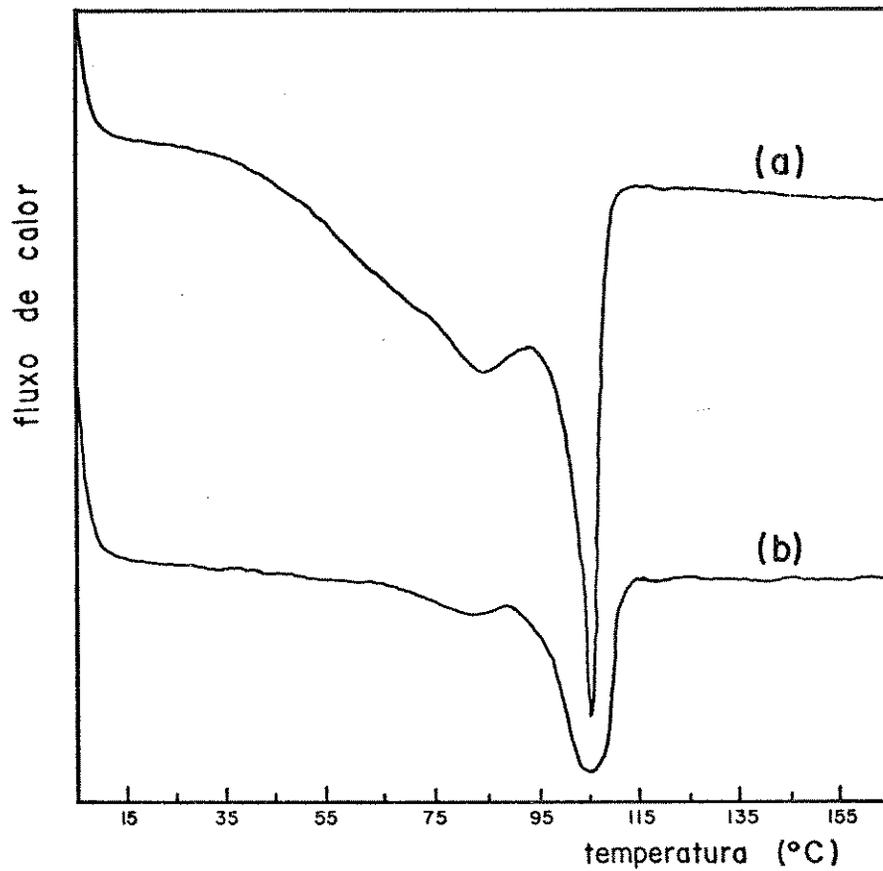


Figura 13: Termograma de DSC do (a) PE comercial e (b) PE extraído do Parafilm

3.2- Análise dos filmes preparados

3.2.1- Intumescimento

Medidas de intumescimento permitem avaliar a estabilidade dos filmes poliméricos frente a determinados solventes e possibilitam estudos comparativos com o Parafilm.

O coeficiente de intumescimento dos filmes foi calculado através da equação⁽⁵²⁾:

$$Q = \frac{M - M_0}{M_0} - \frac{1}{d} \quad (32)$$

onde Q= coeficiente de intumescimento

M₀= massa inicial do filme

M= massa do filme após sorção

d= densidade do líquido

A Tabela III apresenta os resultados de intumescimento dos filmes em dioxano, metanol e anidrido acético. As medidas experimentais foram feitas em triplicatas.

Tabela III: Coeficientes de intumescimento dos filmes em dioxano, metanol e anidrido acético. Q é dado em $m^3 Kg^{-1}$.

F	DIOXANO		METANOL		AN. ACÉTICO	
	*Q _a	*Q _b	Q _a	Q _b	Q _a	Q _b
1	176,0±3,3	177,1±1,2	35,6±0,6	26,7±5,7	28,2±0,8	28,8±0,4
2	172,4±11,6	182,3±2,1	44,6±0,6	32,0±1,5	27,1±2,3	28,6±1,0
3	161,3±1,8	152,7±7,0	25,9±0,9	36,9±1,1	38,1±0,8	25,0±2,1
4	138,5±5,4	134,0±3,3	24,8±2,2	34,9±2,2	17,6±0,3	27,3±1,3
5	164,6±1,3	165,4±1,1	50,8±1,7	38,4±0,0	36,3±2,0	34,2±0,6
6	164,8±4,8	164,6±5,5	32,1±0,4	39,9±1,1	28,6±0,8	30,1±0,1
7	176,6±0,1	184,2±4,0	30,7±1,3	40,5±0,1	32,3±3,2	31,3±2,9

Os valores representam a média de 3 medidas

* Q_a e Q_b correspondem às duplicatas dos filmes preparados para cada formulação

3.2.2- Ensaio Mecânicos

Os ensaios mecânicos permitem a obtenção de curvas de tensão-deformação e resultados de alongação à ruptura que são utilizados para classificar as formulações usadas, uma vez que estas apresentam comportamentos diferentes quando submetidos a tensão⁽⁵³⁾. Os resultados obtidos podem ser comparados com os apresentados para o Parafilm.

A porcentagem de alongação (E) é obtida pela equação⁽⁵⁴⁾:

$$E = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (33)$$

onde $\Delta L = L_f - L_0$

e L_f = comprimento à ruptura

L_0 = comprimento inicial do corpo de prova

Os valores de ΔL foram obtidos das curvas tensão-deformação registradas no microcomputador. Um exemplo desta curva é mostrado na Figura 14a.

A Tabela IV mostra os valores médios de porcentagem de alongação obtidos para 5 determinações.

Tabela IV: Dados relativos à porcentagem de alongação.

Valores médios de 5 determinações

FILME	* $E_a \pm S_a$ **	$E_b \pm S_b$
1	214,4 ± 18.1	231,5 ± 17.9
2	129,7 ± 14.9	235,8 ± 17.1
3	113,8 ± 21.7	137,4 ± 9.2
4	110,6 ± 5.6	90,9 ± 11.5
5	226,8 ± 23.2	188,6 ± 27.7
6	302,7 ± 27.6	264,8 ± 33.7
7'	408,0 ± 32.5	393,5 ± 29.6

* E_a e E_b correspondem às duplicatas dos filmes preparados para cada formulação.

