

*Este exemplar corresponde à
revisão final da tese defendida por
Maria Isabel Felisberti e aprovada por
Comissão Julgadora.
23/9/85*

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



Instituto de Química

ESTUDO DA PERMEABILIDADE DE GASES
EM COMPÓSITOS DE POLIETILENO

MARIA ISABEL FELISBERTI ✓

Tese de Mestrado ✓

Orientador: Prof.Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Campinas - 1985 ✓

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À meus pais, pelo
amor e dedicação.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Marco-Aurelio De Paoli pela orientação, apoio e amizade durante a realização deste trabalho;
- À Direção do Instituto de Química;
- À FAPESP e ao CNPq pelas bolsas concedidas;
- À Eliane pelo capricho dos desenhos;
- À Marilza pela datilografia;
- Aos meus amigos.
- À Profa. Ines Joeques pelo apoio e pelas valiosas sugestões.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A - Razão entre as absorbâncias de bandas relativas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ do polímero inserido e $\delta(\text{CH}_2)$ do LDPE

A_{ATR} - Valor de A para espectros ATR

A_{EDT} - Valor de A para espectros diferencial de transmitância

AA - Ácido Acrílico

AM - Acrilato de Metila

ATR - Reflectância Total Atenuada

AV - Acetato de Vinila

C - Concentração

D - Coeficiente de Difusão

D_0 - Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para a dependência de D com a temperatura

dp/dt - Quantidade de gás que atravessa a membrana em função do tempo, no estado estacionário

E_d - Energia de ativação para a difusão

E_p - Energia de ativação para a permeação

F - Velocidade de transferência de matéria por unidade de área

iv - Infravermelho

l - Espessura da membrana

LDPE - Polietileno de baixa densidade

LDPE-PAA - Polietileno/Poli(Ácido Acrílico)

LDPE-PMA - Polietileno/Poli(Acrilato de Metila)

LDPE-PMMA - Polietileno/Poli(Metacrilato de Metila)

LDPE-PVA - Polietileno/Poli(Acetato de Vinila)

MAA - Ácido Metacrílico

MAM - Metacrilato de Metila

MVP - 2-metil-5-vinilpiridina

p - pressão

P - Coeficiente de Permeabilidade

P_B - % de polímero incorporado do LDPE com o uso de benzofenona

P_0 - Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para a dependência de P com a temperatura

P_S - % de polímero incorporado ao LDPE sem o uso de benzofenona

PET - Polietileno Tereftalato

PTFE - Politetrafluoretileno

PVC - Policloreto de Vinila

Q - % de monômero incorporado ao LDPE

Q_t - Quantidade de permeante que atravessa a membrana em função do tempo

S - Coeficiente de Solubilidade

S_0 - Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para dependência de S com a temperatura

t - Tempo

Tg - Temperatura de transição vítrea

x - Coordenada normal ao fluxo de matéria permeante

δ - Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand

ϵ/k - Constante de força do potencial Lennard-Jones

θ - "time lag" (tempo de retardamento)

ÍNDICE

| | página |
|---|--------|
| INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS..... | 1 |
| CAPÍTULO I - COMPÓSITOS..... | 3 |
| I. Introdução..... | 3 |
| II. Compósitos..... | 6 |
| II.1. Sorção..... | 6 |
| II.2. Fotopolimerização..... | 9 |
| III. Parte Experimental..... | 15 |
| III.1. Materiais Utilizados..... | 15 |
| III.2. Aparelhos e Equipamentos..... | 16 |
| A. Aparelho para Fotólise..... | 16 |
| III.3. Compósitos de Polietileno..... | 17 |
| A. Preparação de Compósitos..... | 17 |
| B. Caracterização dos Compósitos..... | 17 |
| IV. Resultados e Discussão..... | 18 |
| IV.1. Sorção de Monômero versus Parâmetro de Solubi- lidade..... | 18 |
| IV.2. Fotopolimerização..... | 20 |
| IV.3. Caracterização do Compósito..... | 22 |
| A. Espectroscopia Diferencial de Transmitân- cia iv..... | 22 |
| B. Espectroscopia de Reflectância Total Ate- nuada de iv..... | 31 |
| V. Bibliografia..... | 35 |
| CAPÍTULO II - PERMEABILIDADE DE GASES..... | 39 |
| I. Introdução..... | 39 |
| II. Teoria de Difusão..... | 41 |

| | página |
|--|--------|
| II.1. Métodos e Determinação dos parâmetros de transporte (P, D e S)..... | 46 |
| II.2. Método de "Time lag" (Tempo de retardamento). | 47 |
| II.3. Fatores que afetam a difusão de gases em materiais poliméricos..... | 48 |
| 1. Temperatura..... | 49 |
| 2. Pressão..... | 50 |
| 3. Natureza do Gás..... | 51 |
| 4. Natureza do Polímero..... | 52 |
| 4.1. Plastificantes..... | 54 |
| 4.2. Cargas ("fillers")..... | 55 |
| 4.3. Heterogeneidade..... | 56 |
| 4.4. Cristalinidade..... | 57 |
| 4.5. Reticulação..... | 58 |
| 4.6. Porosidade do Polímero..... | 58 |
| III. Parte Experimental..... | 59 |
| III.1. Aparelho para medida de velocidade de permeação integral de gases em filmes poliméricos - Descrição e Operação..... | 59 |
| III.2. Determinação do Estado Estacionário..... | 62 |
| IV. Resultados e Discussão..... | 63 |
| IV.1. Análise do Aparelho..... | 63 |
| A. Determinação de θ | 64 |
| B. Testes do Estado Estacionário..... | 65 |
| C. Confronto entre resultados obtidos e resultados da literatura..... | 66 |
| IV.2. Coeficientes de Permeabilidade (P) | 68 |

| | página |
|--|--------|
| V. Bibliografia..... | 70 |
| CAPÍTULO III - CONCLUSÃO - PERMEAÇÃO X COMPÓSITO..... | 72 |
| I. Comportamento do Coeficiente de Permeabilidade em relação aos gases..... | 72 |
| II. Compósitos x Homopolímeros..... | 75 |
| III. Conclusão..... | 76 |
| IV. Bibliografia..... | 78 |

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo a obtenção de materiais compósitos de polietileno de baixa densidade (LDPE), cujas propriedades quanto ao transporte de gases difiram das do LDPE puro.

Os compósitos foram preparados através de sorção de monômeros vinílicos contendo benzofenona em filmes de LDPE, seguida de irradiação com luz UV para promover a polimerização. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectrofotometria diferencial de transmitância no *iv* e por reflectância total atenuada de *iv* (ATR). Por este método foram preparados os compósitos: LDPE-PAA (Polietileno/Poli(Ácido Acrílico)), LDPE-PVA (Polietileno/Poli(Acetato de Vinila)), LDPE-PMA (Polietileno/Poli(Acrilato de Metila)), e LDPE-PMMA (Polietileno/Poli(Metacrilato de Metila)).

Medidas dos parâmetros de transporte (P-coeficiente de Permeabilidade) de CO_2 , N_2 e O_2 em LDPE e seus compósitos foram feitas usando um aparelho construído em nosso laboratório, baseado no método de tempo de retardamento ("time lag"). Nesta etapa do trabalho foi desenvolvido o método de cálculo do parâmetro P e foram avaliados os erros envolvidos nas determinações. Os resultados obtidos para permeação dos gases CO_2 , O_2 e N_2 foram interpretados com base nas interações polímero-gás permeante, expressas em termos de parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

ABSTRACT

In this work composite materials derived from low-density polyethylene (LDPE) were obtained, and the changes in its gas transport properties were measured and compared to that of pure LDPE.

The composites were prepared by the sorption of the vinylic monomers containing benzophenone in LDPE films, followed by UV irradiation in order to initiate the polymerization. The materials obtained were characterized by differential infrared transmission spectra and by attenuated total reflectance infrared spectra. By this method the following composites were obtained: LDPE-PAA (polyethylene-poly(acrylic acid)), LDPE-PVA (polyethylene-poly(vinyl acetate)), LDPE-PMA (polyethylene-poly(methyl acrylate)) and LDPE-PMMA (polyethylene-poly(methyl metacrylate)).

Measurement of the gas transport parameters (P-permeability coefficient) of CO_2 , N_2 and O_2 in LDPE and its composites were made using an equipment built in our laboratory based on the time-lag method. The calculation methods for obtaining P, were developed and the error of the measurements estimated.

The results obtained for the permeation of the gas-polymer interactions were interpreted based on Hildebrand's parameter.

INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

Polietileno é um dos termoplásticos produzidos em maior escala no mundo inteiro, tendo aplicação nas mais variadas áreas. É obtido em três faixas diferentes de densidade⁽¹⁾ (0,910-0,925 g/cm³ - baixa densidade, 0,926 - 0,940 g/cm³ - média densidade e 0,941 - 0,965 g/cm³ - alta densidade) que podem ter diferentes usos e aplicações. Devido às suas propriedades (alta resistência química, excelentes propriedades mecânicas e elétricas, baixo custo, etc) ele é usado desde a fabricação de embalagens, brinquedos, utensílios domésticos, até à sua aplicação na eletrônica, na confecção de circuitos de telefonia, em televisão, radares, etc.

As propriedades de materiais poliméricos são altamente dependentes dos aditivos e cargas adicionados a eles. A incorporação de tais substâncias visa melhorar a resistência química do material, a adequação de suas propriedades mecânicas e às vezes superficiais para um determinado fim. O uso de antioxidantes, por exemplo, aumenta consideravelmente o tempo de vida do polímero. O uso de plastificantes e cargas alteram as propriedades mecânicas e o uso de agentes antiestáticos e "antibloking" modificam as propriedades da superfície do polímero.

Uma propriedade de grande importância em sistemas poliméricos é a permeabilidade frente a gases, vapores e líquidos. A permeabilidade é uma propriedade característica de cada material, sendo afetada pela presença de aditivos, qualquer que seja sua natureza. Por outro lado, a escolha dos aditivos pode ser feita levando-se em consideração tal propriedade. Como exemplo, temos o caso dos antioxidantes que migram através do polímero e com o

tempo vão sendo desorvidos. Para se evitar a perda por difusão, escolhe-se os antioxidantes que tenham baixas velocidades de permeação através do polímero. No caso de embalagens de alimentos, o que menos se deseja é a troca gasosa. Uma maneira de se contornar este problema é adicionar carga ao polímero, como partículas de negro de fumo ou de sílica, que tem grande área superficial e alto poder de adsorção que dificultam o processo de difusão e assim melhoram as propriedades da embalagem.

Materiais poliméricos, e de forma especial o polietileno, tem sido objeto de estudos que visam modificações no sentido de otimizá-lo para uma determinada finalidade. Estas modificações incluem a incorporação de aditivos e cargas, a mistura física de polímeros, modificações químicas, copolimerização, etc.

Este trabalho tem como objetivo modificar as propriedades de transporte de gases em polietileno por meio de inserção de um outro polímero em sua matriz, obtendo assim, um material composto de polietileno. O composto é obtido por meio de sorção de um monômero vinílico na matriz de polietileno seguida de irradiação UV para promover a sua polimerização. Os compostos obtidos tem suas propriedades relativas a transporte de gases estudadas.

O termo composto tem sido usado por alguns autores para designar materiais obtidos à partir da mistura de polímeros, seja através da polimerização de monômeros sorvidos em matrizes poliméricas, através da mistura de polímeros fundidos ou ainda através da mistura de polímeros em um solvente comum, seguida da evaporação do mesmo (2,3,4,5).

CAPÍTULO I - COMPÓSITOS

I. Introdução

Atualmente, o desenvolvimento de materiais poliméricos visa não só produtos novos, mas principalmente modificações de polímeros já existentes.

Há basicamente três métodos comumente utilizados para modificar polímeros: métodos químicos, radioquímicos e fotoquímicos. Mais recentemente, a polimerização de monômeros, bem como modificações de polímeros tem sido realizadas utilizando a técnica de plasma⁽⁶⁾. Encontram-se na literatura inúmeros trabalhos voltados às modificações das propriedades físicas e químicas de polímeros. Em alguns casos deseja-se manter as propriedades intrínsecas do polímero modificando apenas as propriedades superficiais. É o caso de Oster e colaboradores⁽⁷⁾, que enxertaram fotoquimicamente poliacrilamida na superfície de polietileno, tornando-a hidrofílica, possibilitando o uso de tintas à base de água para estampar o material. Ainda com este objetivo, Galembeck⁽⁸⁾ depositou óxido de ferro sobre a superfície de politetrafluoretileno (PTFE), modificando suas propriedades quanto à molhabilidade.

Há casos em que se deseja manter as propriedades mecânicas do polímero, modificando suas propriedades químicas e, em outros, manter as propriedades químicas modificando as mecânicas, e assim por diante.

Dentre as possibilidades para modificar polímeros, tem sido dado bastante ênfase para a fotocopolimerização por enxerto

de monômeros vinílicos. A fotocopolimerização por enxerto possibilita a obtenção de materiais com propriedades combinadas dos dois materiais de partida.

Poliésteres tem sido alvo de modificações fotoquímicas com monômeros vinílicos⁽⁹⁾. Poliéster enxertado com ácido acrílico tem maior afinidade com água do que o poliéster puro, o que melhora sensivelmente as propriedades eletrostáticas do polímero. O tingimento de poliéster pode ser modificado por meio de enxerto de monômeros vinílicos, ou seja, se monômero de ácido acrílico é enxertado, o poliéster modificado poderá ser tingido com corante básico; se o monômero enxertado for vinilpiridina, o poliéster modificado poderá ser tingido com corante ácido. Poliésteres com propriedades retardantes de chama podem ser obtidos por enxerto com monômeros contendo bromo.

Kuznetsova et al.⁽¹⁰⁾, obtiveram copolímeros de polímeros sintéticos hidrofóbicos, com alta resistência química, com monômeros capazes de sofrer dissociação eletrolítica. Mais especificamente, obtiveram copolímeros por enxerto de polietileno, PVC e poliacrilamida com os monômeros 2-metil-5-vinilpiridina (MVP), ácido acrílico (AA) e ácido metacrílico (MAA). Os copolímeros de MAA demonstraram ter afinidade satisfatória com corantes básicos, enquanto que os de MVP apresentaram afinidade com corantes ácidos. Além disso, o copolímero de polietileno e MAA apresentou excelentes propriedades elétricas, sendo usado como membrana em eletrólitos alcalinos.

Kanitz e Huang⁽¹¹⁾ visando modificações das propriedades de permeação de polietileno e politetrafluoretileno, enxertaram fotoquimicamente os monômeros estireno e acrinonitrila. Observaram que o copolímero etileno/estireno tem suas propriedades

quanto à permeação variando de acordo com o teor de monômero enxertado.

A copolimerização por enxerto é feita na maioria das vezes em solução contendo polímero, monômero e fotoiniciador em solvente compatível com o sistema, ou por meio de mistura mecânica dos componentes. O primeiro sistema apresenta como desvantagem o alto grau de homopolimerização e o segundo uma baixa homogeneização do meio. Avny et al⁽⁹⁾ produziram copolímeros de poliéster por enxerto com monômeros vinílicos, usando o método de polimerização "in situ". O método consiste em sorver soluções de monômeros através das fibras de poliéster, polimerizando-os com radiação γ .

A principal diferença deste método com os fotoenxertos convencionais é que a polimerização "in situ" produz baixa perda por homopolimerização e promove uma mistura íntima dos componentes, possibilitando a obtenção de materiais com maior homogeneidade.

Galvin e Wnek⁽¹²⁾ obtiveram compósitos de Polietileno/Poliacetileno usando o método de polimerização "in situ". Os compósitos foram preparados usando polietileno de baixa densidade impregnado com catalisador Ziegler Natta ($\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Et}_3\text{Al}$) e acetileno, em um sistema fechado, cuja temperatura pode ser variada, possibilitando o estudo da polimerização em função da temperatura. Os compósitos foram dopados com I_2 e tiveram suas propriedades de condutividade elétrica estudadas. O Poliacetileno tem um caráter de oxi-redução anfótero o que o tornaria um material de grande interesse na indústria eletrônica, se suas propriedades mecânicas (alta rigidez) e químicas (degradação rápida) não fossem proibitivas. O compósito de polietileno/poliacetileno man-

têm as propriedades mecânicas e químicas do polietileno, porém apresenta as propriedades elétricas do poliacetileno, tornando viável a aplicação do último.

Galembeck, De Paoli e Tamashiro⁽¹³⁾ usaram o método de polimerização "in situ" de acetato de vinila em matriz de politetrafluoretileno (PTFE). O compósito foi preparado por imersão do filme de PTFE em acetato de vinila pelo tempo necessário para completa saturação do polímero com o monômero. Após a sorção, o filme foi exposto à radiação UV que promoveu a polimerização do monômero. Este método foi usado na obtenção de compósitos de polietileno e monômeros vinílicos, com a diferença de que no último caso foi introduzido um fotoiniciador. O método tem como vantagem sobre o método de Galvin e Wnek o fato de que o polímero não necessita de um pré-tratamento para incorporar o catalisador, uma vez que neste caso o fotoiniciador é dissolvido no monômero e portanto é sorvido pela matriz de forma homogênea. Sobre o método de Avny, há a vantagem de se usar radiação UV ao invés de radiação γ , que além de ser menos nociva, tem custo mais baixo. Ainda usando este método, De Paoli et al⁽⁴⁾ produziram compósitos através da polimerização eletroquímica de pirrol em poli(cloreto de vinila).

II. Compósitos

II.1. Sorção

O termo sorção é usado para descrever o fenômeno de penetração e dispersão de moléculas de gás, vapor ou líquido em só

lidos poliméricos, formando uma mistura⁽¹⁴⁾. O processo de sorção pode ser descrito como a distribuição de uma fase móvel (sorvato) entre uma ou duas outras fases (sorvente), podendo ocorrer via dois mecanismos⁽¹⁵⁾:

1. Adsorção - O sólido pode adsorver a substância em sua superfície e, dependendo da natureza da interação adsorvente e adsorvato, a adsorção pode ser física (interações do tipo forças de Van der Waals) ou química (no caso de ocorrer reação).

2. Dissolução - As moléculas penetram e dissolvem-se no sólido.

A quantidade de substância sorvida por um polímero é governada pelas propriedades termodinâmicas do sistema: a sorção ocorre quando o potencial químico da substância sorvida na fase externa excede o do polímero⁽¹⁴⁾.

O mecanismo de sorção de substâncias de baixo peso molecular em polímeros não é simples. Dentre outros fatores, ele depende do estado físico e de agregação do polímero (se apresenta ou não estrutura microporosa), da composição química, flexibilidade e coesão das cadeias poliméricas e das propriedades termodinâmica do sorvente e do sorvato. Em casos onde há forte interação entre o polímero e o sorvato pode ser verificada perturbações na estrutura, como inchamento do polímero. Já para sorvatos inertes não se observa perturbações macroscópicas na estrutura do polímero⁽¹⁵⁾.

O processo de sorção de pequenas moléculas em polímeros amorfos e vítreos à pressão parcial baixa obedece à lei de Henry (a concentração C do sorvato no polímero é proporcional à pressão parcial p : $C = Sp$). No entanto, desvios da idealidade

são frequentemente observados. É o caso dos polímeros vítreos que à pressão parcial do sorvato acima de 1 atm apresentam desvios de linearidade devido à existência de dois mecanismos simultâneos para a sorção:

1. uma fração das moléculas do sorvato é sorvida na fase contínua do polímero, obedecendo à lei de Henry;
2. a outra fração fica adsorvida em microcavidades existentes na estrutura polimérica, obedecendo à lei de Langmuir para o processo de adsorção⁽¹⁶⁾.

O modelo proposto para explicar tais casos é conhecido como "dual-mode" e é uma combinação das leis de Henry e Langmuir.

Da mesma forma que os processos de solução de sólido em líquido, líquido em líquido, etc, que podem ser entendidos a partir de simples considerações a respeito de interações entre solvente e soluto, o processo de sorção que obedece à lei de Henry também pode assim ser entendido. Van Amerongen e Salomon⁽¹⁷⁾ interpretaram os resultados para inchamento de borrachas naturais e sintéticas com solventes orgânicos com base nas interações sorvato-polímero: polímeros que possuem grupos tais como -OH, -CN, -COOH, etc, sorvem melhor solventes que possuem grupos similares, enquanto polímeros tais como poliolefinas, poliestireno, etc, sorvem melhor solventes tais como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos.

Tem sido observado correlações lineares para solubilidade de gases e vapores em polímeros em relação à temperatura de ebulição do sorvato: a solubilidade é diretamente proporcional à temperatura de ebulição⁽¹⁸⁾.

Michaels e Bixter⁽¹⁹⁾ estudaram a solubilidade de gases em polietileno e observaram que para gases como He, CO, Ar,

CH_4 e outros o processo de solução obedece à lei de Henry e o processo de difusão é independente da concentração. Correlacionaram a solubilidade de gases e vapores com a constante de força ϵ/k do potencial de Lennard-Jones e observaram comportamento similar ao observado em relação à temperatura de ebulição, ou seja, a solubilidade do sorvato aumenta com ϵ/k . A constante de força ϵ/k é expressa em unidades de temperatura, sendo ϵ a energia de atração máxima entre as moléculas do sorvato.

Tanto a temperatura de ebulição como a constante de força ϵ/k refletem interações intermoleculares. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ), que é definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva (razão entre a entalpia de vaporização e o volume molar), também reflete a magnitude das interações⁽²⁰⁾. Galembeck et al⁽²¹⁾, estudaram a sorção de alguns solventes orgânicos em politetrafluoretileno e observaram a relação existente entre a quantidade de material sorvido e a densidade de energia coesiva do líquido, no caso representada pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ): líquidos com baixos valores de δ são melhor sorvidos em politetrafluoretileno e polietileno.

Portanto, baseado em simples considerações à respeito de interações no sistema é possível prever seu comportamento frente ao processo de sorção.

II.2. Fotopolimerização

A reação de polimerização de monômeros vinílicos envolve radicais livres que podem ser formados por processos térmicos, fotoquímicos, ou por outros envolvendo a decomposição de moléculas.

las lâbeis.

Em processos fotoquímicos é comum o uso de fotoiniciadores, os quais, quando no estado fundamental, não apresentam atividade catalítica, porém, após ser fotoquimicamente excitados passam a agir como "catalisadores", provendo a iniciação da reação (22).

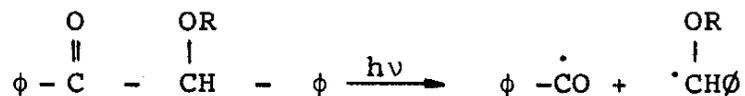
O uso de fotoiniciadores em polimerização via radicais livres tem aumentado consideravelmente nos últimos anos devido ao crescente uso de tintas, vernizes, etc, curáveis fotoquimicamente (23).

Para uma determinada fonte de luz, um fotoiniciador para ser eficiente deve apresentar alto coeficiente de extinção e alto rendimento quântico para o processo de iniciação (23).

Um grande número de fotoiniciadores usados possuem como grupo cromóforo um grupo carbonila aromática (ArCOX). Esta classe de compostos absorve luz na região de 400 a 300 nm e apresenta alto rendimento quântico na formação de radicais (23).

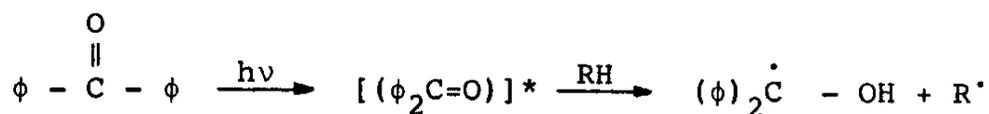
Há basicamente dois tipos principais de mecanismos para a formação fotoquímica de radicais livres em compostos carbonílicos aromáticos (23).

1. Fotofragmentação de moléculas do tipo benzoíla, acetofenona e seus derivados:



2. Fotoredução por meio de abstração de hidrogênio do solvente, monômero, etc, pelo estado excitado triplete de, por exemplo,

benzofenona, xantona, antraquinona, etc:



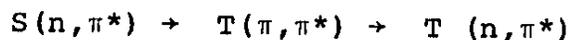
A benzofenona é um fotoiniciador comumente usado em reações de fotopolimerização de monômeros vinílicos. Kubota et al⁽²⁴⁾ usaram polietileno de baixa densidade impregnado com benzofenona para o fotoenxerto de ácido acrílico, ácido metacrílico acrilonitrila e metacrilato de metila. Neste trabalho observou-se que a eficiência do processo de enxerto dependia não só da eficiência do fotoiniciador, mas também da afinidade entre o polímero base e o enxertado.

Bousquet, Harder, Fouassier e Vidal⁽²⁵⁾ usaram benzofenona para promover a reticulação de elastômeros de EPDM (Copolímero de Etileno/Propileno/Dieno).

A carbonila de benzofenona apresenta transição ($n-\pi^*$) ao redor de 345 nm e transição ($\pi-\pi^*$) ao redor de 245 nm para os estados excitados S_1 e S_2 , respectivamente. Na transição ($\pi-\pi^*$) não há mudança significativa no momento de dipolo de carbonila, no entanto, na transição ($n-\pi^*$) um elétron do átomo de oxigênio passa para a orbital π^* que é compartilhada pelo átomos de oxigênio e carbono. Isto faz com que o oxigênio fique com 1/2 carga formal positiva. Desta forma, o átomo de oxigênio com número ímpar de elétrons tem caráter similar ao de radical livre, o que explica a reatividade do estado excitado ($n-\pi^*$)⁽²⁶⁾.

A conversão interna de S_2 (π, π^*) para S_1 (n, π^*) é muito rápida e por isso o estado (π, π^*) raramente participa de reações⁽²⁶⁾. O cruzamento intersistema do estado S_1 (n, π^*) para

$T_1(n, \pi^*)$ é eficiente⁽²⁶⁾. No entanto, para compostos carbonílicos e heterocíclicos a probabilidade de transição envolvendo estados de mesma simetria ($\pi\pi^* \rightarrow \pi\pi^*$) é menor do que para transições envolvendo estados de simetria diferentes. Além disso, o acoplamento spin-orbital entre estados de mesma multiplicidade, mas simetria diferentes é cerca de 10^2-10^3 vezes maior do que entre estados de multiplicidade diferentes porém de mesma simetria. Portanto, o caminho para o cruzamento intersistema de moléculas do tipo benzofenona é⁽²⁷⁾:



Portanto, o estado excitado quimicamente ativo da benzofenona é o $T_1(n, \pi^*)$ ⁽²⁶⁾.

Hirano et al⁽²⁸⁾ observaram que a velocidade da reação de polimerização do metacrilato de metila em solução de DMSO, contendo benzofenona, varia com a concentração de 2-propanol (doador de hidrogênio) e, que na ausência do mesmo não há formação de polímero. Isto é uma evidência de que a benzofenona não sensibiliza diretamente a reação de polimerização. Clarke e Shanks⁽²³⁾ estudaram a eficiência da benzofenona como fotoiniciador da reação de polimerização de acrilato de butila na presença de doadores de hidrogênio (trietanolamina, trietilamina, morfolina, etanolamina, tetrahydrofurano, etc.). Observaram que a atuação da benzofenona dependia da eficiência de abstração do hidrogênio do doador e que entre os casos estudados, o sistema benzofenona-amina terciária apresentou melhores resultados.

A polimerização de monômeros vinílicos fotoiniciada por benzofenona requer a abstração de hidrogênio de doadores⁽²⁸⁾. Is

to pode ser entendido em termos de energia dos estados excitados envolvidos. O estado excitado T_1 da benzofenona, responsável pela sua reatividade, tem energia menor do que o estado excitado de π mais baixa energia das olefinas (Figura (1)) o que impede a sensibilização das moléculas dos monômeros diretamente. No entanto, fotoiniciadores do tipo da benzofenona apresentam alto rendimento quântico na abstração de hidrogênio formando o radical cetil e um radical R' , que pode iniciar a polimerização:

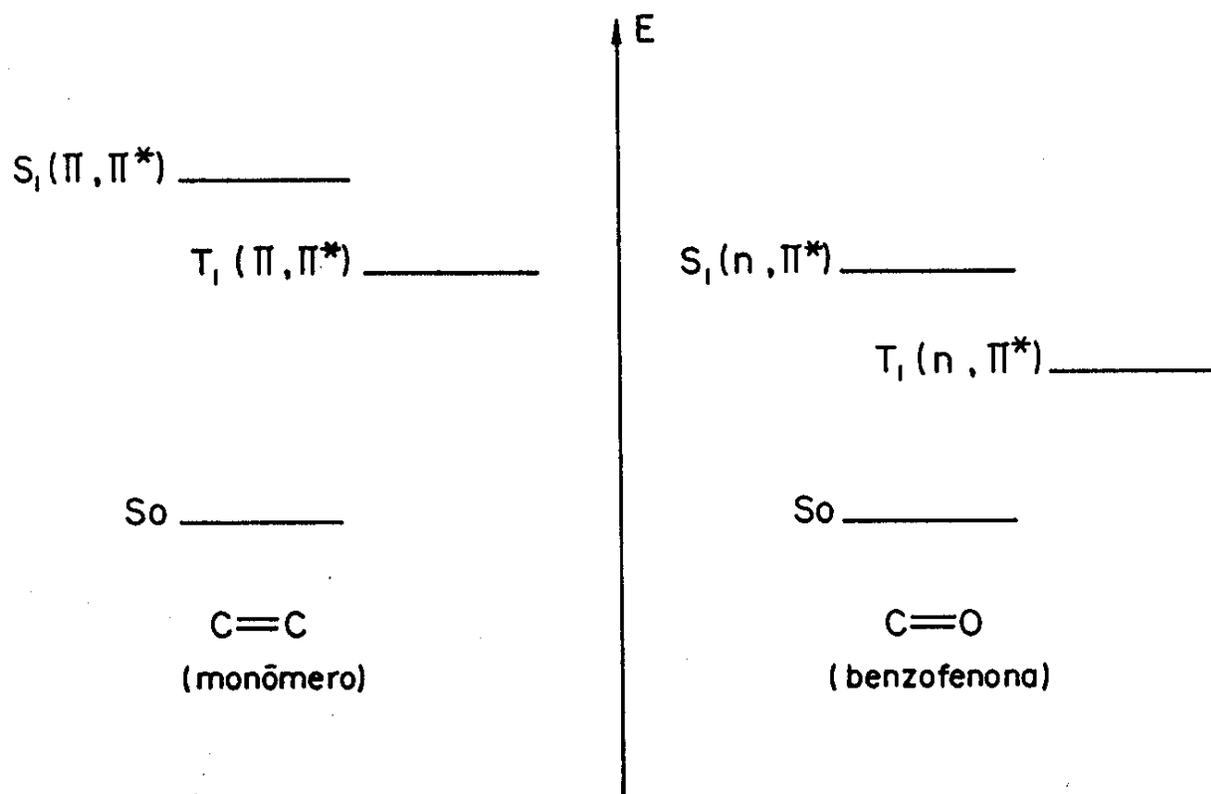
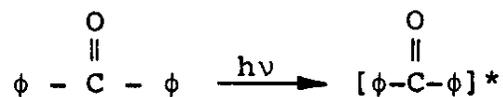


Figura (1): Esquema representativo das energias relativas dos estados fundamentais e excitados da benzofenona excluindo os estados de mais alta energia (S_2 e T_2) e de um monômero vinílico ou acrílico.



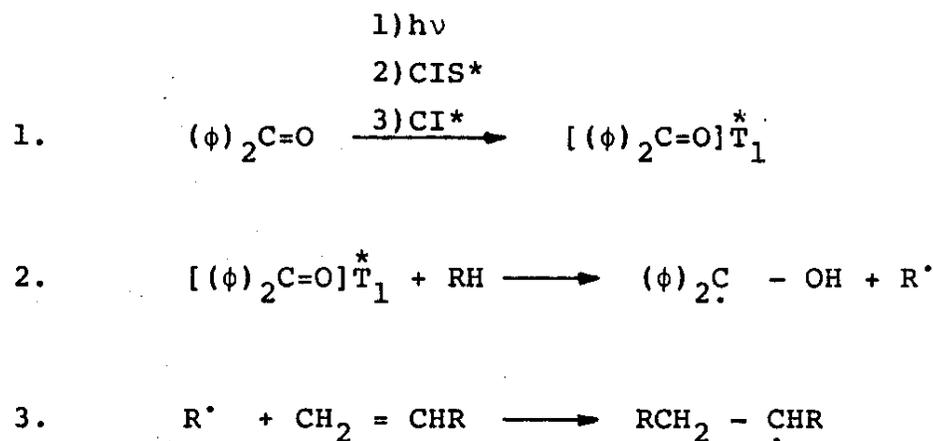
(radical cetil)

O radical R[•] é, então, responsável pela iniciação da reação de polimerização e o radical cetil participa apenas da etapa de terminação (29).

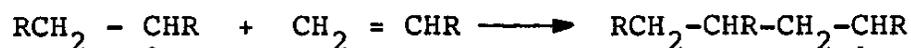
Na literatura encontram-se diversos estudos da eficiência de vários fotoiniciadores na polimerização de monômeros vinílicos, do efeito de substituintes em derivados da benzofenona na cinética de reação, estudos cinéticos etc, (30,31).

Baseado nas informações da literatura foi proposto o seguinte mecanismo para a fotopolimerização de monômeros vinílicos fotoiniciada com benzofenona ((φ)₂C=O):

- Iniciação



- Propagação



- Terminação : recombinação de radicais

(*CIS = cruzamento intersistema)

(CI = conversão interna)

O doador de hidrogênio RH pode ser um solvente protônico, um hidrocarboneto (por exemplo, o polietileno) e até mesmo o monômero.

O radical R' formado deverá ter um tempo de vida suficiente para permitir a migração do radical através do meio reacional e a iniciação da reação de polimerização.

III. Parte Experimental

III.1. Materiais utilizados

Materiais de polietileno de baixa densidade (LDPE, densidade 0,92 g/cm³) com espessura de 0,50 mm foram obtidos no comércio local. O material foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho e medida de densidade. Não foi feito nenhum tratamento prévio para a remoção dos aditivos do polímero.

Ácido Acrílico (AA), Acetato de Vinila (AV), Metacrilato de Metila (MAM) e Acrilato de Metila (AM) foram obtidos da Cia. Química Rhodia Brasileira.

Benzofenona da Aldrich foi usada na forma encontrada no comércio, sem tratamento prévio.

III.2. Aparelhos e Equipamentos

A. Aparelho para Fotólise

O aparelho utilizado para fotólise é feito em Pirex conforme o descrito por M.A. de Paoli e C.F. Rodrigues⁽³²⁾.

Como fonte de radiação Ultravioleta foram utilizadas lâmpadas a vapor de mercúrio sob alta pressão Phillips HPK-125 w com máximo de emissão na faixa de UV em 366 nm. O espectro de emissão da lâmpada é mostrado na figura (2).

B. Espectrofotômetro de Infravermelho Jasco A-202 com acessório para Reflectância Total Atenuada (ATR) - modelo Jasco ATR-6.