** S_a e S_b = estimativas do desvio padrão.

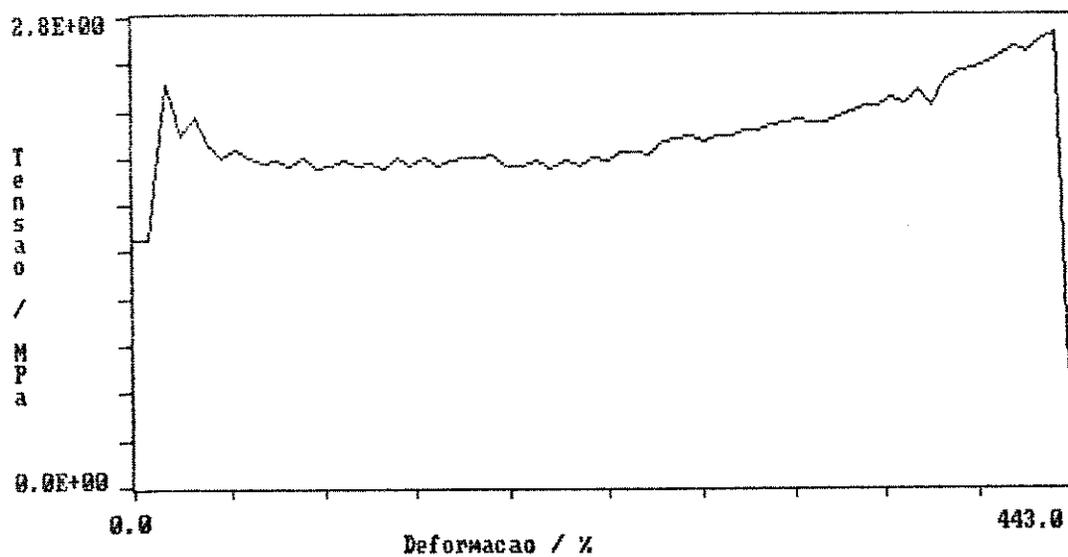
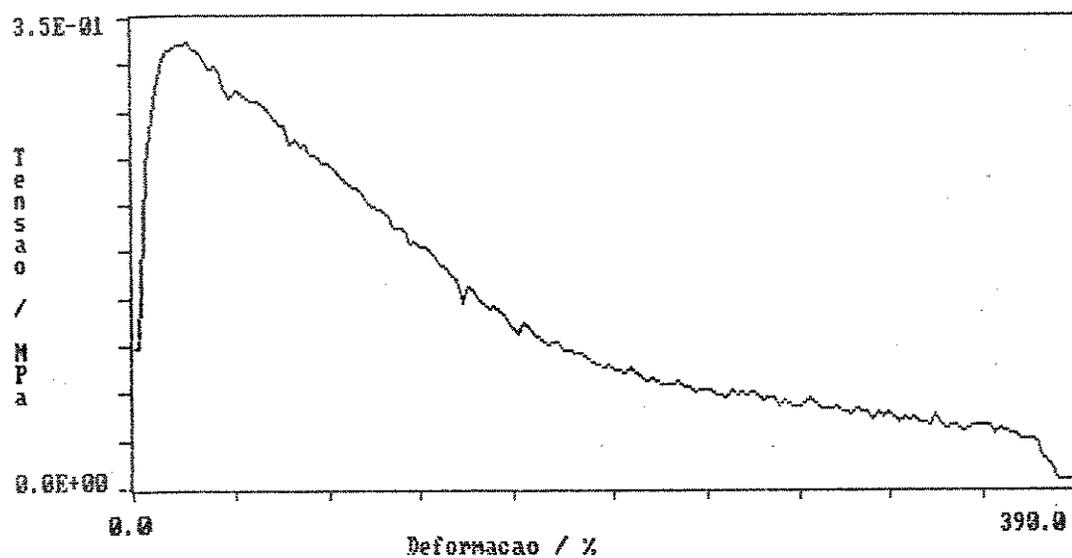


Figura 14: Comportamento tensão-deformação do (a) filme calandrado no laboratório com 65% de PIB, 20% de PE e 15% de cera e (b) Parafilm

3.3- Quimiometria

O planejamento experimental simplex-lattice foi utilizado para selecionar quais das formulações testadas resultam em valores máximos de alongação e em valores mínimos de intumescimento.

Para preparar os filmes poliméricos constituídos de PIB, PE e cera I, impôs-se limites superiores e inferiores às proporções dos componentes. Esses limites são citados abaixo:

$$0,50 \leq X_{PIB} \leq 0,65 \quad (34a)$$

$$0,15 \leq X_{PE} \leq 0,35 \quad (34b)$$

$$0,10 \leq X_{cera} \leq 0,25 \quad (34c)$$

A região do planejamento experimental, resultante das restrições impostas às proporções dos componentes, é apresentada graficamente na Figura 15 (a) em termos dos componentes originais e (b) dos pseudo-componentes, X'_{PIB} , X'_{PE} e X'_{cera} .

No planejamento experimental as formulações dos filmes a serem testados foram definidas através de combinações das proporções obedecendo as restrições anteriores, desde que $\sum_{i=1}^3 X_i = 1$. Dois grupos extremos de formulações foram considerados. Um grupo é representado pelos pontos de 1 a 7 no polígono mostrado na Figura 15, enquanto o outro é formado pelo ponto 6 mais as formulações representadas por pontos no meio de cada aresta. Uma estimativa dos erros propagados nos coeficientes de regressão (b_i e b_{ij})

mostra que o primeiro grupo resultaria em erros nos parâmetros b_i^* e b_{ij}^* de 7 a 50% menores que os resultantes do sistema meia-aresta. Portanto, os pontos de 1 a 7 foram as formulações consideradas para estudar as propriedades dos filmes.

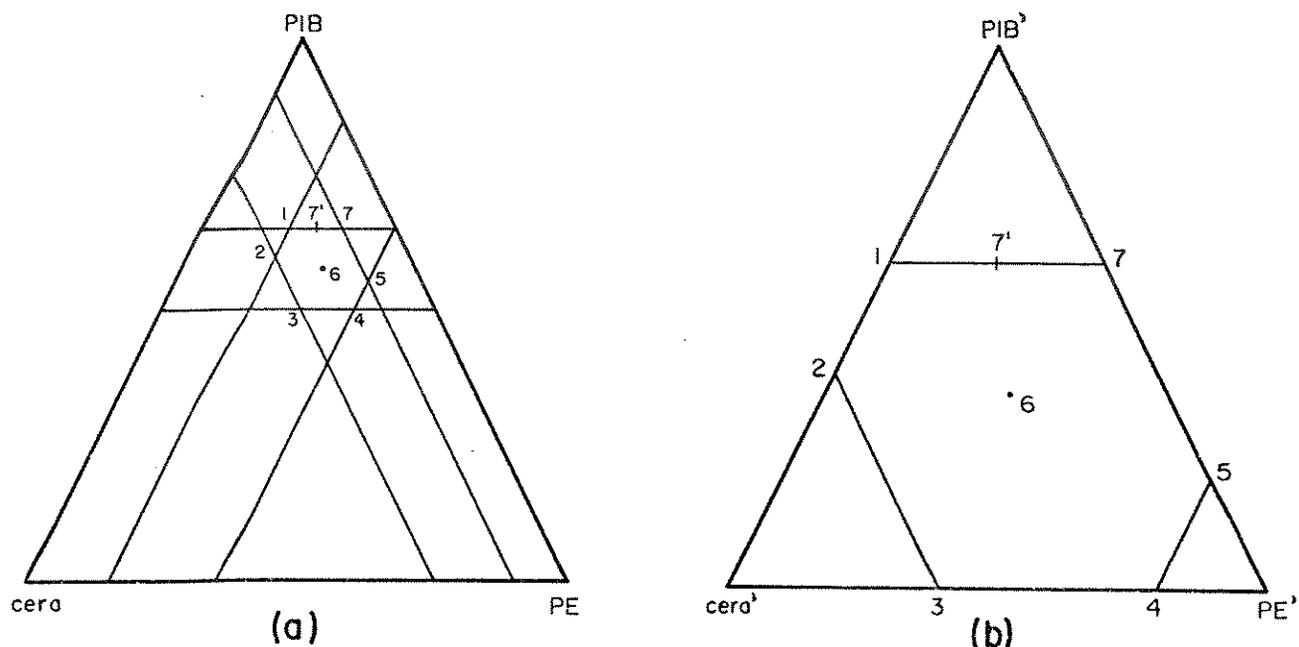


Figura 10: Planejamento experimental em termos (a) das composições originais e (b) dos pseudo-componentes.

Na prática, não foi possível obter um filme polimérico com a formulação 7. Para substituí-la, escolheu-se entre os pontos do sistema meia-aresta aquele que apresentasse o menor erro na avaliação dos parâmetros do modelo, sendo este ponto correspondente ao ponto 7'. A tabela V mostra as formulações dos filmes preparados em função das composições originais e dos

pseudo-componentes.