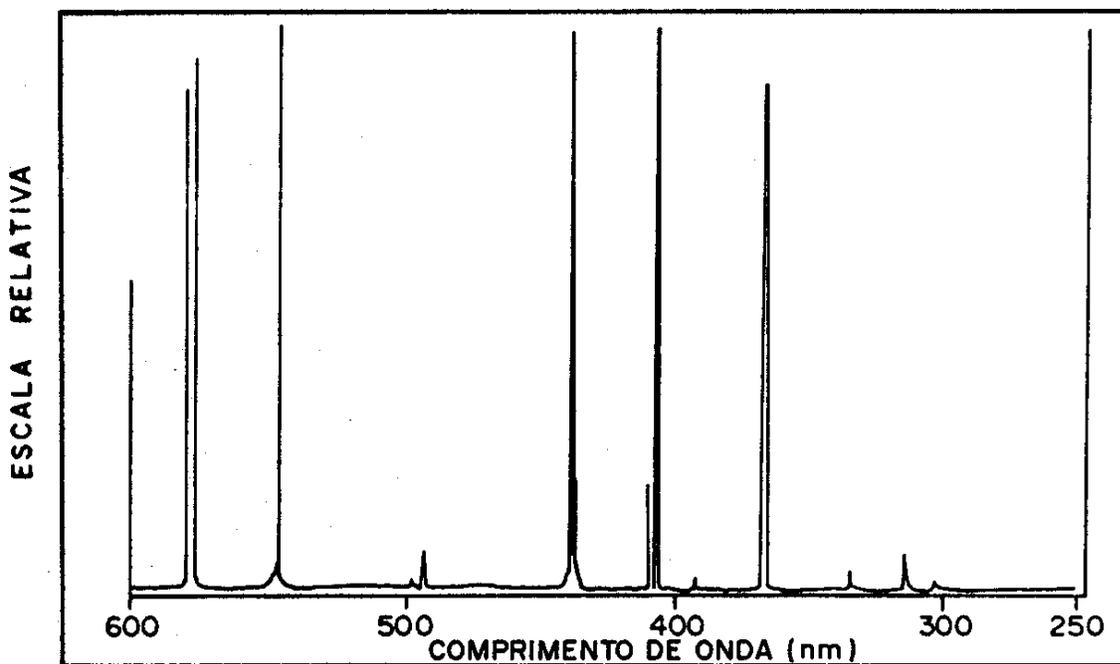


Figura (2) - Espectro de emissão da lâmpada Phillips HPK-125 w

III.3. Compósitos de Polietileno

A. Preparação dos Compósitos

Os monômeros Ácido Acrílico, Acetato de Vinila, Metacrilato de Metila e Acrilato de Metila, previamente destilados, foram utilizados na preparação das soluções monoméricas, contendo cada uma 2% de benzofenona.

Filmes de LDPE de 0,50 mm de espessura foram cortados na forma de círculos com diâmetro de 70 mm, lavados com água e detergente e secos. A seguir, os filmes foram imersos nas soluções monoméricas por um período de 48 horas à temperatura ambiente. A saturação do LDPE com o monômero foi acompanhada por meio de medida de espectro diferencial de transmitância infravermelho e por gravimetria. O filme saturado com o monômero foi retirado da solução, seco e irradiado com a radiação UV por um período de 2 horas a 10°C.

B. Caracterização do Compósito

Os monômeros sorvidos e os polímeros formados após a irradiação com radiação UV no LDPE foram caracterizados por medida de espectro diferencial de transmitância infravermelho e por meio da medida do espectro de reflectância total atenuada (ATR) de infravermelho.

Cálculos gravimétricos permitiram determinar a quantidade de polímero incorporado ao LDPE como segue:

$$\% \text{ de monômero incorporado (Q)} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

onde: m é a massa do LDPE + monômero e
 m_0 é a massa de LDPE

IV. Resultados e Discussão

IV.1. Sorção de Monômero versus Parâmetro de Solubilidade

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ) é definido como a raiz quadrada da razão entre a entalpia de vaporização e o volume molar do líquido, ou seja, o parâmetro de solubilidade está diretamente relacionado com a energia de coesão entre as moléculas⁽²⁰⁾.

Tem sido demonstrado que líquidos, gases e vapores são tão melhor sorvidos quanto mais próximos forem os valores dos parâmetros de solubilidade para o material sorvido e para o polímero⁽²⁰⁾.

Na tabela (1) encontram-se os valores de Q (% do monômero sorvido no LDPE) versus parâmetros de solubilidade.

Tabela (1)- % de monômero sorvido no LDPE (Q) versus parâmetro de solubilidade (δ)

| monômero | Q (%) | δ^* (cal/cm ³) ^{1/2} |
|----------|---------|--|
| MAM | 3,395 | 8,8 |
| AM | 2,321 | 8,9 |
| AV | 2,114 | 9,0 |
| AA | 1,686 | 12,0 |

(MAM) - Metacrilato de Metila; AM - Acrilato de Metila; AV - Acetato de Vinila; AA - Ácido Acrílico)

(* J. Brandup e E.H. Immergut, eds., "Handbook of Polymer Scien-

ce", New York, John Wiley, 1975).

Ghosh⁽³³⁾ determinou, por meio de medidas de inchamento do polímero com solventes, o parâmetro de solubilidade para LDPE, o qual tem o valor de $8,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$. Considerando que o LDPE usado tenha valor de δ ao redor de $8,1 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$, observamos que há coerência nos resultados obtidos para sorção: monômeros cujos valores de δ mais se aproximam do valor de δ para LDPE são sorvidos em maior proporção. Isto pode ser melhor visualizado através da figura (3).

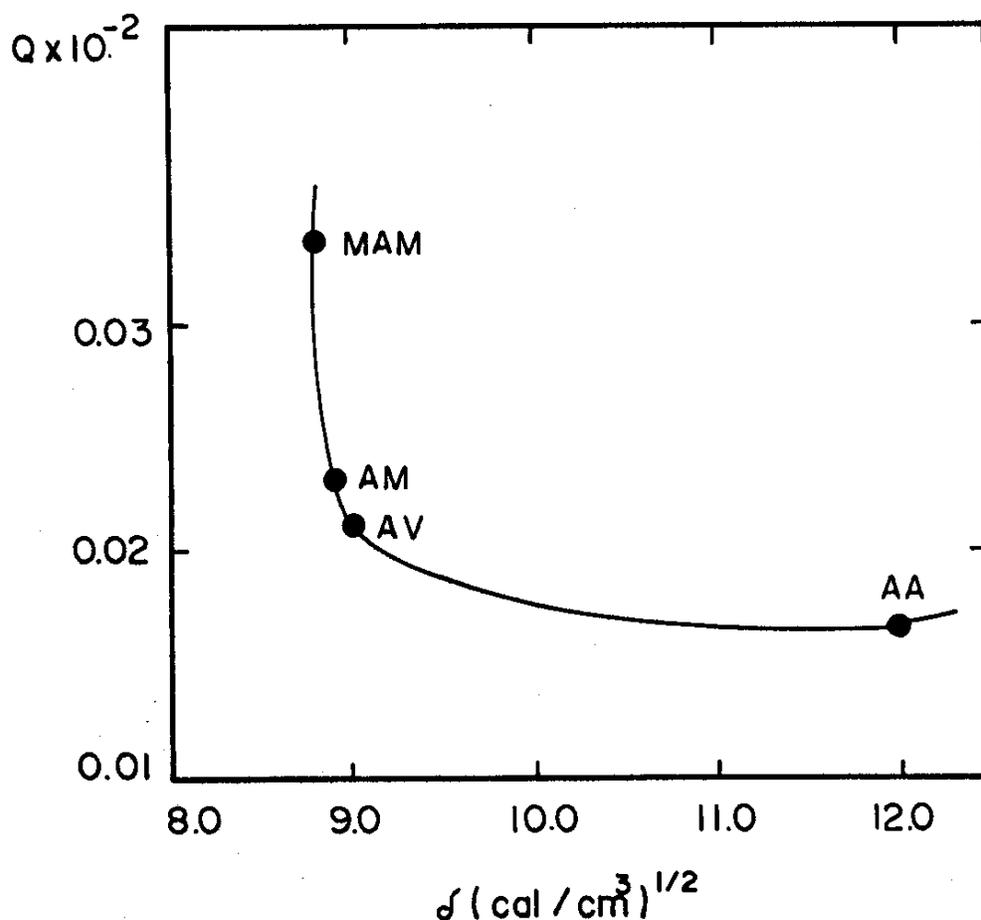


Figura (3) - Gráfico da % de monômero sorvido (Q) pelo LDPE versus parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ) para os monômeros

IV.2. Fotopolimerização

A polimerização de monômeros vinílicos por radiação UV envolve a formação de radicais livres. No caso dos compósitos, o rendimento da polimerização do monômero sorvido na matriz de LDPE irá depender basicamente de dois fatores: da velocidade de dessorção do monômero no filme de LDPE e da eficiência da etapa de iniciação no processo de polimerização. Com a finalidade de otimizar o método de obtenção dos compósitos duas medidas foram adotadas:

1. Uso do fotoiniciador
2. Fotólise à baixas temperaturas (10°C).

A primeira medida, o uso de fotoiniciador, tem por consequência o aumento na concentração de radicais livres e, portanto, do rendimento da polimerização. A segunda medida faz com que a velocidade de dessorção diminua, devido ao abaixamento da energia cinética das moléculas sorvidas e da diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas. A temperatura de fotólise foi estabelecida em experimentos prévios, em que foi observado que à temperatura de 10°C havia uma minimização na velocidade de dessorção.

Na tabela (2) são mostrados o efeito do uso da benzofenona como fotoiniciador no rendimento da fotopolimerização.

Os valores de P_s e P_B da tabela (2) foram calculados a partir de dados obtidos em experimentos realizados sob as mesmas condições, variando apenas quanto a presença ou ausência de benzofenona como fotoiniciador, respectivamente.

Comparando os resultados notamos que o efeito do fotoiniciador sobre o rendimento da reação aumenta na ordem: AA < AV <

Tabela 2 - % do polímero (P) incorporado ao LDPE com e sem o uso de Benzofenona como fotoiniciador

| monômero | P_S (%) | P_B (%) | aumento na Polimerização (%) |
|----------|-----------|-----------|------------------------------|
| MAM | - | 3,63 | 100,0 |
| AM | 0,55 | 1,78 | 69,0 |
| AV | 1,01 | 2,07 | 51,0 |
| AA | 0,913 | 1,69 | 46,0 |

P_S = % de polímero incorporado do LDPE à 10°C sem o uso do fotoiniciador

P_B = % de polímero incorporado ao LDPE à 10°C com o uso de fotoiniciador

aumento da polimerização (%): $100 - (P_S/P_B) \times 100$

AM < MAM. Conforme vemos na tabela (1), o MAM é o monômero cujo valor de δ ($8,8(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$) mais se aproxima do valor de δ para o LDPE ($8,1(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$) e, que portanto é sorvido em maior quantidade (Figura 1). Foi verificado experimentalmente em filmes de LDPE contendo MAM e irradiados por 24 horas, sem o uso de benzofenona, que não havia polimerização, nem dessorção significativa do monômero neste intervalo de tempo. Tais observações nos levam a concluir que o aumento de 100% na eficiência da reação de polimerização (tabela 2) se deva exclusivamente à presença do fotoiniciador. Observamos ainda, ao compararmos os valores de P_S e P_B da tabela (2) com valores de Q da tabela (1), que a presença de fotoiniciador faz com que haja um aumento da concentração

de radicais livres e portanto um aumento no rendimento de polimerização, de forma a atenuar o efeito de dessorção. Vejamos, por exemplo o caso do Ácido Acrílico (AA); onde a porcentagem do monômero sorvido no LDPE (Q) encontrada foi de 1,69 (tabela 1), enquanto que a porcentagem de polímero formado na matriz de LDPE sem o uso de benzofenona (P_s) foi de 0,913 e com o uso de benzofenona (P_B) foi 1,69 (Tabela 2). Este é um caso em que os efeitos de dessorção foram suprimidos. Observações similares podem ser estendidas aos outros monômeros (AV, AM e MAM).

IV.3. Caracterização do Compósito

A. Espectrometria Diferencial de Transmitância iv

A polimerização de monômeros vinílicos ocorre através de radicais livres formados a partir da abertura da dupla ligação entre os átomos de carbono. Por isso, à primeira vista, a principal diferença entre os espectros de iv dos monômeros vinílicos e seus respectivos polímeros é que os primeiros apresentam bandas características de ligação C=C, enquanto os polímeros não as apresentam.

Foi usado o espectro de transmitância iv do poliestireno, mais especificamente a banda de $1601,4 \text{ cm}^{-1}$, como padrão para calibração dos números de onda.

Os espectros diferenciais de transmitância iv para acetato de vinila (AV) sorvido em LDPE e para o poli(acetato de vinila) formado após a irradiação com luz UV são mostrados na figura (4). As atribuições para as bandas dos espectros do acetato de

vinila e seu respectivo polímero encontram-se na tabela (3).

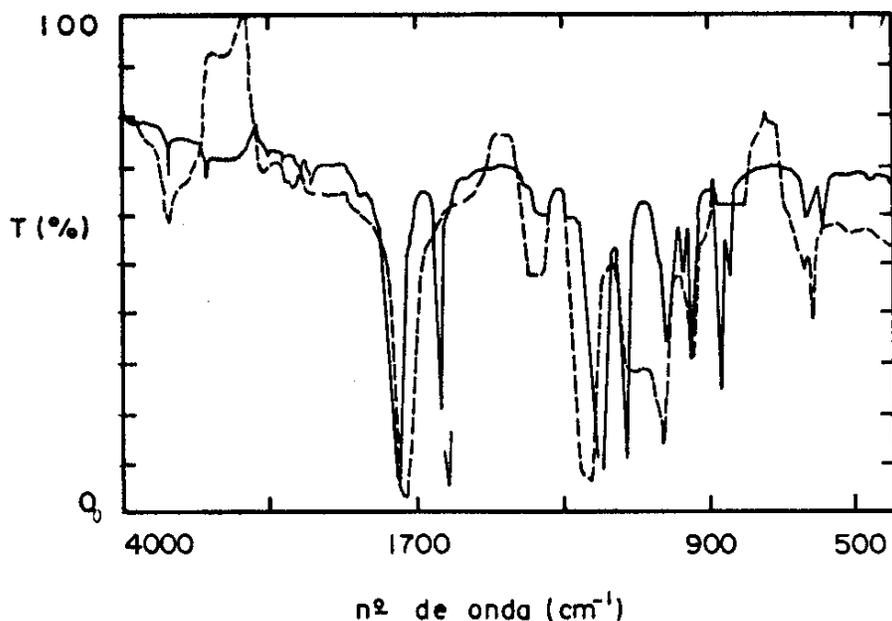


Figura (4) - Espectro iv diferencial: (—) LDPE tratado com Acetato de Vinila; (---) compósito LDPE-PVA.

Tanto as frequências observadas nos espectros iv do acetato de vinila como para poli(acetato de vinila) são concordes com dados da literatura^(34,35).

De Paoli et al⁽¹³⁾ observaram que o acetato de vinila sorvido em politetrafluoretileno (PTFE) apresenta bandas no iv deslocadas para frequências mais altas em cerca de 20 cm^{-1} , em relação a espectros transmitância iv para o monômero no estado líquido. Além disso, evidências como a redução da largura dos picos e o alto grau de cristalinidade do PTFE indicam que o monômero quando sorvido no referido polímero não se comporta como gás ou líquido, mas sim como em uma matriz. Para LDPE o efeito da matriz sobre os espectros de transmitância iv do monômero e seu

Tabela (3) - Atribuições para bandas dos Espectros Diferenciais de transmitância iv para Acetato de Vinila e Poli(acetato de vinila)

| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | | Intensidade relativa | Atribuição ^(34,35) |
|-----------------------|-------------------------|----------------------|---|
| Acetato de Vinila | Poli(acetato de vinila) | | |
| | 3450 | f | 2 x ν (C=O) |
| 3090 | | f | ν (CH) |
| 1760 | 1740 | F | ν (C=O) |
| 1640 | | m | ν (C=C) |
| 1410 | | f | δ (CH ₃) (as.) |
| 1370 | 1380 | f | δ (CH ₃) (s) |
| 1290 | | f | ν (C-C) |
| 1210 | 1230 | F | ν (C-O-C) (as.) |
| 1135 | | F | δ (CH ₃) (rock) |
| | 1110 | m | ν (C-O-C+C-C-C) |
| | 1040 | m,o | ν (-O-CH) |
| 1020 | | m | δ (CH ₂) (rock) |
| | 1020 | F | γ C-C-C (s) |
| 975 | 945 | m | δ (CH ₃) (rock) |
| 950 | | m | γ (CH ₂) (wag) |
| 870 | | m | γ (CH) |
| 850 | | m | ν (COC) (s) |
| 630 | 630 | f | δ (CO ₂) |
| 590 | 605 | f | δ (CH ₃ CO ₂) |

F = forte; m = média; f = fraca; s = simétrica; as = assimétrica; o = ombro; ν = estiramento; δ = deformação no plano; γ = deformação fora do plano.

respectivo polímero não é observado. Tal fato está relacionado ao menor grau de cristalinidade do LDPE e portanto com a menor rigidez das cadeias poliméricas que possibilita liberdade de rotação e vibração das moléculas sorvidas.

Espectros diferenciais de transmitância iv para metacrilato de metila (MAM) sorvido e para o poli(metacrilato de metila) formado, em filmes de LDPE, são mostrados na figura (5). As atribuições para as principais bandas dos espectros do metacrilato de metila e seu respectivo polímero encontram-se na tabela (4).