Tabela V: Formulações dos filmes em termos das composições originais e dos pseudo-componentes.

FILME	composição original			* pseudo-componentes		
	X_{PIB}	X_{PE}	X_{cera}	X'_{PIB}	X'_{PE}	X'_{cera}
1	0,650	0,150	0,200	0,600	0,000	0,400
2	0,600	0,150	0,250	0,400	0,000	0,600
3	0,500	0,250	0,250	0,000	0,400	0,600
4	0,500	0,350	0,150	0,000	0,800	0,200
5	0,550	0,350	0,100	0,200	0,800	0,000
6	0,575	0,250	0,175	0,300	0,400	0,300
7'	0,650	0,200	0,150	0,600	0,200	0,200

*As proporções em termos dos pseudo-componentes foram obtidas a partir da equação 30.

Os filmes definidos pelo planejamento experimental foram caracterizados quanto a elongação e intumescimento em dioxano, metanol e anidrido acético. As superfícies de resposta para estas propriedades são apresentadas nas Figuras 16 e 17 para elongação e intumescimento em dioxano, respectivamente.

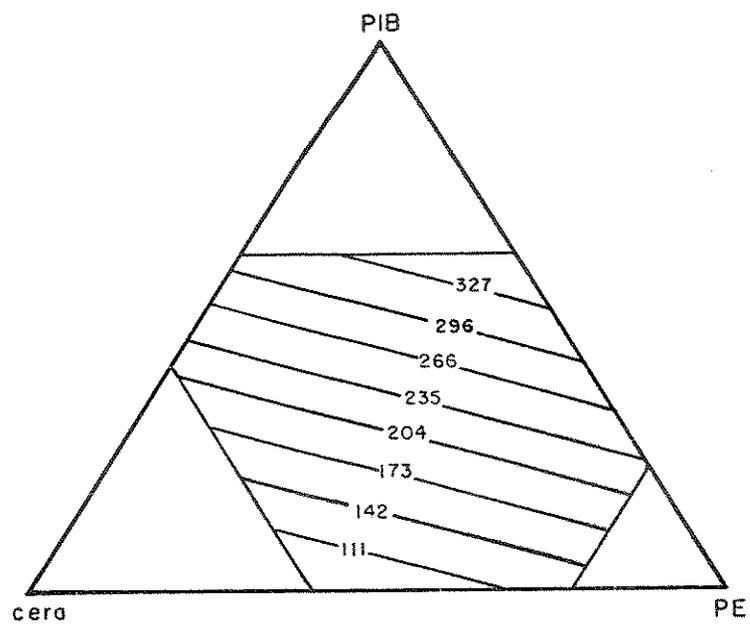


Figura 16: Superfície de resposta para elongação à ruptura

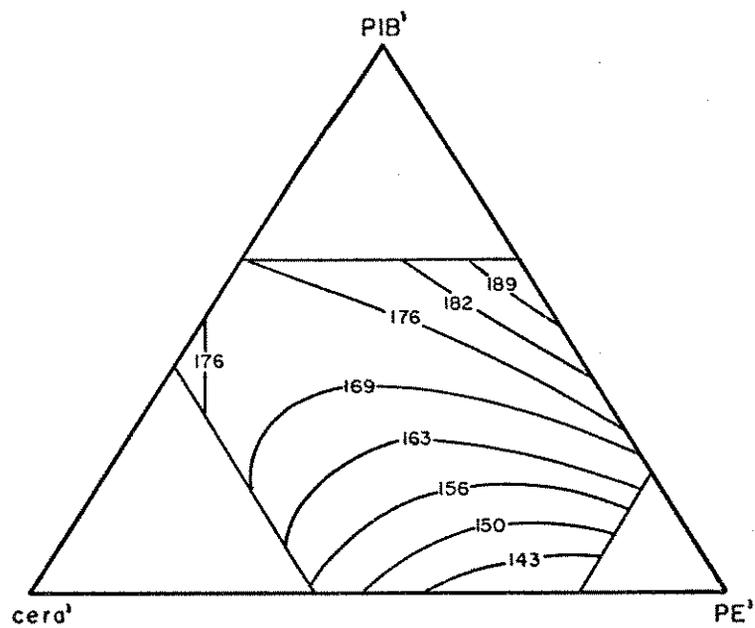


Figura 17: Superfície de resposta para intumescimento em dioxano

Para o intumescimento em metanol e anidrido acético, uma análise dos modelos linear e quadrático e os respectivos valores de teste-F e teste-t mostraram que as regressões não são significativas (ver apêndice A). Dessa forma, nenhum dos dois modelos (linear ou quadrático) pode explicar o efeito da composição dos filmes sobre estas propriedades.

Para representar adequadamente as superfícies de resposta utilizou-se as equações polinomiais definidas nas equações 19 e 20 para modelos lineares e quadráticos, respectivamente. A adequação dos modelos foi analisada através de testes estatísticos: teste-T e teste-F⁽⁵⁵⁾ (ver apêndice A). As equações polinomiais, em termos dos pseudo-componentes, para cada superfície de resposta são mostradas abaixo, sendo que os números entre parênteses embaixo das equações são estimativas do erro padrão⁽⁴⁵⁾.

Elongação

$$y = 493X'_{PIB} + 156X'_{PE} + 30X'_{cera} \quad (35)$$

$(\pm 50) \quad (\pm 32) \quad (\pm 52)$

Intumescimento em dioxano

$$y = 202X'_{PIB} + 140X'_{PE} + 213X'_{cera} + 75X'_{PIBX'_{PE}} - 129X'_{PIBX'_{cera}} - 114X'_{PEX'_{cera}} \quad (36)$$

$(\pm 16) \quad (\pm 5) \quad (\pm 14) \quad (\pm 33) \quad (\pm 55)$
 (± 35)

As equações anteriores mostram que um modelo linear aproxima a superfície de resposta para elongação (eq. 35), enquanto que para intumescimento em dioxano é necessário um modelo quadrático (eq. 36) para estimar os resultados experimentais.

Ainda com respeito à eq. 36 pode-se observar que os componentes PIB/cera e PE/cera tem efeitos antagônicos, enquanto os componentes PIB/PE mostram um efeito sinérgico.

4- DISCUSSÃO

4.1- Comparação entre os produtos comerciais e os componentes extraídos do Parafilm

Para determinar a massa molar do PIB e do PE o método utilizado foi viscosimetria, tanto neste trabalho quanto no anterior, dedicado à caracterização do Parafilm⁽⁴⁾. Para o PIB a \bar{M}_v obtida foi de $2,14 \times 10^6$ g/mol, enquanto para o PIB presente no Parafilm esta é igual a $1,41 \times 10^6$ g/mol. Sabe-se que as propriedades de um polímero, para uma mesma estrutura molecular, variam progressivamente com o peso molecular. Entretanto, essa variação torna-se pouco expressiva quando esses pesos atingem a ordem de grandeza 10^5 e, portanto, a diferença de \bar{M}_v observada entre os PIB não deve alterar significativamente as propriedades do produto final⁽⁵⁾.

A \bar{M}_v obtida para o PE comercial foi de $3,35 \times 10^3$ g/mol, enquanto este mesmo produto no Parafilm apresenta $\bar{M}_v = 14,7 \times 10^3$ g/mol. Apesar da diferença de massa molar observada entre esses componentes, os dois são classificados como ceras de hidrocarbonetos de alto peso molecular⁽³³⁾. Desse modo, possuem propriedades bastante semelhantes, o que pode ser confirmado através da análise térmica desses dois componentes. Entretanto, esta diferença pode afetar as propriedades do filme final.