Os espectros diferenciais de transmitância iv para metacrilato de metila e poli(metacrilato de metila) são concordantes com a literatura (36,37,38).

Espectros diferenciais de transmitância iv para acrilato de metila (AM) sorvido e para poli(acrilato de metila) formado, em filmes de LDPE, são mostrados na figura (6). As atribuições para as principais bandas observadas nos espectros encontram-se na tabela (5).

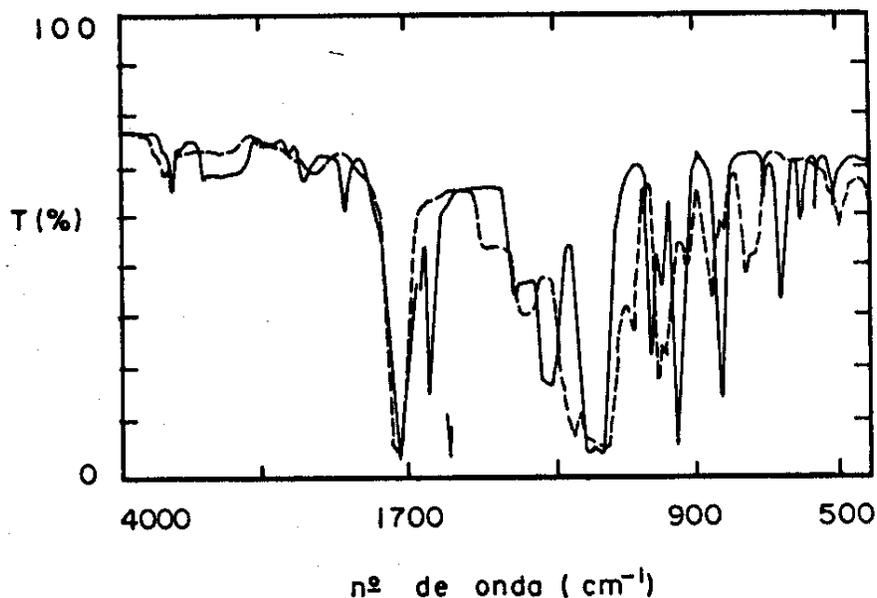


Figura (5) - Espectro iv diferencial: (—) LDPE/MAM; (---) LDPE/PMMA

Tabela (4) - Atribuições para as principais bandas dos Espectros Diferenciais de Transmitância iv para Metacrilato de Metila e Poli(metacrilato de metila)

| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | | Intensidade relativa | Atribuição (36,37,38) |
|-----------------------|-----------------------------|----------------------|--|
| Metacrilato de Metila | Poli(metacrilato de Metila) | | |
| 1720 | 1720 | F | $\nu(\text{C=O})$ |
| 1660 | | m | $\nu(\text{C=C})$ |
| 1635 | | m | $\delta(\text{C-H})$ |
| 1395 | 1380 | f | $\delta(\text{OCH}_3)$ |
| 1300 | 1250 | F | $\nu(\text{C-C-O})$ as+ $\nu(\text{C-O})$ |
| 1195 | 1195 | F | } $\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{C-H})$ |
| 1150 | 1140 | F | |
| 1010 | 1060 | m | $\nu(\text{C-C})$ |
| 985 | 985 | m | $\nu(\text{OCH}_3) +$ $\nu(\text{C-O-C})$ |
| 935 | | F | } $\gamma(\text{C-CH}_3)$ (rock) |
| | 965 | m | |
| | 910 | f | |
| | 840 | m | $\gamma(\text{CH}_2)$ (rock) |
| | 825 | f | $\nu(\text{C-O-C})$ |
| | 750 | f | $\nu(\text{C-C})$ |

(F = forte; m = média; f = fraca; as = assimétrica; ν = estiramento; δ = deformação no plano; γ = deformação fora do plano)

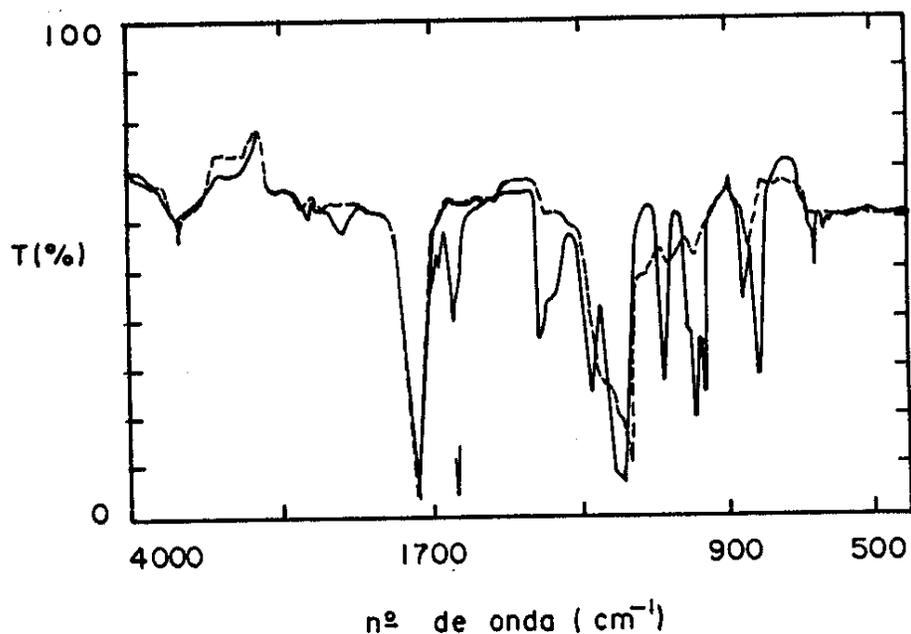


Figura (6) - Espectro iv diferencial: (—) LDPE tratado com Acrilato de Metila
 (---) compósito de LDPE-PMA

Os espectros diferenciais de transmitância iv para acrilato de metila e poli(acrilato de metila) são concordantes com a literatura^(34,39).

Espectros diferenciais de transmitância iv para ácido acrílico (AA) sorvido e para poli(ácido acrílico) formado em filmes de LDPE são concordantes com a literatura (figura (7)). As atribuições para as principais bandas observadas nos espectros encontram-se na tabela (6). Feairheller et al⁽⁴⁰⁾ observaram que as bandas correspondentes à vibrações $\gamma(\text{CH}_2)$ "twist" e "waging" não são resolvidas para o ácido acrílico no estado líquido. Porém, quando solidificado estas bandas são resolvidas. Na figura (7) podemos observar a resolução das bandas correspondentes a es

Tabela (5) - Atribuições para as principais bandas dos Espectros Diferenciais de Transmitância iv para Acrilato de Metila e Poli(acrilato de metila)

| ν (cm ⁻¹) | | Intensidade relativa | Atribuição (34,39) |
|---------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Acrilato de Metila | Poli(acrilato de Metila) | | |
| 1730 | 1730 | F | ν (C=O) |
| 1630 | | f | ν (C=C) |
| 1625 | | m | δ (C-H) |
| 1380-1360 | | m | δ (CH ₃) (s) |
| 1260 | | m | ν (C-C) + ν (C-O-C) |
| | 1240 | F | |
| 1200 | 1190 | F | δ (CH ₃) (rock) |
| 1180 | 1160 | F | δ (CH ₃) (rock) |
| 1070 | | m | δ (CH ₂) (rock) |
| 980 | | m | γ (CH ₂) (twist) |
| 960 | | m | γ (CH ₂) (wag) |
| 850 | | m | ν (COC) (s) |
| 810 | | m | γ (C-H) |
| 660 | | f | δ (CO ₂) |

(F = forte; m = média; s = simétrica; ν = estiramento; δ = deformação no plano; γ = deformação fora do plano)

tas vibrações (bandas em 980 e 970 cm⁻¹), que pode ser devida ao efeito da matriz de LDPE.

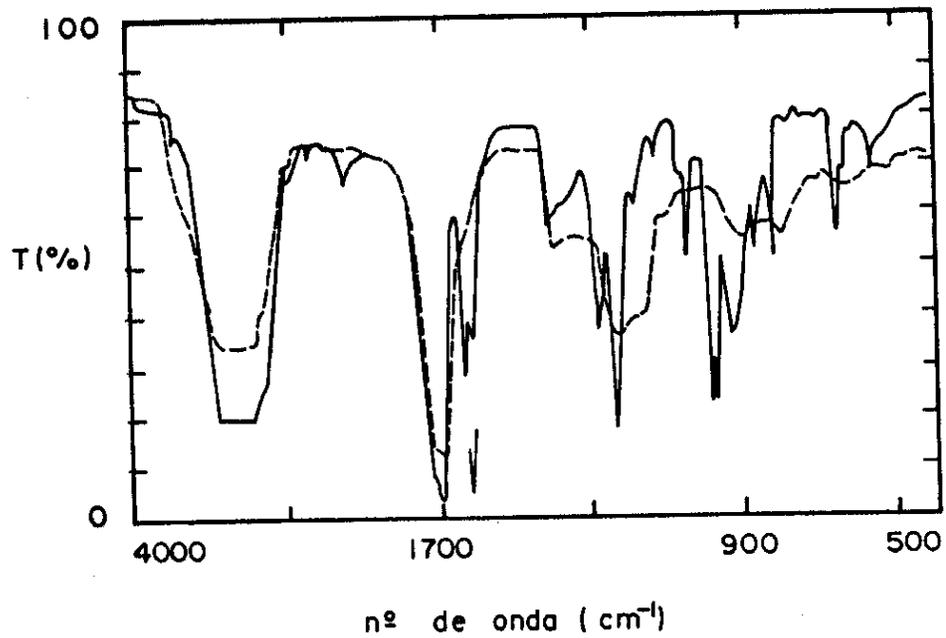


Figura (7) - Espectro iv diferencial: (—) LDPE tratado com Áci
do Acrílico
(--) compósito LDPE-PAA

Tabela 6 - Atribuições para as principais bandas dos Espectros diferenciais de Transmitância iv para Ácido Acrílico e Poli(ácido acrílico)

| ν (cm ⁻¹) | | Intensidade relativa | Atribuição ^(40,41) |
|---------------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------------|
| Ácido Acrílico | Poli(ácido acrílico) | | |
| 3200-2550 | 3500-2500 | F | ν (OH) |
| 1720 | 1700 | F | ν (C=O) |
| 1700 | | F | ν (C=O) |
| 1635 | | m | ν (C=C) |
| 1615 | | m | |
| 1410 | | f | ν (C-O) |
| | 1400 | m | δ (OH) + ν (C-O) |
| 1280-1270 | | m | ν (OH) |
| 1235 | 1230 | F | ν (C-C) |
| 1180 | 1160 | F | ν (C-O) + δ (OH) |
| 1065 | | f | δ (CH ₂) rock |
| 1040 | | m | δ (CH ₂) rock |
| 980 | | m | δ (CH ₂) twist |
| 970 | | m | δ (CH ₂) wag |
| 925 | 920 | m | δ (OH) |
| 860 | | m | δ (OH) |
| 820 | 810 | m | δ (CH) |
| 645 e 620 | | m | δ (CO ₂) |

(F = forte; m = média; f = fraca; ν = estiramento; δ = deformação no plano)

B. Espectroscopia de Reflectância Total Atenuada de iv

A Espectroscopia de Reflexão é uma técnica utilizada na caracterização de superfícies. Baseia-se no fato de que uma radiação sofre reflexão ao passar de um meio de alto índice de refração para um meio de baixo índice de refração, podendo dar origem a ondas evanescentes que se propagam paralelamente à interface. Estas ondas evanescentes podem retornar ao primeiro meio, de forma que a reflexão seja total, ou se o segundo meio for absorvente, poderá sofrer uma atenuação antes de retornar ao primeiro meio. Este fenômeno é chamado de Reflexão Total Atenuada (ATR) ⁽⁴²⁾. Em experimentos de ATR, a profundidade que a radiação penetra no material é dependente do comprimento de onda, porém é da ordem de 10.000Å , de forma que o espectro obtido é característico da superfície.

Para um mesmo material compósito foram obtidos espectros diferenciais de transmitância iv e espectros ATR. Nas figuras (8, 9, 10, 11 e 12) são mostrados os espectros.

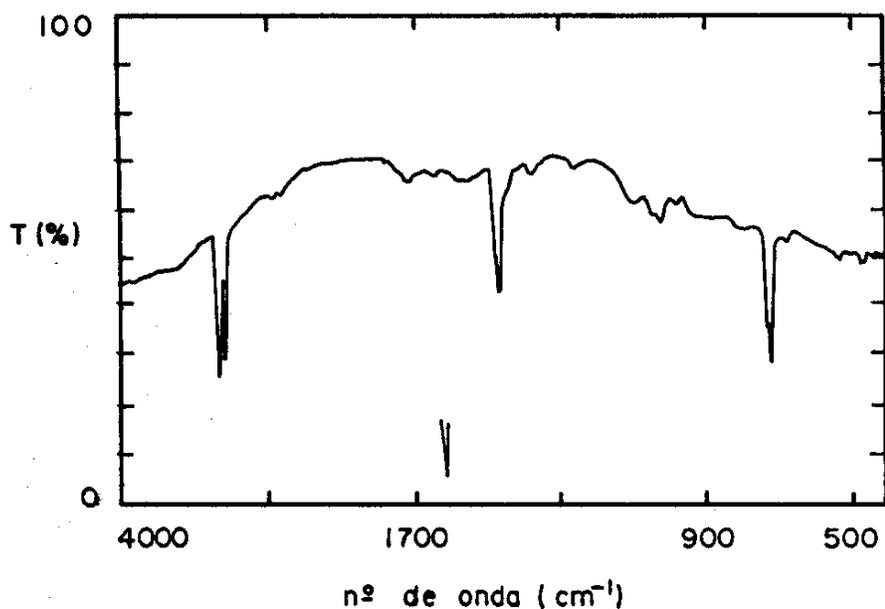


Figura (8) - Espectro iv ATR para LDPE.

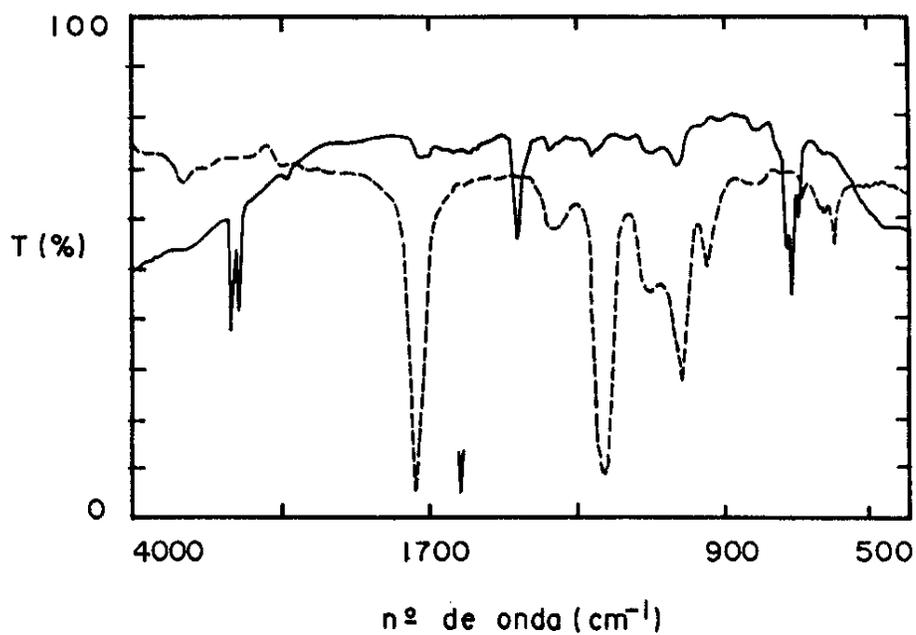


Figura (9) - (--) Espectro iv diferencial do compósito LDPE-PVA
(—) Espectro iv ATR

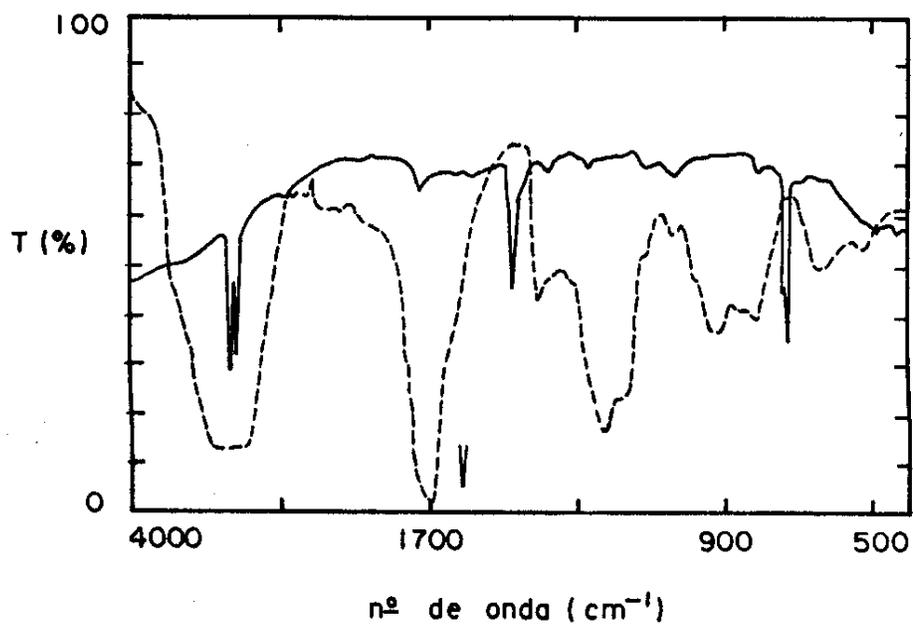


Figura (10) - (--) Espectro iv diferencial do compósito LDPE-PAA
(—) Espectro iv ATR

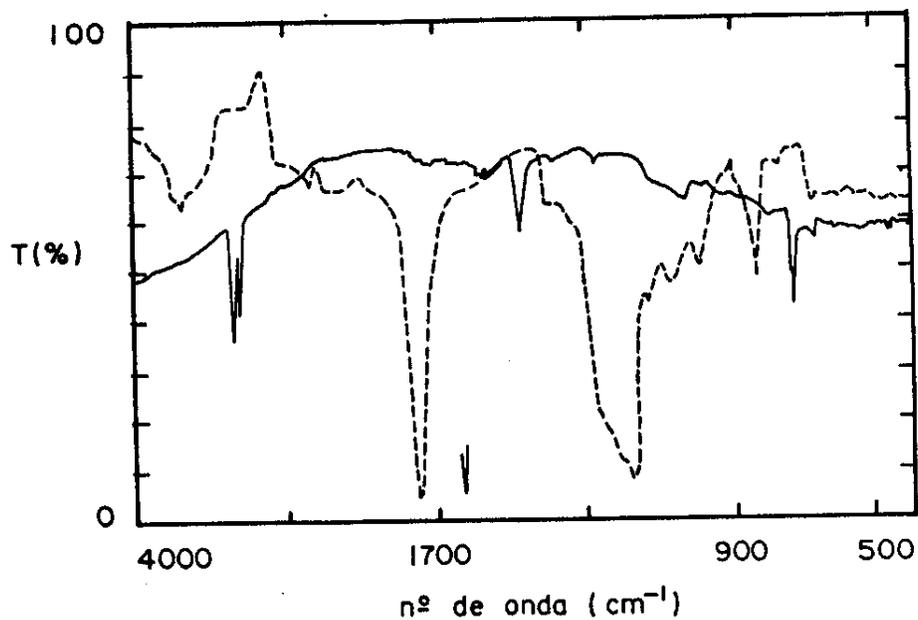


Figura (11) - (---) Espectro iv diferencial do compósito LDPE-PMA
(—) Espectro iv ATR

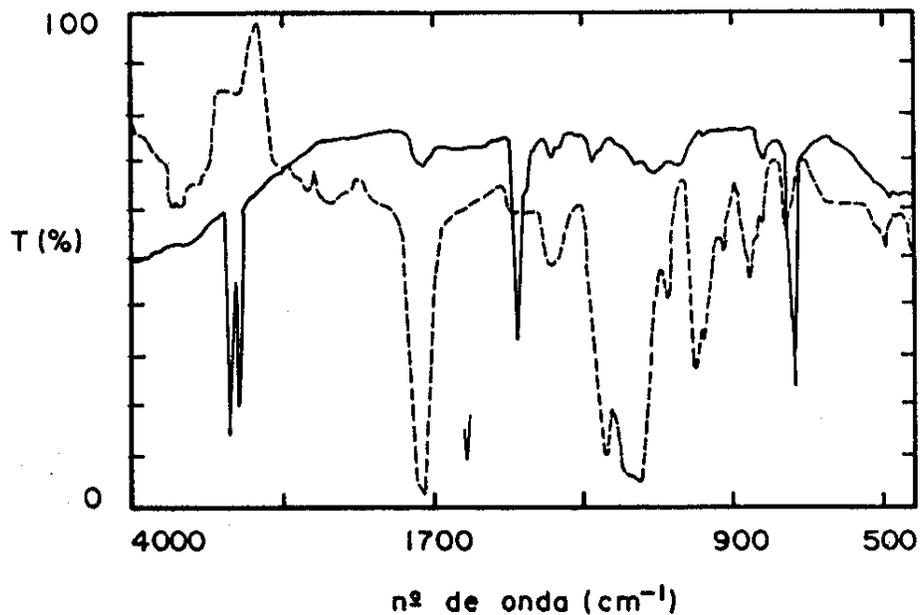


Figura (12) - (---) Espectro diferencial do compósito LDPE-PMMA
(—) Espectro iv ATR

Podemos observar que os espectros diferenciais de transmitância ν para os quatro compósitos (Figuras 9, 10, 11 e 12) acusam a presença de um polímero inserido na matriz do LDPE, enquanto os espectros ATR de ν são semelhantes entre si e características da superfície de LDPE (Figura (8)).

Na tabela (7) são mostrados os valores para a razão (A) entre as absorvâncias das bandas relativas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ do polímero inserido no LDPE e $\delta(\text{CH}_2)$ do LDPE, localizadas em ≈ 1730 e $\approx 1470 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, nos espectros diferencial de transmitância ν (A_{EDT}) e de ATR, (A_{ATR}) para cada compósito. Os valores de A_{ATR} são pequenos e os valores de A_{EDT} são no mínimo 6,5 vezes superior aos valores de A_{ATR} , o que permite concluir que o novo polímero se forma predominantemente no interior da matriz de LDPE.

Tabela (7)- Razão (A) entre as absorvâncias das bandas relativas a $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\delta(\text{CH}_2)$ para os espectros ATR (A_{ATR}) e diferencial de transmitância ν (A_{EDT}).

| Compósito | A_{ATR} | A_{EDT} | $A_{\text{EDT}}/A_{\text{ATR}}$ |
|-----------|------------------|------------------|---------------------------------|
| LDPE-PVA | 0,18 | 2,1 | 11,7 |
| LDPE-PMA | 0,11 | 1,9 | 17,3 |
| LDPE-PAA | 0,21 | 4,4 | 21,0 |
| LDPE-PMMA | 0,13 | 0,85 | 6,5 |

V. Bibliografia

1. J. Brandrup e E.H. Immergut, eds., "Polymer Handbook", 2a. ed. John Wiley, New York, 1974.
2. M. Kopietz, M.D. Lechner e D.G. Steinmeir, Makromol. Chem., Rapid Commun., 4, 113 (1983).
3. J.M. Papisov, O.E. Kusoolesa, S.V. Markov e A.A. Litmanovich, Eur. Polym. J., 20, 195 (1984).
4. M.A. De Paoli, R.J. Waltman, A.R. Diaz e J. Bargon, JCS Chem. Commun., 1015 (1984).
5. J.M.S. Henis e M.K. Tripodi, J. Membrane Sci., 8, 233 (1981).
6. M. Kawakami, Y. Yamashita, M. Iwamoto e S. Kawaga, J. Membrane Sci., 19, 249 (1984).
7. G. Oster, G.K. Oster, H. Morroson, J. Polym. Sci., 34, 671 (1959).
8. F. Galembeck; J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 15, 107 (1977).
9. Avny, L. Rebenfeld e H.D. Weigmann, J. Appl. Polym. Sci., 22, 125 (1978).
10. V.A. Kuznetsova, Yu. G. Kryazhev, Z.A. Rogovin, J. Appl. Chem. USSR, 37(6), 1327 (1964).
11. P.F.J. Kanitz e R.Y.M. Huang, J. Appl. Polym. Sci., 15, 67 (1971).
12. M.E. Galvin e G.E. Wnek, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 21, 2727 (1983).

13. M.A. De Paoli, I. Tamashiro e F. Galembeck, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 17, 391 (1979).
14. H.F. Mark, N.G. Gaylord e N.M. Bikales, eds., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology-vol. 12", John Wiley, New York, 1965, pag. 679.
15. A. Tager "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, Moscou, 1978, pág. 593.
16. R.J. Pace e A. Daytner, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 18, 1103 (1960).
17. G. Salomon e G.S. Van Amerongen, J. Polym. Sci., 2, 355 (1947).
18. C.E. Rogers, M. Fels e N.N. Li, "Recent Developments in Separation Science, CRC Press, Cleveland (1975).
19. A.S. Michaels e H.J. Bixter, J. Polym. Sci., 50, 393 (1961).
20. J.H. Hildebrand, "The Solubility of Non-electrolytes", 3ª ed., Reinhold, New York, 1950.
21. F. Galembeck, S.E. Galembeck, H. Vargas, C.A. Ribeiro, L.C. M. Miranda e C.C. Ghizoni, em "Surface Contamination-vol. 1" (editado por K.L. Mittal) Plenum Publishing Corporation, New York, p. 57.
22. V. Carassati, EPA Newsletter nº 21, Julho 1984 - pág. 12.
23. A. Ledwith, Pure & Appl. Chem., 49, 431 (1977).
24. Y. Ogiwara, M. Takumi e H. Kubota, J. Appl. Polym. Sci., 27, 3743 (1982).
25. J.A. Bousquet, B. Haidar, J.P. Fouassier e A. Vidal, Eur. Polym. J., 19, 135 (1983).

26. N.J. Turro, "Molecular Photochemistry", W.A. Benjamin, Inc., New York, 1967.
27. M.A. Sayed, J. Chem. Phys., 18, 2834 (1963).
28. K. Hirano, H. Sekino, M. Kurita, Y. Asami e R. Takagi, Polym. J. 11, 341 (1979).
29. S. Clarke e R.A. Shanks, J. Macromol. Sci.-Chem., A 17(1), 77 (1982).
30. E.A. Lissi e M.V. Encina, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 17, 2791 (1979).
31. V.M. Granchak, P.A. Kondratenko, V.P. Sherstyuk e I.I. Dilung, Polym. Sci. USSR, 22, 2045 (1980).
32. M.A. De Paoli e C.F. Rodrigues, Quim. Nova, 1, 16 (1978).
33. S.K. Ghosh, Makromol. Chem., 143, 181 (1971).
34. W.R. Fairheller, Jr. e J.E. Katon, J. Mol. Structure, 1, 239 (1967-68).
35. N.K. Roy, Indian J. Phys., 51B, 65 (1977).
36. M. Mihailov, S. Dirilkov, N. Peeva e Z. Georgieva, Makromol. Chem., 176, 789 (1975).
37. S. Dirlikov e J.L. Koenig, Appl. Spectroscopy, 33, 551 (1979).
38. Idem, Appl. Spectroscopy, 33, 555 (1979).
39. P. Carmona e J. Moreno, J. Mol. Structure, 82, 177 (1982).
40. W.R. Fairheller, Jr. e J.E. Katon, Spectrochim. Acta, 23A, 2225 (1967).
41. J.C. Leyte, L.H. Zuiderweg e H.J. Vledder, Spectrochim. Acta, 23A, 1397 (1967).

42. P.A. Wilks Jr., T. Hirschfeld, Appl. Spectroscopy Rev.,
1, 99 (1967).

CAPÍTULO 2 - PERMEABILIDADE DE GASES

I. Introdução

Materiais poliméricos em geral apresentam a propriedade de serem permeáveis a gases, vapores e líquidos. O primeiro relato sobre a permeabilidade de gases através de membranas poliméricas foi feito por Graham em 1829. Em seguida, Mitchell observou que gases diferentes permeiam membranas de borracha a velocidades diferentes⁽¹⁾. A partir de então, encontram-se na literatura inúmeros trabalhos voltados desde ao entendimento do processo de difusão a proposta de modelos explicativos, e até à obtenção de materiais poliméricos cada vez mais impermeáveis ou que apresentem permeabilidade seletiva.

A permeabilidade é uma propriedade importante na tecnologia de polímeros. Como exemplo, podemos citar o caso em que a propriedade de permeabilidade de poli(dimetilfenilsiloxano) é de importância crucial para sua aplicação como revestimento anticorrosivo. Batyaev et al⁽²⁾ estudaram o comportamento de poli(metilfenilsiloxano), curado com diferentes endurecedores, frente à permeabilidade de gases e relacionaram tal propriedade com a capacidade de proteção do material quando usado como revestimento anticorrosivo: quanto menor a permeabilidade de gases através do polímero, menor a "porosidade" e, conseqüentemente, maior a resistência ao ataque químico e à permeação de materiais corrosivos.

O uso de polímeros em sistemas de ar condicionado requer que o material apresente baixa permeabilidade a água e a ga

ses refrigerantes. Trextler⁽³⁾ estudou o comportamento de vários polímeros (Polietileno clorado, poliéster-uretano, copolímero etileno/acrílico, polietilenotereftalato (PET), polipropileno, etc) frente à permeação de água e de gases refrigerantes (CCl_2F_2 , CHClF_2 , F_3CCFH_2). Concluiu que dentre outros, o PET e o polipropileno apresentam baixam permeabilidade para as substâncias em questão e que portanto podem ser materiais usados em sistemas de ar condicionado.

O comportamento permeoseletivo de membranas poliméricas tem inúmeras aplicações: desalinação da água do mar, enriquecimento do ar com O_2 , separação de isômeros, etc⁽⁴⁾. Em alguns casos, o custo e os resultados obtidos não compensam o uso de membranas poliméricas, como é o caso de obtenção de O_2 : é mais viável obtê-lo por processos criogênicos. Em outros casos, como na produção de gás hélio, é mais viável o uso de permeação do ar através de membranas de poliestireno do que o uso do processo criogênico⁽⁵⁾.

Há basicamente dois mecanismos propostos para a permeação de pequenas moléculas através de sólidos: 1) fluxo através de poros da membrana; 2) difusão de moléculas dissolvidas na membrana⁽⁶⁾. O último mecanismo é observado em membranas não porosas ou microporosas e pode ser descrito pela sequência de eventos: 1) condensação do permeante na superfície do sólido (se o permeante for gás ou vapor); 2) sorção do permeante no sólido; 3) difusão do permeante; 4) dessorção do permeante no lado oposto do sólido; 5) evaporação do permeante (no caso de ser gás ou vapor)⁽⁵⁾. É sem dúvida o processo de permeação mais importante em sistemas poliméricos, o qual obedece à leis de Fick.

II. Teoria de Difusão

Difusão é um processo na qual matéria é transmitida de uma parte a outra de um sistema como resultado de movimentos moleculares aleatórios. A transferência de calor por condução também é devido a movimentos moleculares aleatórios e por isso há uma evidente analogia entre os dois processos. Fick adotou a equação matemática para transmissão de calor por condução, deduzida por Fourier, para a condução de massa em um dado sistema. Para um meio isotrópico, a teoria de difusão baseia-se na hipótese de que a velocidade de transferência de material em difusão através de uma unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração medido em relação à secção normal:

$$F = - D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

onde F é a velocidade de transferência de material por unidade de área; C é a concentração da substância em difusão; x é a coordenada normal à secção e D é o coeficiente de difusão. D tem dimensões de [(comprimento)²(tempo)⁻¹] em geral, cm²s⁻¹. O sinal negativo da equação 1 significa que a difusão ocorre na direção oposta ao aumento de concentração⁽⁷⁾.

A equação diferencial fundamental de difusão em um meio isotrópico é derivada da equação 1:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (2)$$

onde $\partial C/\partial V$ é a variação de concentração por unidade de volume; x , y e z são as coordenadas em cujas direções o material permeante está se difundindo. Para a maioria dos experimentos, o fluxo de substância ocorre em uma só direção, de modo que a equação 2 pode ser simplificada a:

$$\frac{\partial C}{\partial V} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

As equações 1 e 2 são conhecidos como a 1ª e a 2ª Lei de Fick, respectivamente, uma vez que foram deduzidas por Fick, por analogia direta às equações para condução de calor.

Essas equações são aplicáveis a meios isotrópicos. No entanto, há exemplos como de cristais, fibras textéis e filmes poliméricos onde as moléculas tem uma direção de orientação preferencial, que faz com que as propriedades de difusão difiram para diferentes direções. Meios que apresentam tais propriedades são conhecidos como meios anisotrópicos, sendo que a equação 3 para um experimento onde o fluxo de material permeante seja unidirecional passa a:

$$\frac{\partial C}{\partial V} = D_{11} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

onde D_{11} é coeficiente de difusão na a direção x ⁽¹⁾.

Em muitos casos reais o coeficiente de difusão não é constante, ou seja, é dependente da concentração, distância ou tempo (efeitos de relaxação)⁽⁷⁾. Para o caso em que o coeficiente de difusão é dependente da concentração a equação de difusão

unidirecional é:

$$\frac{\partial C}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5)$$

O coeficiente de difusão é uma importante propriedade do sistema e pode ser entendido como a resistência na transferência de massa através do material polimérico, da mesma forma que a condutividade térmica na transferência de calor e a viscosidade na transferência de momento⁽⁴⁾.

A solução da equação de difusão varia de acordo com as condições de cada experimento e se o coeficiente de difusão é dependente ou não da concentração. Métodos matemáticos para solução da equação de difusão quando o coeficiente de difusão é constante ou dependente da concentração foram apresentados por Crank⁽⁷⁾.

Consideremos o caso de uma membrana de espessura ℓ , cujas superfícies $x = 0$ e $x = \ell$, são mantidas à concentração C_1 e C_2 de um gás, respectivamente ($C_1 > C_2$) e para $0 < x < \ell$ a concentração é uniforme e igual a C_0 . Após um tempo (t) o estado estacionário é atingido, ou seja, a concentração permanece constante em todos os pontos da membrana. Neste caso a equação 3 fica⁽⁷⁾:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \quad (6)$$

tomando-se como constante o coeficiente de Difusão. Integrando a equação 6 duas vezes com respeito a x para as condições $X=0$ e

$x = l$ tem-se:

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C_1} = \frac{x}{l} \quad (7)$$

Esta equação permite ver claramente que a concentração varia linearmente através da membrana, de modo que a equação 1 pode ser escrita como:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{(C_1 - C_2)}{l} \quad (8)$$

Na prática as concentrações na superfície C_1 e C_2 não são conhecidas, mas sim a pressão do gás ou vapor p_1 e p_2 em ambos os lados da membrana. Assim a equação 8 é escrita preferencialmente como:

$$F = P \frac{(p_1 - p_2)}{l} \quad (9)$$

onde P é o coeficiente de permeabilidade. Se o coeficiente de difusão é a constante e a isoterma de sorção linear temos:

$$C = Sp \quad (10)$$

onde C é a concentração dentro da membrana em equilíbrio com a pressão externa p e S é o coeficiente de solubilidade e

$$P = DS \quad (11)$$

A equação 11 implica que o processo de permeação é resultado de dois processos distintos: solubilidade no polímero, o qual é um parâmetro termodinâmico e difusão, o qual é um parâmetro cinético que está relacionado com a mobilidade da molécula permeante dentro do polímero⁽⁴⁾.