O termograma de DSC do PE (Figura 13a)

apresenta uma endoterma de fusão a 105°C , coincidente com o valor indicado na literatura⁽³⁵⁾ para ceras de polietileno e, ainda, uma banda pouco intensa na região de 83°C atribuída a uma transição cristalino-cristalino. Apesar de a maioria das ceras de PE serem caracterizadas por uma endoterma simples de fusão, contrariamente às duas endotermas apresentadas pelas ceras parafínicas, a literatura⁽⁵⁷⁾ mostra algumas exceções a esta tendência. Um comportamento idêntico é apresentado pelo PE extraído do Parafilm (Figura 13b).

A técnica utilizada para determinar a massa molar média das ceras foi osmometria de pressão de vapor. Os valores obtidos para as ceras I e II foram 443 e 755 g/mol, respectivamente. Analisando a massa molar média apresentada pela literatura⁽³²⁾ para ceras parafínicas (280 - 560 g/mol) e para ceras microcristalinas (450 - 800 g/mol) podemos caracterizar a cera I como sendo uma cera parafínica, enquanto que a cera II é um material microcristalino. Os materiais cerosos presentes no Parafilm são classificados como parafinas e possuem \bar{M}_n igual a 390 e 430 g/mol. Estas ceras também foram analisadas através de DSC.

A análise térmica da cera I (Figura 11a) resulta em um termograma de DSC com dois picos, sendo estes referentes a uma transição sólido-sólido em 49°C e a uma transição sólido-líquido em 64°C . Uma análise dos termogramas apresentados na literatura⁽³⁵⁾ para ceras parafínicas e microcristalinas, permite classificar a cera I como uma parafina, confirmando os

dados de massa molar (\bar{M}_n) obtidos para esse material. O termograma de DSC da cera parafínica menos cristalina extraída do Parafilm (Figura 11b), com pico em 43 e 59°C mostra-se bastante semelhante ao obtido para a cera I, sendo as diferenças nas temperaturas de transição térmica atribuídas, provavelmente, ao grau de cristalinidade dos dois materiais.

A curva de DSC da cera II (Figura 12a) apresenta um pico mais largo em 62°C e uma banda pouco intensa em 81°C atribuídos a transições sólido-líquido ($T_{fusão}$) indicando, assim, a presença de diferentes formas e/ou tamanhos de cristais no material. Este termograma coincide com a curva apresentada na literatura⁽³⁶⁾ para misturas de cera parafínica e microcristalina, uma vez que para uma cera puramente microcristalina observa-se um único pico mais largo. Como o Parafilm não contém cera microcristalina, a cera II não foi utilizada na preparação dos filmes.

Em vista do exposto, fica claro que os componentes obtidos comercialmente (PIB, PE e cera I) possuem propriedades bastante semelhantes aos respectivos produtos extraídos do Parafilm e, portanto, podem possibilitar a fabricação de um material similar a este. Entretanto, não se deve esperar que a proporção dos componentes seja a mesma, uma vez que o Parafilm contém 35% de PIB, 15% de PE, 26% de cera parafínica mais cristalina e 24% de cera parafínica menos cristalina⁽⁴⁾.

4.2- Quimiometria

As propriedades de alongação a ruptura e intumescimento em dioxano, metanol e anidrido acético dos filmes preparados com diferentes proporções de PIB, PE e cera I foram estudadas através de métodos quimiométricos apropriados para análise de misturas. Os modelos polinomiais permitiram estudar o efeito dos componentes individuais e/ou misturas sobre a propriedade de interesse e, através da superfície de resposta, pode-se selecionar a melhor composição que maximiza a alongação a ruptura e minimiza o intumescimento.

Para estimar a alongação à ruptura um modelo polinomial linear foi adequado, com um valor de teste-F igual a 12,14 e correlação de 0,8296 (ver apêndice A). Analisando a equação 35 temos que:

$$b_{PIB}' > b_{PE}' > b_{cera}' \quad (37)$$

e, portanto, o pseudo-componente PIB puro mostra uma tendência de produzir filmes com maior alongação que o PE puro, seguido de cera I. No entanto, o valor estimado para a cera I não é significativo, como pode ser visto pelo teste-t. Dessa forma, a resposta estimada não depende da proporção de cera I presente no filme.

Análise da superfície de resposta para a propriedade acima (Figura 16) mostra que um aumento no valor de alongação é obtido com um aumento na quantidade de PIB e diminuição na proporção de cera I, mantendo-se a proporção de PE

praticamente constante. Um valor máximo de alongação ($\approx 400\%$) é obtido com 65% de PIB, 20% de PE e 15% de cera I (composição original), ou em uma região próxima a este ponto.

Os resultados obtidos para o intumescimento dos filmes em dioxano são adequadamente representados por um modelo quadrático, com uma correlação de 0,9776 e teste-F igual a 34,67 (ver apêndice A). Através das magnitudes dos parâmetros estimados na equação 36 temos que:

$$b_{\text{cera}'} \approx b_{\text{PIB}'} > b_{\text{PE}'} \quad (38)$$

ou seja, dos 3 ingredientes puros, pseudo-componentes cera e PIB produzem filmes com maior intumescimento em dioxano quando comparado com PE. Portanto, desejando-se um filme com menor intumescimento formado por apenas 1 componente, deve-se utilizar PE. A equação 36 mostra também que:

$$b_{\text{PIB}',\text{PE}'} < 0 \quad (39a)$$

$$b_{\text{PIB}',\text{cera}'} < 0 \quad \text{e} \quad b_{\text{PE}',\text{cera}'} < 0 \quad (39b,c)$$

Assim, pseudo-componentes PIB e cera e pseudo-componentes PE e cera possuem efeitos binários antagonísticos, a blenda binária com cera produz filmes com menores valores de intumescimento em dioxano do que seria esperado pela simples média dos valores de intumescimento para os pseudo-componentes puros. Pseudo-componentes PIB e PE possuem efeitos sinérgicos, ou seja, produzem filmes cuja média de intumescimento é maior que a média dos componentes puros.

O efeito total dos 3 pseudo-componentes pode

ser observado através da superfície de resposta obtida para esta propriedade (Figura 17). Uma diminuição no valor de intumescimento é obtido diminuindo-se a quantidade de PIB, aumentando-se a proporção de PE e mantendo-se a proporção de cera I praticamente constante. Dessa forma, um valor mínimo de intumescimento em dioxano pode ser obtido com 50% de PIB, 35% de PE e 15% de cera I (composição original).

Para o intumescimento em metanol e anidrido acético a análise dos modelos lineares e quadráticos e os respectivos valores de teste-F e teste-t pode ser explicada considerando-se que um valor de teste-F não significativo implica em:

$$b_{PIB}' = b_{PE}' = b_{cera}' \quad (40)$$

Da mesma forma, segundo o teste-t, se $\Delta b_i(s)$ são altos, também pode-se dizer que $b_i(s)$ são iguais. Assim, considerando-se o modelo linear e substituindo-se a equação (40) na equação 19, temos que:

$$y = b(X_1 + X_2 + X_3) \quad (41)$$

Uma vez que $X_1 + X_2 + X_3 = 1$, y torna-se igual a uma constante, independente das proporções dos pseudo-componentes presentes na mistura, ou seja, o intumescimento em metanol e anidrido acético não depende da composição do filme.

No entanto, quando se observa as respostas experimentais obtidas para 2 filmes de mesma composição, nota-se um erro significativo (Tabela II). Assim, os erros nas medidas são

suficientemente grandes para mascarar o efeito da composição do filme sobre o intumescimento em metanol e anidrido acético, uma vez que a dependência da composição foi provada existir no intumescimento com dioxano.

4.3- Propriedades dos filmes obtidos

O comportamento de filmes poliméricos frente a determinados solventes é de grande importância quando se considera materiais utilizados para vedação e proteção, uma vez que um alto grau de intumescimento provoca uma diminuição na resistência mecânica⁽⁵⁸⁾.

O grau de intumescimento dos filmes preparados por calandragem foi avaliado frente a dioxano, metanol e anidrido acético, sendo que as quantidades de líquidos sorvidas foram medidas gravimetricamente. Estes solventes foram escolhidos por seus parâmetros de solubilidade (δ) em relação aos respectivos δ de PIB e PE, uma vez que δ para o filme não é conhecido.

Segundo a teoria de Hildebrand a melhor solubilidade é obtida quando os parâmetros de solubilidade do líquido e do polímero são iguais. Os parâmetros de solubilidade do PIB e do PE são 15,7 e 16,6 MPa^{1/2}(59), respectivamente. Medidas experimentais mostraram que a maior interação entre filme e

solvente foi obtida com 1,4-dioxano, cujo $\delta=20,5 \text{ MPa}^{1/2(60)}$, assemelha-se mais com os componentes do filme, em comparação com metanol ($\delta=29,6 \text{ MPa}^{1/2}$) e anidrido acético com δ igual a $21,1 \text{ MPa}^{1/2(61)}$ (ver Tabela III). Solventes com parâmetro de solubilidade mais baixos, como tetracloreto de carbono ($\delta=17,6 \text{ MPa}^{1/2(60)}$), também foram testados, observando-se completa dissolução do filme. Assim, o intumescimento em líquidos com δ muito próximos aos apresentados pelo PIB e PE não pôde ser avaliado, devido a forte interação líquido-polímero.

O grau de cristalinidade afeta a quantidade de líquidos que são sorvidos em materiais poliméricos. Em polímeros cristalinos as forças do retículo bem como as forças de interação polímero-polímero devem sobrepor-se aos efeitos de solubilização e, portanto, o intumescimento para filmes mais cristalinos é menor que para filmes menos cristalinos⁽⁶¹⁾. Dessa forma, pode-se relacionar o grau de intumescimento com a proporção dos componentes presentes no filme. O material amorfo presente no filme é PIB, enquanto PE é cristalino. Assim, quanto menor a quantidade de PIB, mais cristalino será o filme e, então, menor será o intumescimento.

Os resultados obtidos experimentalmente e a análise quimiométrica mostraram que o filme preparado com 50% de PIB, 35% de PE e 15% de cera I apresentou menor intumescimento. Este filme é constituído pelo limite inferior imposto ao PIB e pelo limite superior imposto ao PE no planejamento experimental. O

intumescimento deste filme em contato com os vapores dos líquidos dioxano, metanol e anidrido acético é de $135,3 \pm 4,8$, $29,9 \pm 6,0$ e $23,4 \pm 5,4 \text{ m}^3/\text{Kg}$, respectivamente.

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos estão intimamente relacionadas com a cristalinidade. Um aumento na cristalinidade provoca um aumento no módulo e na tensão de escoamento, mas diminui a elongação de escoamento e a elongação a ruptura. Assim, quanto maior a quantidade de material amorfo (PIB) presente no filme, menor a sua cristalinidade e maior a elongação da blenda⁽⁶²⁾. Desta forma, é de se esperar que o filme que contiver o PIB em maior proporção (material amorfo), deverá apresentar a maior elongação a ruptura.

Os ensaios mecânicos realizados com os filmes calandrados e os estudos quimiométricos para estas medidas mostraram que o filme com melhor elongação a ruptura ($\approx 400\%$) é constituído de 65% de PIB, 20% de PE e 15% de cera.

4.4- Comparação dos filmes obtidos e o Parafilm

Dos filmes preparados em laboratório, apenas os dois citados anteriormente (50% de PIB, 35% de PE, 15% de cera I e 65% de PIB, 20% de PE, 15% de cera I) possuem propriedades semelhantes às do Parafilm (Tabela VI).

Tabela VI: Propriedades apresentadas pelos filmes preparados em laboratório e Parafilm

FILME	Q (m ³ /Kg)			E (%)
	Dioxano	Metanol	A. Acético	
50% PIB 35% PE 15% cera	135,3±4,8	29,9±6,0	23,4±5,4	98,3±13,7
65% PIB 20% PE 15% cera	180,4±5,0	35,6±5,8	31,9±2,8	400,0±29,4
PARAFILM	120,7±4,7	12,6±3,1	13,8±2,5	436,7±41,3

Como se pode observar estes dois filmes apresentam ou um baixo intumescimento ou uma boa elongação à ruptura, que são as propriedades desejáveis para a obtenção de um material comparável ao Parafilm. Portanto, é necessário avaliar estes resultados criteriosamente.

Quanto ao intumescimento e considerando-se os desvios das medidas experimentais, o filme com 50% de PIB, 35% de PE e 15% de cera I é bastante semelhante ao material importado. Os desvios experimentais observados podem ser atribuídos, principalmente, à não homogeneidade dos filmes calandrados.

A menor homogeneidade do filme calandrado em comparação com o Parafilm pode ser observada através das micrografias ópticas apresentadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente. Estas micrografias foram obtidas em um microscópio óptico com fluorescência com lâmpada de halogênio e contraste de fase. O Parafilm (Figura 19) mostra uma boa dispersão

dos componentes, observando-se inclusive alguma orientação característica de materiais calandrados. Para o filme obtido no laboratório (Figura 18), esta dispersão é bem menos eficiente, provocando a formação de domínios com maior e menor quantidade de um dos componentes.

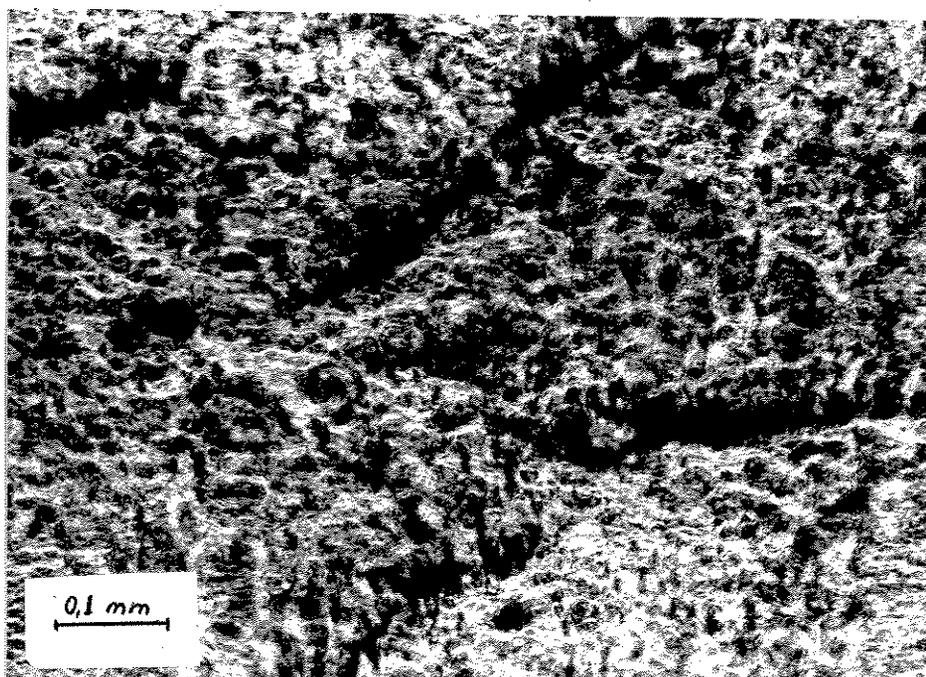


Figura 18: Micrografia óptica do filme calandrado do laboratório com 50% de PIB, 35% de PE e 15% de cera I, com contraste de fase.