O coeficiente de Permeabilidade é determinado a partir do estado estacionário de concentração do material em difusão na membrana. Já o coeficiente de Difusão pode ser determinado a partir do estado não estacionário.

A solução da equação de difusão, em um sistema onde o estado estacionário não foi atingido, para uma membrana de espessura l cujo coeficiente de Difusão é constante, fornece a quantidade total de substância permeante Q_t que atravessa a membrana em função do tempo (t) ⁽⁶⁾:

$$\frac{Q_t}{lC_1} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-D n^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (12)$$

Para $t \rightarrow \infty$, a contribuição exponencial pode ser desprezada e a equação 12 passa a:

$$Q_t = \frac{DC_1}{l} \cdot \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (13)$$

que é a equação de uma reta que intercepta o eixo dos tempos em:

$$\theta = \frac{l^2}{6D} \quad (14)$$

Dienes e Barrer usaram a equação 13 como base para um método experimental de obtenção de coeficiente de difusão, solubilidade e permeabilidade de gases analisando o estado estacionário (equação 9) e o estado transiente (equação 14).

II.1. Métodos de determinação dos parâmetros de transporte

(P, D e S)

Há três métodos que são comumente usados para determinar parâmetros de transporte de gases em polímeros:

1. Permeação Integral: no qual o permeante atravessa a membrana para dentro de uma câmara fechada e a quantidade total de permeante na câmara é medida em função do tempo.
2. Permeação diferencial: no qual a velocidade de permeação através da membrana é medida diretamente.
3. Medida de velocidade de sorção ou determinação da quantidade total de permeante sorvida em uma amostra de polímeros⁽⁸⁾.

Cada um dos métodos apresenta-se mais adequado para determinados sistemas. Por exemplo, o método de permeação diferencial é mais adequado nos casos em que a velocidade de permeação é alta e o estado estacionário é atingido rapidamente. Já o método de velocidade de sorção é bastante adequado para casos em

que o coeficiente de difusão é muito baixo: as medidas são feitas usando fibras ou microesferas do polímero que permite o rápido estabelecimento do equilíbrio de sorção.

O método de permeação integral é usado em casos em que a velocidade de permeação é baixa o suficiente para comprometer a precisão de medidas de velocidade de permeação diferencial. Um dos métodos mais usados para a análise dos dados de velocidade de permeação integral é o método desenvolvido por Dienes e Barrer, conhecido como "time lag" (tempo de retardamento).

II.2. Método "Time lag" (Tempo de retardamento)

O método faz uso de um sistema constituído por duas câmaras separadas entre si pela membrana em estudo. Em uma das câmaras cria-se uma pressão p_1 , da ordem de 1 atm, do gás em estudo e na outra cria-se o vácuo, p_2 . A quantidade de gás que atravessa a membrana é registrada em função do tempo⁽⁶⁾.

A solução da equação de Fick para este experimento foi descrita na seção II. A curva típica que se obtém nestes experimentos é mostrada na figura 1.

Usando as equações 9, 11 e 14 determina-se os coeficientes de permeabilidade, solubilidade e difusão, respectivamente.

O método de "tempo de retardamento" quando usado em um sistema onde o coeficiente de difusão depende da concentração, fornece um valor médio para θ e portanto para D ⁽⁷⁾. A técnica de medida de velocidade de sorção é talvez a mais adequada para obtenção dos coeficientes de permeabilidade, solubilidade e difu

são e sua variação com a concentração⁽⁴⁾.

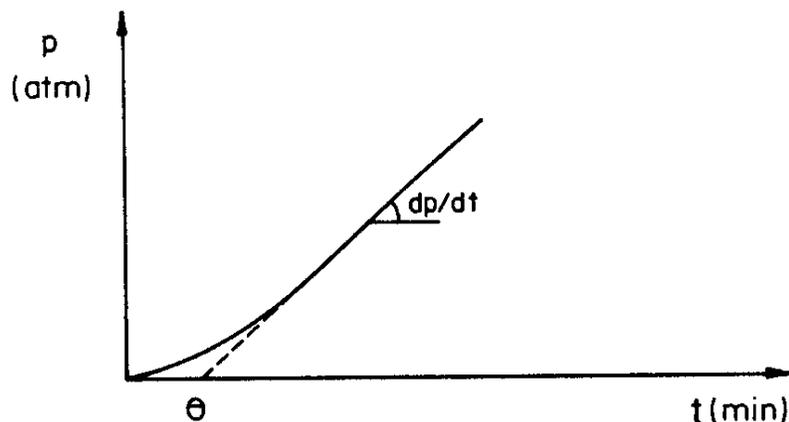


Figura (1) - Curva $p \times t$ obtida em experimentos de tempo de retardamento: θ é o "time lag" e dp/dt exprime a velocidade de permeação do gás no estado estacionário.

II.3. Fatores que afetam a difusão de gases em materiais poliméricos

Geralmente, a difusão de gases em polímeros não é complicada pela dependência do coeficiente de difusão com a concentração. Tal característica do sistema gás-polímero reflete a baixa interação entre as duas espécies em questão.

Desta forma, os fatores que influem na difusão podem ser considerados separadamente em termos da natureza do gás e da natureza do polímero⁽⁹⁾. Além destes fatores há outros a considerar, como por exemplo, temperatura e pressão. A seguir serão

discutidos alguns destes fatores.

1. Temperatura

A dependência dos coeficientes de difusão, solubilidade e permeabilidade com a temperatura pode ser expressa pelas equações de Arrhenius⁽⁴⁾:

$$P = P_0 \exp(-E_p / RT) \quad (15)$$

$$D = D_0 \exp(-E_d / RT) \quad (16)$$

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_s / RT) \quad (17)$$

onde E_p é a energia de ativação aparente para permeação, E_d é a energia de ativação aparente para difusão e ΔH_s é a entalpia de solução. Das equações 15, 16, 17 e 11, conclui-se que:

$$E_p = \Delta H_s + E_d \quad (18)$$

A sorção do gás ou vapor no polímero pode ser dividida em dois processos: condensação e mistura:

$$\Delta H_s = \Delta H_{\text{cond.}} + \Delta H_{\text{mist.}}$$

Para gases tais como H_2 , He, O_2 e N_2 o $\Delta H_{\text{cond.}}$ é desprezível e ΔH_s é dependente predominantemente de $\Delta H_{\text{mist.}}$. Para gases a entalpia de solução é pequena e positiva de modo que S aumenta apenas ligeiramente com o aumento de temperatura. Já p_a

ra vapores tais como NH_3 e H_2O o ΔH_s é negativo devido ao baixo valor de ΔH_{cond} . e por isso S é altamente dependente da temperatura⁽¹⁰⁾.

O processo de difusão depende do movimento browniano das cadeias poliméricas que possibilita a formação de passagens para as moléculas permeantes difundirem. Aumentando a temperatura haverá um aumento no movimento das cadeias poliméricas e portanto um aumento na possibilidade de formação de passagens, com conseqüente aumento na velocidade de difusão⁽⁴⁾. Assim, E_d é sempre positivo.

Das considerações feitas a ΔH_s e E_d conclui-se que E_p é positivo para gases. Contudo para vapores tais como H_2O em poliestireno, a entalpia de condensação ΔH_{cond} é significante e faz com que ΔH_s seja próximo ao E_d mas com sinal oposto. O resultado disto é que E_p é praticamente independente da temperatura para este caso⁽¹⁰⁾.

O fator pré-exponencial (P_o , D_o e S_o) pode ser associado com a estrutura polimérica, em termos de mudança de entropia durante a permeação ou relacionada ao volume livre⁽⁴⁾.

2. Pressão

O efeito da pressão sobre parâmetros de transporte pode ser complexo. Em sistemas onde há fortes interações entre soluto e a membrana observa-se desvios do comportamento ideal, em virtude de inchamento do polímero que varia com a pressão⁽⁵⁾. A pressão pode ainda afetar a probabilidade de formação de passagens no polímero, afetando também o coeficiente de difusão.

3. Natureza do gás

O tamanho e a forma da molécula permeante determina o tamanho da passagem que deve haver no polímero, ou seja, determina a magnitude de Ed .

Geralmente, o coeficiente de difusão diminui com o aumento de volume e estrutura da molécula permeante. Em alguns casos, a estrutura da molécula influi fortemente no coeficiente de difusão, como por exemplo, a adição de um grupo metila lateralmente à cadeia da parafina reduz muito mais o valor de D do que quando a cadeia de parafina tem seu comprimento aumentado de uma unidade de metileno. Isto sugere que a difusão ocorre preferencialmente na direção de seu comprimento⁽⁴⁾.

Para se ter uma idéia de como o tamanho da molécula influi na difusão, basta comparar a difusão de He (diâmetro = $1,9\text{Å}$) e H_2 (diâmetro = $2,4\text{Å}$) com borracha natural e em borracha sintética, onde o primeiro difunde de três a quatro vezes mais rápido do que o segundo⁽⁵⁾.

A magnitude do coeficiente de solubilidade também é afetada pelo tamanho e forma da molécula permeante. A dependência de S com o tamanho da molécula permeante pode ser explicada simplesmente a partir de considerações da lei de Raoult, ou seja, de que vapores mais facilmente condensáveis são mais solúveis⁽⁴⁾. McDonald e Huang⁽¹¹⁾ estudaram a solubilidade de gases em filmes de polietileno e observaram que a solubilidade aumenta na ordem: $CH_4 < C_2H_8 < C_3H_{12}$. À medida que aumenta o ponto de ebulição do gás ou vapor (aumento de energia de coesão), a solubilidade em polímeros aumenta. Ou seja, há um aumento na solubilidade à me

dida que a energia de coesão dos componentes aproximam-se⁽⁴⁾.

Se por um lado o coeficiente de difusão diminui com o aumento de tamanho e forma da molécula permeante, por outro lado o coeficiente de solubilidade aumenta. Isto faz com que o coeficiente de permeabilidade torne-se menos dependente destes fatores⁽⁴⁾.

4. Natureza do polímero

A composição e a estrutura de polímeros afetam os coeficientes de solubilidade, permeabilidade e difusão.

O valor da energia de ativação aparente para a difusão (E_d) está diretamente relacionado com a facilidade de formação de passagens de tamanho suficiente para as moléculas permeantes, que por sua vez está diretamente relacionada à densidade de energia coesiva das cadeias poliméricas. Qualquer fator que altere a magnitude da densidade de energia coesiva altera tanto a magnitude como a forma dos movimentos dos segmentos das cadeias e portanto afeta o processo de difusão⁽⁴⁾.

O grau de empacotamento macromolecular, de cristalinidade, de reticulação, a presença de aditivos, plastificantes, cargas, a copolimerização e etc., afetam o processo de difusão.

O aumento da densidade de polímeros amorfos geralmente diminui o coeficiente de difusão, devido a diminuição do volume livre. O grau de saturação das cadeias poliméricas também é outro fator que interfere. Aumentando o grau de saturação, diminui o coeficiente de difusão⁽⁹⁾.

A mobilidade das cadeias poliméricas é afetada por in

terações que podem ser de natureza de interações tipo ponte de hidrogênio, interações entre grupos polares ou simplesmente atrações de Van der Waals. A substituição de grupos na cadeia pode afetar a densidade de energia coesiva do polímero afetando a probabilidade de formação de furos. Isto pode ser visto em borrachas que apresentam grupos nitrilas pendurados na cadeia principal, que têm a permeabilidade diminuída com o aumento da porcentagem de grupos $-C\equiv N$. Um efeito similar é observado para átomos de cloro: a permeabilidade de gases em policloropreno é menor que para o polibutadieno e cis-poliisopreno⁽⁶⁾. Outros polímeros que apresentem grupos polares como OH, NH_2 e COOH também apresentam baixa permeabilidade. Já os polímeros em que as interações entre as cadeias são devido às forças de dispersão (polietileno, poliestireno, etc) apresentam alta permeabilidade⁽¹²⁾.

O efeito das dimensões de grupos substituintes na cadeia principal sobre parâmetros de transporte pode ser evidenciado comparando polietileno com poliisobutileno. O poliisobutileno é mais permeável a gases devido à estrutura ramificada que diminui a interação entre as cadeias principais e portanto diminui a energia de ativação para o processo de difusão⁽¹²⁾.

Materiais poliméricos podem ser modificados usando radiação e passar a ter suas propriedades de transporte afetadas. Irradiação de filmes de polietileno com radiação γ na presença de ar e no vácuo produz espécies oxidadas e reticulação, respectivamente. Medidas de permeação de metano e N_2 nestes filmes mostram que filmes irradiados ao ar tiveram um aumento em relação ao coeficiente de solubilidade. No entanto, os coeficientes de difusão e permeabilidade diminuíram⁽¹³⁾.

A copolimerização também pode modificar as propriedades de permeação de materiais poliméricos. Efeitos de copolimerização por enxerto de estireno e acrilonitrila em polietileno e politetrafluoretileno tem sido estudados⁽¹⁴⁾. Foi observado que a permeabilidade diminui até o nível de 20-30% de enxerto e a partir daí verifica-se um aumento no coeficiente de permeabilidade. A diminuição de P foi atribuída à diminuição do volume livre do polímero e o posterior aumento foi atribuído à quebra de cristalinidade do polímero devido ao alto nível de poliestireno enxertado. A quebra de cristalinidade dá origem a regiões amorfas por onde ocorre a permeação.

A esterificação de celulose diminui a densidade de energia coesiva, uma vez que grupos hidroxilas são trocadas por ésteres. Isto causa um aumento na difusão, mas a solubilidade irá depender da natureza do material permeante⁽¹⁵⁾.

4.1. Plastificantes

A presença de líquidos, principalmente plastificantes em polímeros afeta consideravelmente o processo de difusão. A presença de líquidos pré-absorvidos em polímeros pode aumentar a permeabilidade de gases devido a:

- a) Possibilidade de maior flexibilidade das cadeias poliméricas (devido à diminuição da densidade de energia coesiva entre as cadeias);
- b) Sendo líquido, o plastificante apresenta um volume livre maior que o apresentado por polímeros de forma que as moléculas difundem através dele. Isto é observado, por exemplo, em poli-

meros hidrofílicos como a celulose, que apresenta permeabilidade a gases maior quando úmida do que quando seca⁽⁶⁾. Em polímeros apolares o efeito da água é praticamente nulo, entretanto vapores de CCl_4 funcionam como plastificantes em tais casos.

Efeitos semelhantes são observados na permeação de N_2 ou O_2 em polímeros inchados com CO_2 . O CO_2 funciona como plastificante e faz com que o O_2 permeie o polietileno a uma velocidade até três vezes mais rápida do que quando no estado puro⁽⁵⁾.

4.2. Cargas ("fillers")

A presença de aditivos sólidos (zeolitos, carbono, etc) pode alterar o coeficiente de difusão. Estes aditivos podem adsorver o material permeante fazendo com que o coeficiente de difusão seja maior, em relação ao polímero sem aditivo. Para este caso, Paul e Kemp⁽¹⁶⁾ propuseram uma modificação na teoria envolvida em experimentos tempo de retardamento, considerando que o equilíbrio de sorção pode ser descrito pela lei de Henry e que as moléculas adsorvidas podem ser descritas pela isoterma de Langmuir. Assim a equação 14 passa a ter a forma:

$$\theta = \frac{\ell^2}{6D} \left(1 + Kf(y) \right) \quad (19)$$

onde $Kf(y)$ são parâmetros relacionados à isoterma de Langmuir e ao coeficiente de solubilidade da lei de Henry (S). Resultados experimentais concordam com o modelo proposto.

4.3. Heterogeneidade

O comportamento do processo de difusão em polímeros heterogêneos é muito mais complexo do que para polímeros homogêneos, desde que as propriedades de solução e difusão passam a ser função da posição, bem como da concentração e temperatura. O tipo e grau de heterogeneidade afetam consideravelmente as propriedades da membrana e isto é frequentemente manipulado para dar às membranas as características desejadas.

A heterogeneidade está relacionada à distribuição da composição da membrana com respeito a reticulação, cristalinidade, concentração de grupos polares, concentração de um homopolímero em outro e copolímero de enxerto. Membranas que apresentam um gradiente de não-homogeneidade, isto é, membranas poliméricas assimétricas, são de grande interesse. Muitas membranas biológicas são assimétricas o que lhes confere propriedades peculiares de transporte de massa.

O modelo matemático proposto por Rogers e Sternberg⁽¹⁷⁾ para o transporte de massa em membranas assimétricas, considera que o coeficiente de solubilidade total de um material permeante em uma membrana constituída de por exemplo dois polímeros, é a média ponderada das solubilidades:

$$S = S_1V_1 + S_2V_2 \quad (20)$$

onde S_1 e S_2 são coeficientes de solubilidade para o permeante nos polímeros puros 1 e 2. V_1 e V_2 são funções de posição e estão relacionados a quantidade dos dois polímeros em algum ponto.