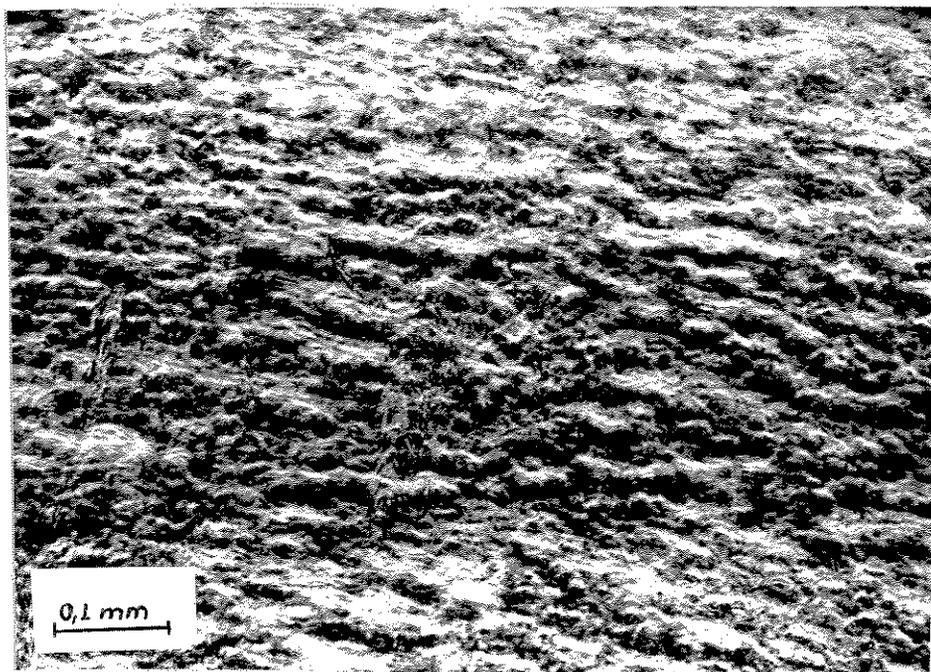


Figura 19: Micrografia óptica do Parafilm com contraste de fase.

Quanto ao filme calandrado no laboratório com 65% de PIB, 20% de PE e 15% de cera, apesar do seu valor de alongação à ruptura ser comparável ao obtido para o Parafilm ($\approx 440\%$), a curva tensão-deformação destes dois materiais é bastante diferente (Figuras 14a,b). Enquanto o filme calandrado no laboratório mostra um comportamento tipicamente viscoelástico, o Parafilm apresenta uma tensão de escoamento seguido de um comportamento plástico, característico de materiais poliméricos orientados. Ademais, a tensão de escoamento é inferior à tensão de ruptura, indicando um alinhamento máximo das cadeias e provocando uma resistência à ruptura. A alteração do comportamento tensão-deformação devido à orientação pode ser vista pela curva obtida

para o polipropileno (a) orientado e (b) submetido a "quençh"⁽⁶²⁾, apresentada na Figura 20.

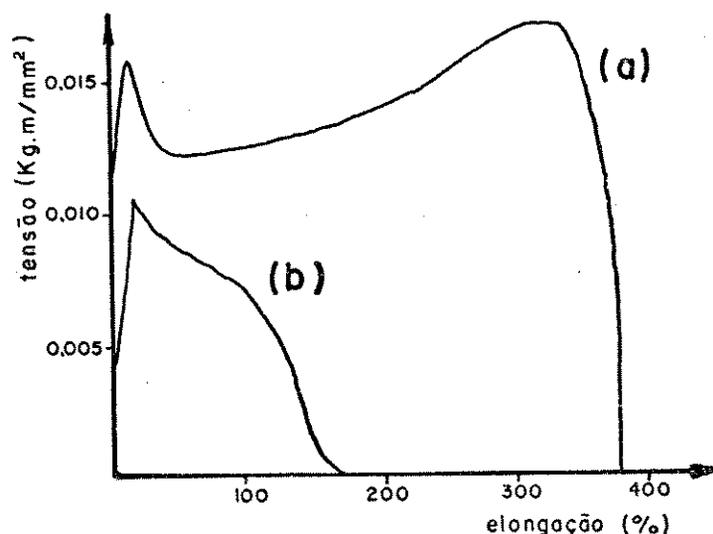


Figura 20: Curva tensão-elongação para o polipropileno (a) orientado e (b) submetido a "quençh"⁽⁶²⁾.

Ainda com respeito ao Parafilm, blenda de PIB e PE, o primeiro componente apresenta uma elongação uniforme, sem um ponto de escoamento definido. Portanto, a adição de PE com um alto grau de dispersão no PIB, é responsável pelo aparecimento de uma tensão de escoamento, provocando a formação de um material plástico com alta elongação à ruptura⁽⁶²⁾.

A micrografia ótica do filme calandrado com 65% de PIB, 20% de PE e 15% de cera (Figura 21) mostra um material bastante heterogêneo com separação de fase, em contraste com a boa

homogeneidade observada no Parafilm (Figura 19). Além disso, os componentes da blenda (PIB e PE) são incompatíveis segundo a literatura⁽²³⁾. Esta incompatibilidade e a heterogeneidade observada sugere, então, que as condições de processamento tais como temperatura e velocidade dos cilindros (cisalhamento), entre outras, devem ser otimizadas de maneira a melhorar o grau de dispersão de um componente em outro e, conseqüentemente, o comportamento tensão-deformação do filme obtido no laboratório.

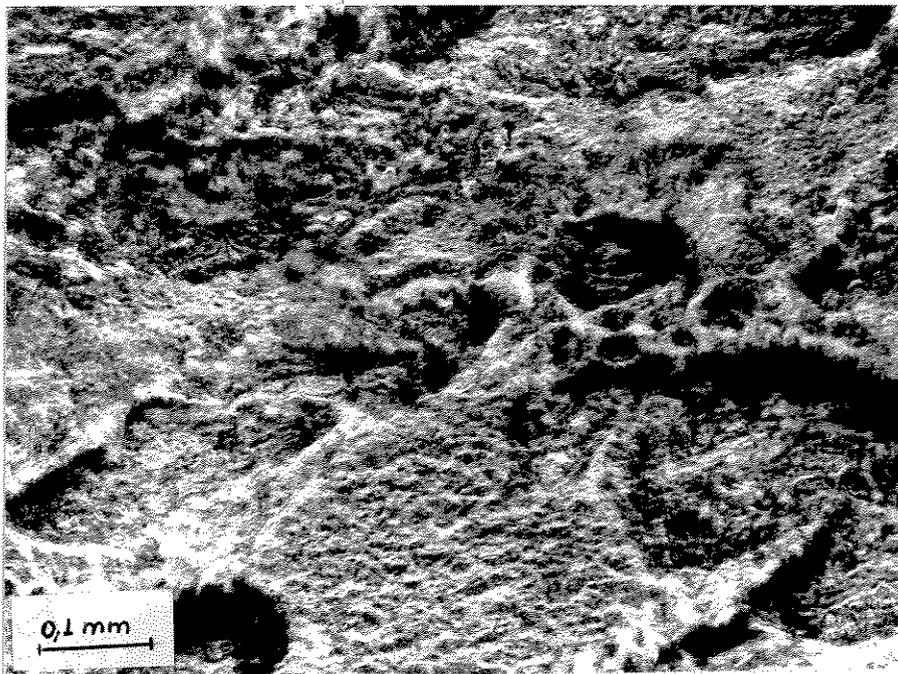


Figura 21: Micrografia óptica do filme calandrado no laboratório com 65% de PIB, 20% de PE e 15% de cera I com contraste de fase.