Sob esta condição a equação 1 passa a:

$$F = -D\{[V_1S_1 + V_2S_2 + p(ds/dp)(dp/dx) + p\{S_1(dV_1/dx) + S_2(dV_2/dx)\}]\}$$

onde $ds/dp = V_1(ds_1/dp) + V_2(ds_2/dp)$

Esta equação revela que as características do sistema podem ser alteradas pela mudança das propriedades de solubilidade dos componentes ou variação na proporção de cada um.

4.4. Cristalinidade

Um grande número de polímeros apresentam cristalização parcial. Efeitos da cristalinidade de polímeros em relação ao processo de permeação demonstram que a solubilidade é diretamente proporcional ao conteúdo não cristalino, uma vez que a região cristalina é impermeável e aumenta a tortuosidade do caminho de difusão^(18,19). As regiões cristalinas diminuem a mobilidade dos segmentos das cadeias, aumentando a energia de ativação para o processo de difusão.

Brandt⁽²⁰⁾ estudou a dependência dos coeficientes de transporte de etano em polietileno com diferentes graus de cristalinidade. Conforme o esperado, observou que aumentando a densidade do polietileno havia uma diminuição dos coeficientes P, S e D.

4.5. Reticulação

A reticulação em polímeros diminui a mobilidade das cadeias fazendo com que a energia de ativação para o processo de difusão aumente.

Foi observado em filmes de polietileno irradiado com radiação γ que aumentando a dose de radiação havia uma diminuição no coeficiente de difusão para gases e vapores. Já o coeficiente de solubilidade é menos dependente do grau de reticulação, uma vez que este é função de interações entre o permeante e o permeado e não havendo modificação além da reticulação, não haverá modificação na natureza das interações⁽¹³⁾.

O coeficiente de permeabilidade sendo dependente de D e S deverá conseqüentemente, sofrer uma diminuição com o aumento da dose de irradiação.

4.6. Porosidade do polímero

A presença de microporos, lacunas ou defeitos dentro do polímero afetam o processo de difusão. Há evidências de que microporos estejam presentes na estrutura de polímeros amorfos abaixo ou próximo de T_g e de polímeros vítreos acima de T_g .

A distribuição, forma e tamanho de microporos depende da maneira de preparação e fabricação. Materiais poliméricos com um certo grau de cristalinidade que apresentam baixa mobilidade dos segmentos das cadeias poliméricas tendem a formar regiões com densidade de empacotamento diferentes. As regiões de menor densidade de empacotamento correspondem a uma lacuna na ma

triz. Este efeito é bastante pronunciado em polímeros de celulose em que se verifica uma baixa velocidade de rearranjo conformacional devido a baixa mobilidade dos segmentos das cadeias.

No processo de produção de polímero fatores como temperatura, composição da solução, velocidade de evaporação do solvente, tratamentos de recozimento, etc., influem na microestrutura da membrana⁽⁴⁾.

A presença de intercomunicação entre estes poros faz com que haja um processo de convecção do permeante, além do processo de difusão ativado⁽²⁾. Dependendo do tamanho do poro, o fluxo do permeante pode obedecer a diferentes leis⁽³⁾: Se o diâmetro do poro é consideravelmente maior que o caminho livre médio do gás o fluxo é laminar e obedece à lei de Poiseuille⁽⁷⁾; se o diâmetro do poro é menor que o caminho livre médio da molécula de gás, observa-se fluxo de Knudsen.

III. Parte Experimental

III.1. Aparelho para medida de velocidade de permeação integral de gases em filmes poliméricos - Descrição e Operação

O aparelho foi construído em bronze conforme figura (2). É constituído de duas câmaras, A e B, separadas entre si pelo filme polimérico em estudo, o qual é fixo no flange central por meio de dois anéis de vedação de borracha, tipo "O-ring". A fim de se evitar a deformação do filme polimérico devido à sucção, usa-se uma placa de metal sintetizado na câmara B como su-

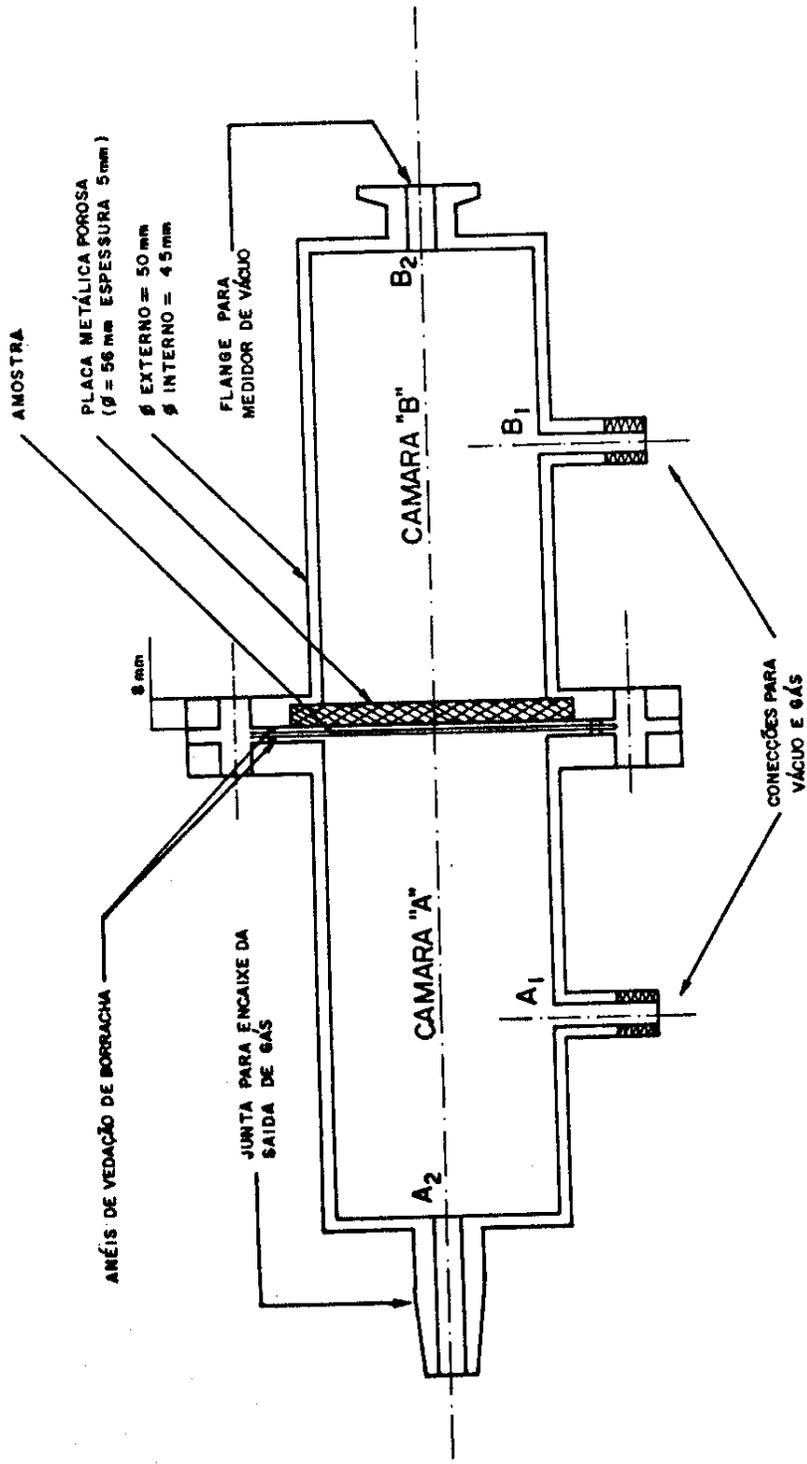


Figura (2) - Esquema do aparelho usado para medidas de permeabilidade.

porte para o filme. A câmara A apresenta duas aberturas A_1 e A_2 , sendo que A_1 é utilizada tanto para degasar o sistema como para introduzir o gás em estudo. A abertura A_2 é usada para manter a pressão do gás constante na câmara A. A câmara B também apresenta duas aberturas: B_1 que é utilizada no degasamento do sistema e B_2 na qual é acoplado o sensor do medidor de vácuo (Figura(3)).

As conexões entre as câmaras, bomba de vácuo, entrada e saída de gás são feitas de vidro, bem como as torneiras para alto vácuo. Na figura (3) é mostrado um esquema geral do aparelho.

A operação do aparelho consiste em fixar o filme polimérico entre as câmaras A e B e apertar os parafusos do flange o suficiente para evitar vazamento. A torneira T_3 é fechada e as torneiras T_1 e T_2 são abertas de forma a permitir o degasamento das câmaras A e B ao mesmo tempo. Para isto usou-se uma bomba de vácuo de duplo estágio tipo D-8A Leybold-Heraeus. Esta operação leva cerca de seis horas até o completo degasamento do filme polimérico, para garantir o equilíbrio no sistema. Uma vez estabelecido o vácuo ($\sim 7,1 \times 10^{-2}$ Pa), a torneira T_2 é fechada e a torneira T_1 é acionada no sentido de permitir a entrada de gás na câmara A e vedar a comunicação entre as câmaras A e B via conexão C. Ao mesmo tempo a torneira T_3 é aberta permitindo a saída de gás e mantendo a pressão constante na câmara A (pressão atmosférica).

A medida de vácuo é feita por um sensor de filamento Leybold-Heraeus acoplado a um medidor (Medidor Leybold-Heraeus tipo Thermovac modelo TR-201) que é acoplado a um registrador (Registrador LRB tipo 101). Este sistema permite medir a variação de pressão na câmara B com o tempo, devido a permeação do gás através do filme polimérico.

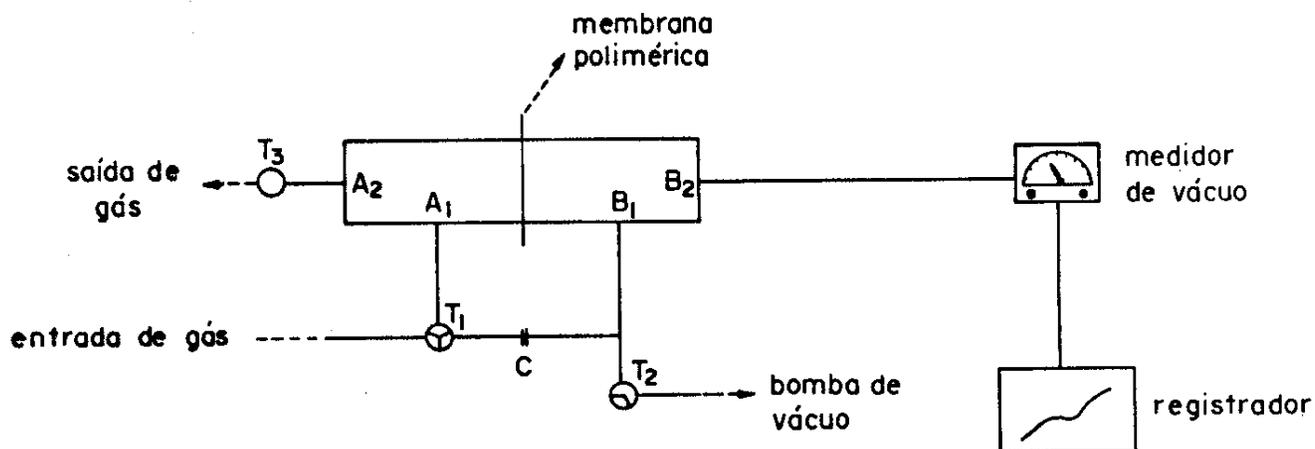


Figura (3) - Esquema geral do aparelho para medidas dos coeficientes de transporte

Com este aparelho foram feitas medidas de parâmetros de transporte de gases em membranas de LDPE (polietileno de baixa densidade) e seus compósitos.

III.2. Determinação do Estado Estacionário

O estado estacionário é determinado segundo o método proposto por Paul e Kemp⁽¹⁶⁾.

O método consiste em introduzir o gás em estudo na câmara A (Figura (2)), previamente degasada, e deixar o gás permear a membrana por um tempo que seja da ordem de três a quatro ve-

zes o valor esperado para θ . Após este tempo, a câmara B é novamente degasada, enquanto a câmara A continua com gás, por um tempo igual a θ para garantir que o estado estacionário seja atingido. A seguir, fecha-se a torneira T_2 (Figura(3)) e prossegue-se o registro do aumento de pressão na câmara B em função do tempo.

Se as inclinações da curva (Figura (4)) antes $((dp/dt)_1)$ e depois $((dp/dt)_2)$ forem iguais, então teremos certeza que o estado estacionário foi atingido.

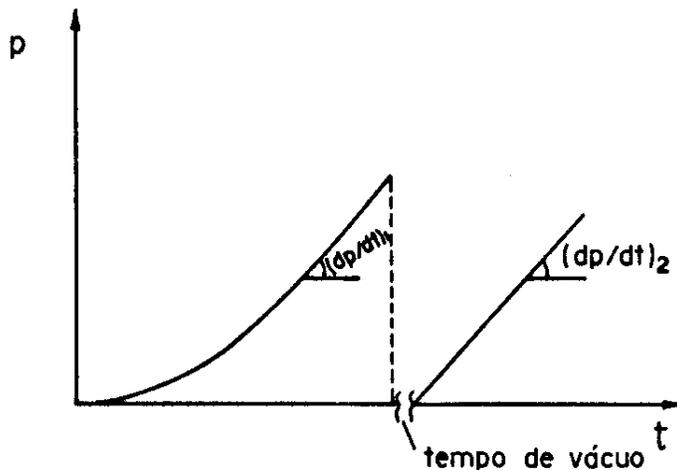


Figura (4) - Determinação do Estado Estacionário

IV. Resultados e Discussão

IV.1. Análise do Aparelho

A principal fonte de erros em experimentos de tempo de retardamento é o vazamento de vácuo. Este vazamento é aleatório, podendo ter contribuição de vapores, como por exemplo, da graxa utilizada nas junções e torneiras e de outras substâncias adsor-

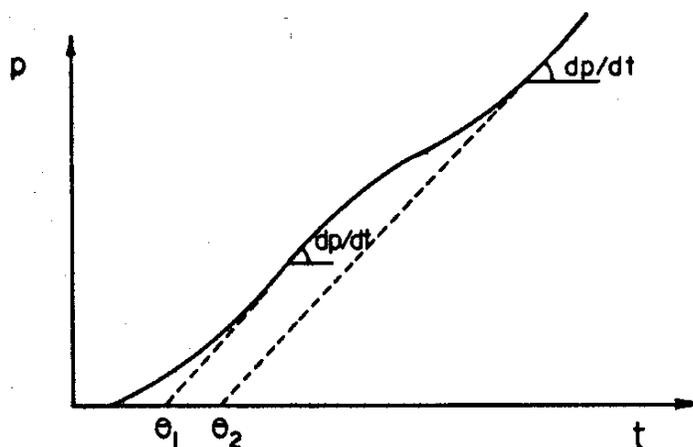
das nas paredes do aparelho.

A fim de se avaliar a magnitude desse vazamento foram estabelecidas as curvas de vazamento, como segue: As câmaras A e B (Figura(2)) separadas por uma membrana polimérica foram degasadas por um período de 6 horas para garantir o completo degasamento do aparelho e da membrana. A partir de então, foi registrado o aumento de pressão na câmara B, devido ao vazamento, em função do tempo. Nestes experimentos foi verificado que o aumento de pressão na câmara B é da ordem de $1,7 \times 10^{-5}$ Pa/s.

Em consequência dos vazamentos, o uso do aparelho fica restrito aos materiais poliméricos cuja velocidade de permeação de gases através dos mesmos seja no mínimo da ordem de $1,7 \times 10^{-3}$ Pa/s.

A. Determinação de θ

O aparelho utilizado para medir os parâmetros de transporte de gases permite conhecer a quantidade total de gás, expressa em unidade de pressão, que atravessa a membrana em função do tempo (t). O esquema da curva experimental (p x t) obtida é mostrada na figura (5).



Figura(5) - Curva experimental de p x t

(θ = "time lag"; dp/dt = quantidade de gás que atravessa a membrana em função do tempo, no estado estacionário)

Como podemos observar a curva exibe dois valores para θ , o que dificulta a determinação do seu valor real. O comportamento anômalo do sistema indica que o método ou o aparelho usado não é adequado para a determinação do coeficiente de difusão e, conseqüentemente, do coeficiente de Solubilidade. No entanto o coeficiente de Permeabilidade pode ser determinado usando o mesmo aparelho e o método "time-lag", para o sistema em questão.

O método do estado estacionário é utilizado para garantir a veracidade dos valores para o coeficiente de Permeabilidade.

B. Teste do Estado Estacionário

Um dos principais erros da metodologia de cálculo do coeficiente de Permeabilidade (P) é a escolha inadequada do trecho linear da curva $p \times t$, principalmente em sistemas onde o estado estacionário demora a ser atingido. Tal erro pode ser evitado usando o método para determinação do estado estacionário descrito anteriormente.

Resultados de dp/dt para O_2 e CO_2 em LDPE de espessura 0,50 mm antes e depois do vácuo são apresentados na tabela (1).

Tabela (1) - Valores de dp/dt obtidos a partir da determinação do estado estacionário

| dp/dt (Pa/s) | O_2 | CO_2 |
|--------------------------|----------------------|-----------------------|
| Antes do vácuo | $4,7 \times 10^{-3}$ | $1,04 \times 10^{-2}$ |
| Após o vácuo $(dp/dt)_2$ | $4,6 \times 10^{-3}$ | $1,1 \times 10^{-2}$ |
| desvio | $\approx 3\%$ | $\approx 5\%$ |

O desvio entre as medidas $(dp/dt)_1$ e $(dp/dt)_2$ não excedem a 5%, de maneira que o teste do estado estacionário permite determinar o valor de dp/dt e indiretamente θ , com a segurança de que o estado estacionário do experimento foi atingido.