Uma vez observado uma orientação nas cadeias no Parafilm, acreditamos que um aumento na temperatura de processamento poderá provocar um fluxo mais fácil do polímero na calandra auxiliando na mistura e, também, provocar uma orientação por estiramento a quente seguido por resfriamento rápido. Dessa forma, a formulação 50% de PIB, 35% de PE e 15% de cera, se calandrada a temperatura superior a 60°C, poderá apresentar comportamento tensão-deformação semelhante ao Parafilm, permitindo assim, a produção de um filme com propriedades comparáveis ao produto importado.

5- CONCLUSÃO

Os componentes PIB ($\bar{M}_v = 2,14 \times 10^5$ g/mol), PE ($\bar{M}_v = 3,35 \times 10^3$ g/mol) e cera ($\bar{M}_n = 435$ g/mol) obtidos comercialmente, possuem propriedades térmicas e pesos moleculares compatíveis aos respectivos componentes presentes no Parafilm.

A análise quimiométrica revelou que um valor mínimo de intumescimento em dioxano ($136 \text{ m}^3/\text{Kg}$) é obtido diminuindo-se a proporção de PIB, aumentando-se a quantidade de PE e mantendo-se a quantidade de cera praticamente constante. Um valor máximo de elongação à ruptura ($\approx 400\%$) é obtida com um aumento na proporção de PIB e diminuição na proporção de cera, enquanto a quantidade de PE é mantida constante.

O intumescimento do filme constituído de 50% de PIB, 35% de PE e 15% de cera, em dioxano ($136 \text{ m}^3/\text{Kg}$), metanol ($30 \text{ m}^3/\text{Kg}$) e anidrido acético ($23 \text{ m}^3/\text{Kg}$) é bastante semelhante ao apresentado pelo Parafilm, igual a 121, 13 e $14 \text{ m}^3/\text{Kg}$ frente aos mesmos solventes, considerando-se os erros experimentais.

O Comportamento tensão-deformação do filme calandrado no laboratório e do material importado são bastante diferentes, sendo esta diferença atribuída a variáveis de processamento não otimizadas, dificultando a dispersão dos componentes e impossibilitando a orientação das cadeias.

Com um aumento na temperatura de processamento, um filme com propriedades mecânicas e intumescimento comparável ao Parafilm poderá ser obtido com 50% de PIB, 35% de PE e 15% de cera, uma vez que uma alta temperatura facilitará a mistura dos componentes e permitirá a orientação das cadeias poliméricas.

6- REFERÊNCIAS

- 1- S. J. Carvalho, "Caracterização de filmes de polietileno de baixo grau de polimerização", Tese de Mestrado-UNICAMP, 1987
- 2- Folheto informativo "Parafilm M"- Primerica
- 3- W. Gerhartz (ed.), "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Cambridge, New York, 1988, vol. A11, p. 86
- 4- M. R. Kamal e G. L. Bata, "Current trends in the analyses of polymer shaping operations" In: G. Astarita e L. Nicolais (eds.), "Polymer processing and properties", Plenum Press, New York, 1984, p. 1
- 5- H. G. Elias, "Macromolecules", Plenum Press, New York, 1984, vol. I, cap. 12
- 6- D. C. Miles e J. H. Briston, "Tecnologia dos polímeros", Editora polígono S.A., São Paulo, 1975, cap. 27
- 7- N. P. Cheremisinoff (ed.), "Handbook of Polymer Science and Technology", Marcel Dekker, New York, 1989, vol. III, p. 271
- 8- A. Kumar e S. K. Gupta, "Fundamentals of polymer science and engineering", Tata Mc Graw-Hill Publishing Company Limited, 1978, p. 492
- 9- Z. Tadmor e C. G. Gogos, "Principles of Polymer Processing", Wiley Interscience Publication, EUA, 1979, cap. 16, p. 661
- 10- K. Othmer, "Encyclopedia of chemical technology", John Wiley & Sons, New York, 1980, vol. 10, p. 234
- 11- J. S. Chong, "Calendering Termoplastic Materials" *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, (1968) 12, 191
- 12- W. V. Titow, "PVC technology", Elsevier applied science publishers, New York, 1984, cap. 18
 - 13- J. F. Agassant e A. Philippe, "Interrelations between processing conditions and defects in calendered sheets" In: J. C. Seferis e P. S. Theocaris (eds.), "Interrelations between processing, structure and properties of polymeric materials", Elsevier, New York, 1984, p. 231
 - 14- J. L. Bourgeois e J. F. Agassant, "Calendering of PVC: Defects in calendered PVC films and sheets" *J. Macromol. Sci - Phys.*, (1977) B14(3), 367
 - 15- N. M. Bikales, "Encyclopedia of polymer science and technology", John Wiley & Sons, New York, 1971, vol. 14, p. 768
 - 16- H. Bennett, "Industrial Waxes", Chemical publishing company, New York, 1963, vol. 1, p. 89
 - 17- K. Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York, (1971), vol. 15, p. 92
 - 18- J. Stank e J. Mulla, "Analysis of wax/oil mixtures using DSC" *Thermochimica Acta*, (1986) 105, 9
 - 19- F. J. Ludwig, "Analysis of microcrystalline and paraffin waxes by means of infrared spectra in the molten state" *Anal. Chem.*, (1965) 37, 1737
 - 20- R. Miller, "Characterization of hydrocarbon waxes and polyethylenes by DSC" *Thermochimica Acta*, (1980) 41, 93

- 21- E. Hage Jr., "Compósitos e Blendas Poliméricas", ed. pelo Instituto Latino-Americano de Tecnologia, IBM-Brasil, Campinas, (1989), cap. 3
- 22- P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, (1942) 10, 51
- 23- D. R. Paul e S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press Inc., New York, (1978), vol. 1, cap. 1
- 24- D. J. Walsh, "Comprehensive Polymer Science: The synthesis, characterization, reactions and applications of polymers", S. G. Allen e J. C. Bevington (eds.), Pergamon Press, New York, (1986), vol. 2, cap. 5
- 25- N. C. Billingham, "Molar mass measurements in polymer science", John Wiley & Sons, New York, 1977, cap. 1
- 26- T. C. Ward, "Molecular weight and molecular distributions in synthetic polymers" *J. Chem. Ed.*, (1981) 58, 867
- 27- A. Rudin, "Molecular weight distributions of polymers" *J. Chem. Ed.*, (1969) 46, 595
- 28- I. Joekes, "Equilíbrio de osmossedimentação sob gravidade: polidispersões aquosas de prata", Tese de Doutorado, UNICAMP
- 29- H. Tompa, "Polymer solutions", Butterworths scientific publications, London, 1956, cap. 9
- 30- L. H. Sperling, "Introduction to physical polymer science", John Wiley & Sons, New York, 1986, cap. 3
- 31- E. A. Collins, J. Bares e F. W. Billmeyer Jr., "Experiments in polymer science", John Wiley & Sons, New York, 1973, cap. 7
- 32- idem 21, cap. 4

- 33- J. Hildebrand e R. Scott, "The solubility of nonelectrolytes", Reinhold, New York, 1949 apud L. H. Sperling, "Introduction to physical polymer science", John Wiley & Sons, New York, 1986, cap. 4, p. 99
- 34- J. H. Hildebrand e S. E. Wood, *J. Chem. Phys.*, (1933), 1:817 apud A. A. Tager e L. K. Kolmakova, "The solubility parameter, methods for its determination and its relationship with the solubility of polymers", *Polymer Sci. URSS*, (1980), 22, 533
- 35- L. H. Sperling, "Introduction to physical polymer science", John Wiley & Sons, New York, 1986, cap. 4, p. 99
- 36- J. P. Sibilias, "A guide to materials characterization and chemical analysis", VCH Publishers, USA, 1988, p. 264
- 37- G. Gee, "The interaction between rubber and liquids. II. The thermodynamical basis of the swelling and solution of rubber" *Trans. Faraday Soc.*, (1942) 38 269
- 38- A. A. Tager e L. K. Kolmakova, "The solubility parameter, methods for its determination and its relationship with the solubility of polymers" *Polymer Science URSS*, (1980) 22, 533
- 39- P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, (1953) 3, 71 apud A. A. Tager e L. K. Kolmakova, "The solubility parameter, methods for its determination and its relationship with the solubility of polymers", *Polymer Science URSS*, (1980) 22, 533
- 40- L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker, New York, 1974, vol. I, cap. 1
- 41- T. S. Carswell e H. K. Nason, *Mod. Plastics*, (1944) 21, 121

- apud R. B. Seymour, "Polymer chemistry - an introduction", Marcel Dekker, New York, 1988, p. 123
- 42- R. B. Seymour, "Polymer chemistry - an introduction", Marcel Dekker, New York, 1988, p. 123
- 43- R. E. Bruns e J. F. G. Faigle, "Quimiometria" *Química Nova*, (1985) 8, 84
- 44- H. Scheffé, "Experiments with mixtures" *J. Roy. Statist. Soc.*, (1958) B20, 344
- 45- J. A. Cornell, "Experiments with mixture designs, models and the analyses of mixture data", John Wiley & Sons, New York, 1981, cap. 2
- 46- idem 41, cap. 4
- 47- ASTM, D-2515, "Standard Specification for Kinematic Glass Viscosimeters"
- 48- ASTM D-881, "Standard Methods of Tests for Tensile Properties of Thin Plastics Sheeting"
- 49- F. W. Billmeyer Jr., "Textbook of polymer science", John Wiley & Sons, New York, 1971, cap. 3
- 50- J. Brandrup e E. H. Immergut (eds.), "Polymer handbook", Wiley Interscience, New York, 1975, Part IV, p. 1-60
- 51- J. P. Sibilía, "A guide to materials characterization and chemical analysis", VCH publishers, USA, 1988, cap. 9
- 52- F. Galembeck et alli, "Surface contamination", Plenum publishing corporation, 1979, vol. 1, p. 57-71
- 53- H. C. Elias, "Macromolecules", Plenum Press, New York, vol. I,

1977, cap. 12

- 54- K. Eise e J. Harris, "Plastics-Polymer Science and Technology", Wiley - Interscience Publication, 1982, cap. 13
- 55- D. W. Marquardt e R. D. Snee, " Test Statistics for Mixture Models", *Technometrics*, (1974) 16, 533
- 56- E. B. Mano, "Introdução a polímeros", Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1985, p. 18
- 57- B. R. Currel e B. Robinson, "Characterization and analyses of waxes by Diferencial Thermal Analysis" *Talanta*, (1967) 14, 421
- 58- F. Fukumori, T. Kurauichi e O. Kamigaito, "Swelling behaviour of rubber vulcanizates: 2. Effects of tensile strain on swelling", *Polymer*, 1990, vol. 31, p. 3261
- 59- A. F. Barton, "Handbook of solubility and others cohesion parameters", CRC Press, Florida, 1985, p. 280-289
- 60- ídem 56, p. 142-149
- 61- ídem 27, cap. 6
- 62- ídem 36, vol. 2, cap. 5

APÊNDICE

1) ELONGAÇÃO

- Modelo Linear

$$y = 492,8X'_{PIB} + 156,1X'_{PE} + 30,0X'_{cera}$$

(±50,4)
(±32,4)
(±51,9)

- Modelo Quadrático

$$y = 543,0X'_{PIB} + 29,9X'_{PE} + 57,3X'_{cera} + 505,0X'_{PIB}X'_{PE} -$$

(±199,0)
(±62,4)
(±178,6)
(±414,5)

$$- 321,7X'_{PIB}X'_{cera} + 321,3X'_{PE}X'_{cera}$$

(±692,5)
(431,9)

	teste-F	correlação
mod. linear	12,14	0,8296
mod. quadrat.	8,61	0,9183

2) INTUMESCIMENTO

A) Dioxano

- Modelo Linear

$$y = 198,6X'_{PIB} + 145,1X'_{PE} + 157,8X'_{cera}$$

(±4,0)
(±2,6)
(±4,2)

- Modelo Quadrático

$$y = 202,2X'_{PIB} + 140,3X'_{PE} + 213,4X'_{cera} + 75,1X'_{PIB}X'_{PE} -$$

(±15,9)
(±5,0)
(±14,3)
(±33,2)

$$- 128,8X'_{PIB}X'_{cera} - 114,0X'_{PE}X'_{cera}$$

(±55,4)
(±34,6)

	teste-F	correlação
mod. linear	18,32	0,8770
mod. quadrát.	34,67	0,9776

B) Metanol

- Modelo Linear

$$y = 40,4X'_{PIB} + 37,8X'_{PE} + 27,7X'_{cera}$$

$(\pm 7,0) \quad (\pm 4,5) \quad (\pm 7,3)$

- Modelo Quadrático

$$y = 23,9X'_{PIB} + 37,3X'_{PE} + 56,1X'_{cera} + 64,0X'_{PIB}X'_{PE} -$$

$(\pm 27,8) \quad (\pm 8,7) \quad (\pm 25,0) \quad (\pm 58,0)$

$$- 21,8X'_{PIB}X'_{cera} - 70,7X'_{PE}X'_{cera}$$

$(\pm 96,8) \quad (\pm 60,4)$

	teste-F	correlação
mod. linear	0,56	0,3037
mod. quadrát.	1,30	0,6702

C) Anidrido acético

- Modelo Linear

$$y = 23,0X'_{PIB} + 30,0X'_{PE} + 25,8X'_{cera}$$

$(\pm 4,2) \quad (\pm 2,7) \quad (\pm 4,3)$

- Modelo Quadrático

$$y = 45,4X'_{PIB} + 26,4X'_{PE} + 57,1X'_{cera} + 27,0X'_{PIB}X'_{PE} -$$

$(\pm 16,6) \quad (\pm 5,2) \quad (\pm 14,9) \quad (\pm 34,6)$

$$- 97,2X'_{PIB}X'_{cera} - 57,7X'_{PE}X'_{cera}$$

$(\pm 57,9) \quad (\pm 36,1)$

	teste-F	correlação
mod. linear	0,31	0,2294
mod. quadrát.	1,81	0,7286