C. Confronto entre resultados obtidos e resultados da literatura

Com a finalidade de analisar os resultados obtidos e a validade da metodologia usada para efetuar os cálculos, foram feitas medidas dos parâmetros de transportes de gases em filmes de LDPE com o coeficiente de permeabilidade (P) conhecido⁽²¹⁾. Os resultados são apresentados na tabela (2).

Para os gases O_2 e CO_2 observamos os desvios do coeficiente de permeabilidade (P) entre os valores obtidos e fornecidos pelo fabricante de 7,3% e 8,1%, respectivamente.

Tabela 2 - Coeficiente de Permeabilidade (P) de O_2 e CO_2 em Filmes de LDPE com espessura 0,10 mm

| | Gás | $p \times 10^{13}$ ($cm^2/s.Pa$) | Densidade do LDPE (g/cm^3) | Temperatura ($^{\circ}C$) |
|------------|--------|---------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| LDPE (*) | O_2 | $2,3 \pm 0,2$ | 0,922 | 18-20 |
| | CO_2 | $9,2 \pm 0,5$ | | |
| LDPE (**) | O_2 | 2,09 | | 25 |
| | CO_2 | 8,48 | | |
| LDPE (***) | O_2 | 1,60 | | |
| | CO_2 | 6,76 | | |

(*) Valor obtido; (**) Valor fornecido pelo fabricante; (***) Valor calculado à partir da Equação de Arrhenius (equação (15)) para a temperatura de $20^{\circ}C$.

Aplicando o método estatístico "t" de Student⁽²²⁾ para a análise dos resultados, verificamos que a um nível de 99% de certeza não há diferença significativa entre os valores do coeficiente de permeabilidade para O₂ e CO₂ obtidos e os da literatura⁽²¹⁾. No entanto, fatores como a temperatura, o método e aparelho usados para a determinação dos parâmetros de transporte devem ser considerados. A diferença 5-7°C entre a temperatura usada nos experimentos e o da literatura, em concordância com a equação de Arrhenius (equação (15)) para a dependência do coeficiente de permeabilidade com a temperatura, deveria fazer com que o valor de P obtido fosse menor: Para a energia de ativação para o processo de permeação (E_p) do CO₂ e O₂ em polietileno, 34 e 41 KJ/mol⁽⁴⁾, respectivamente, deveríamos esperar que P tivesse valores próximos a $6,76 \times 10^{-13}$ e $1,60 \times 10^{-13}$ cm²/s.Pa para CO₂ e O₂, respectivamente. Ou seja, os valores obtidos a 5-7°C abaixo da temperatura da literatura deveriam ser 40% menores que os encontrados.

Esta diferença de 40% poderia ter origem em diversos fatores, por exemplo, os gases usados não sofreram nenhum processo de purificação, nem mesmo uma desumidificação. Polietileno de baixa densidade é obtido industrialmente com catalisadores diferentes, levando a pequenas variações no peso molecular médio, na densidade e no grau de cristalinidade. O filme de polietileno usado provém de fontes diferentes dos usados na literatura. O próprio método usado pode ser a origem desta diferença, uma vez que os métodos para determinação dos parâmetros são dependentes do sistema (cada método mostra-se mais adequado para um determinado sistema⁽⁸⁾), por isso só há sentido comparar valores de P,

D e S obtidos por um mesmo método e para um mesmo material.

Apesar de não podermos atribuir à diferença de 40% causas concretas, o aparelho bem como o método "time-lag" utilizado para LDPE e seus compósitos possibilitou a obtenção de dados reprodutíveis.

A precisão obtida para o aparelho de "time-lag" foi estimada através do método estatístico "t" de Student⁽²²⁾. Com 99% de certeza, o limite de confiança para a determinação tanto do coeficiente de difusão como o de permeabilidade é de $\pm 8\%$.

IV.2. Coeficientes de Permeabilidade (P)

Os coeficientes de permeabilidade para CO_2 , O_2 e N_2 em LDPE e seus compósitos obtidos neste trabalho usando o método descrita encontram-se na tabela (3).

Tabela 3 - P para CO₂, O₂ e N₂ em LDPE e seus compósitos

| | | LDPE | LDPE-PAA | LDPE-PVA | LDPE-PMMA | LDPE-PMA |
|-------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| P x 10 ¹³ | N ₂ | 0,71 ± 0,01 | 0,73 ± 0,03 | 0,98 ± 0,08 | 1,07 ± 0,05 | 1,02 ± 0,02 |
| (cm ² /s.Pa) | O ₂ | 2,3 ± 0,2 | 3,2 ± 0,5 | 2,6 ± 0,2 | 2,2 ± 0,4 | 2,0 ± 0,2 |
| | CO ₂ | 9,2 ± 0,3 | 9,8 ± 0,7 | 7,5 ± 0,2 | 7,1 ± 0,3 | 9,2 ± 0,2 |
| LDPE | - Polietileno de baixa densidade | | | | | |
| LDPE-PAA | - Polietileno/Poli(ácido acrílico) | | | | | |
| LDPE-PVA | - Polietileno/Poli(acetato de vinila) | | | | | |
| LDPE-PMA | - Polietileno/Poli(acrilato de metila) | | | | | |
| LDPE-PMMA | - Polietileno/Poli(metacrilato de metila) | | | | | |

V. Bibliografia

1. R.M. Felder e G.S. Huvard, "Methods of Experimental Physics-
vol. 16C", Academic Press, New York (1980).
2. E.A. Batyaev, N.P. Kharitonov, A.S. Kuzinets e A.A. Bessonov,
J. Appl. Chem. USSR, 54, 1686 (1981).
3. H.E. Trestler, "The Permability Resistance of Polymers to Air
Conditioning Refrigerants and Water", General Motors Research
Laboratories, Warren, Michigan, Research Publication, GMR-3955,
27-30 Abril 1982.
4. C.E. Rogers, M. Fels e N.N. Li, "Recent Developments in Sepa-
ration Science, CRC Press, Cleveland (1975).
5. W.E. Brown e S.B. Tuwiner em "Diffusion and Membrane Technolo-
gy" (editado por S.B. Tuwiner), American Chemical Society
Monograph Series - nº 156, Reinhold Publishing Corporation,
New York, 1962, pag. 125.
6. A. Tager, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers,
Moscou, 1978, pag. 685.
7. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press,
Oxford 1975.
8. R.M. Felder, J. Membr. Sci., 3, 15 (1978).
9. J. Crank e G.S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic Press.
New York, 1968.
10. H.F. Mark, N.G. Gaylord e N.M. Bickales, eds., Encyclopedia
of Polymer Science and Technology - vol. 9", John Wiley, New
York, 1965.
11. Raw MacDonald e R.Y.M. Huang, J. Appl. Polym. Sci., 26, 2239
(1981).

12. S.A. Reittinger, Rubber Chem. Tech., 19, 385 (1946).
13. P.J.F. Kanitz e R.Y.M. Huang, J. Appl. Polym. Sci., 14, 2739 (1970).
14. P.J.F. Kanitz e R.Y.M. Huang, J. Appl. Polym. Sci., 15, 67 (1971).
15. H.F. Mark, N.G. Gaylord e N.M. Bikales, eds., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", ed. por H.F. Mark, John Wiley, New York, 1965.
16. D.R. Paul e D.R. Kemp, J. Polym. Sci.: Symposium n^o 41, 79 (1972).
17. C.E. Rogers e S. Sternberg, J. Macromol. Sci. Phys., B5(11), 189 (1971).
18. A.S. Michaels e H.J. Bixter, J. Polym. Sci., 50, 393 (1961).
19. A.S. Michaels e H.J. Bixter, J. Polym. Sci., 50, 413 (1961).
20. W.W. Brandt, J. Polym. Sci., 41, 403 (1959).
21. Poliefinas - Catálogo para Petrothene - LDPE - setembro 1982.
22. G.G. Paradine, B.H.P. Rivett, "Métodos Estatísticos para Tecnologistas", EDUSP, São Paulo, 1974, pág. 118.

CAPÍTULO 3 - CONCLUSÃO - PERMEAÇÃO E COMPÓSITO

O compósito de LDPE foi preparado a partir da sorção de monômeros vinílicos em filmes de polímero, seguida por irradiação com radiação uv. Polietileno é um polímero que apresenta estrutura semicristalina e é sabido que regiões cristalinas são impermeáveis a gases, vapores e líquidos^(1 e 2). Desta forma, o monômero é sorvido na região amorfa de polietileno, onde é polimerizado. Estando as regiões cristalinas dispostas aleatoriamente, podemos considerar os compósitos de LDPE como sendo materiais homogêneos. Portanto, o método de tempo de retardamento é, teoricamente, adequado para as medidas dos parâmetros de transporte.

A diferença básica entre filmes de LDPE e seus compósitos pode, em primeira aproximação, ser expressa somente em termos da natureza do polímero inserido na matriz do LDPE. Isto porque no processo de sorção do monômero não são observadas anomalias a nível macroscópico perceptível (por exemplo, inchamento) que poderiam alterar a microestrutura do polímero, bem como a distribuição das regiões cristalinas. Além disso, a quantidade de material incorporado ao polietileno (2-4%) é bastante pequena para causar alterações significativas na estrutura do polímero de partida.

I. Comportamento do Coeficiente de Permeabilidade em relação aos gases

Na figura (1) é mostrado o comportamento do coeficiente de Permeabilidade (P) em relação aos parâmetros de solubilidade de

Hildebrand (δ) dos gases CO_2 , O_2 e N_2 (tabela 1).

Tabela 1 - Propriedades dos Gases N_2 , O_2 e CO_2

| | $\delta (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ (3) |
|---------------|--------------------------------------|
| N_2 | 5,9 |
| O_2 | 7,2 |
| CO_2 | 8,9 |

Na figura (1) é possível observar que o LDPE e seus compósitos tem comportamento semelhante quanto ao coeficiente de permeabilidade, ou seja, o valor de P para os gases aumenta à medida que os valores de δ também aumentam. No entanto, para N_2 e O_2 praticamente não há diferença entre os valores de S. Já para CO_2 os valores de S para os diferentes compósitos começam a diferenciar entre si.

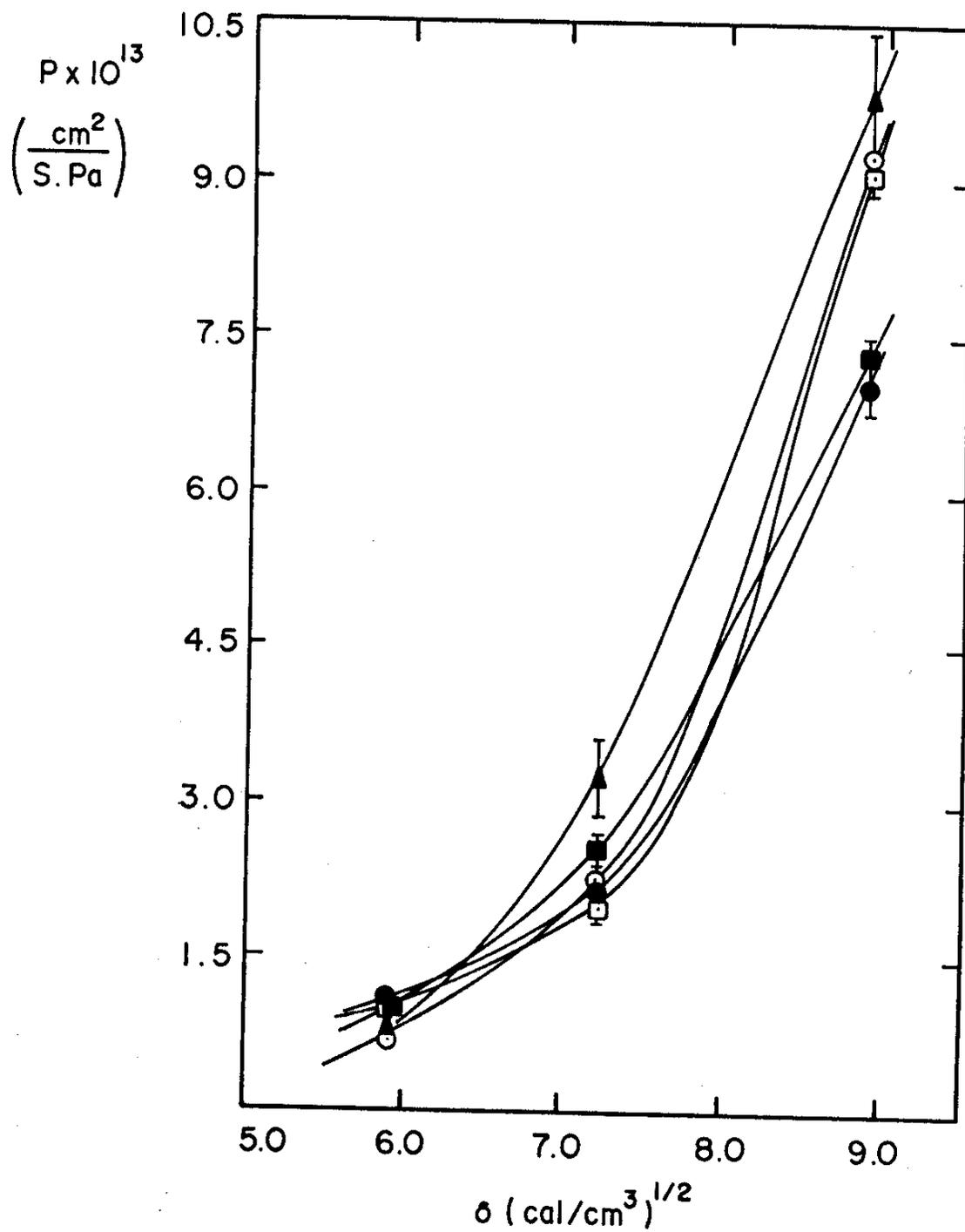


Figura (1) - Coeficiente de Permeabilidade (P) em função do parâmetro de solubilidade (δ) dos gases (○ LDPE; ▲ LDPE-PAA; ◻ LDPE-PMA; ■ LDPE-PVA e ● LDPE-PMMA). Os desvios experimentais foram calculados para a média de três medidas experimentais.

II. Compósitos x Homopolímeros

Na literatura encontram-se inúmeros trabalhos voltados para interpretação dos resultados experimentais, os quais, na maioria das vezes, são restritos à análise de interações entre moléculas permeantes e polímero. Em I os resultados foram interpretados sobre esta mesma base. No entanto, é interessante observar o comportamento do compósito em relação aos polímeros que o compõem. Na tabela (2) são apresentados dados da literatura para PMMA⁽⁴⁾ e PVA⁽⁵⁾ e os dados obtidos para LDPE e os compósitos LDPE-PMMA e LDPE-PVA.

Tabela (2) - Coeficiente de Permeabilidade de Homopolímeros e Compósitos

| | $P \times 10^{13}$ (cm ² /s.Pa) | | |
|-----------|---|----------------|----------------|
| | CO ₂ | O ₂ | N ₂ |
| LDPE | 9,2 | 2,3 | 0,71 |
| PMMA | 43,7 | 8,6 | 4,91 |
| PVA | 3,5 | 0,4 | 0,10 |
| LDPE-PMMA | 7,1 | 2,2 | 1,07 |
| LDPE-PVA | 7,5 | 2,6 | 0,98 |

Ao compararmos os coeficientes de permeabilidade para CO₂, N₂ e O₂ através de PMMA, LDPE e o compósito LDPE-PMMA verificamos o comportamento do compósito frente a fenômenos de transporte não pode ser explicado simplesmente a partir de considera-

ções sobre cada um dos componentes isolados. Comparando os valores de P para CO_2 através de LDPE, PMMA e LDPE-PMMA ($9,2 \times 10^{-13}$, $43,7 \times 10^{-13}$ e $9,1 \times 10^{-13}$ $\text{cm}^2/\text{s.Pa}$, respectivamente) observamos que o compósito apresenta valor menor do que para os dois polímeros que o compõe. Comportamento similar pode ser observado para O_2 . No entanto, para N_2 o valor de P para o compósito é intermediário aos dos dois homopolímeros.

No caso do compósito LDPE-PVA, o seu comportamento frente à permeação de gases também não pode ser entendido a partir de dados sobre a permeação nos homopolímeros que o compõe, conforme podemos observar na tabela (2).

No entanto, é possível perceber que o comportamento do compósito tende a ser característico da mistura dos polímeros e menos dependente das características de cada um dos componentes isolados.

Na tentativa de correlacionar P com a natureza do polímero inserido do LDPE, através do parâmetro de Solubilidade de Hildebrand, verificamos ser esta muito complexa, sendo que seu entendimento requer estudos específicos.

III. Conclusão

O método usado para a obtenção dos compósitos permite a incorporação de pequenas quantidades de um polímero (1-4%) na matriz de LDPE, quantidade esta que é limitada pela capacidade de sorção do polietileno em relação ao monômero de partida e pela eficiência do fotoiniciador utilizado na iniciação da reação de polimerização. Através de espectroscopia diferencial de transmi

tância iv e espectroscopia ATR foi possível concluir que o novo polímero se forma predominantemente no interior da matriz de LDPE. Inicialmente, imaginamos que a incorporação de um novo material na matriz de um polímero, ainda que em pequenas quantidades, poderia modificar as propriedades de transporte de gases, seja atuando como "vedante", diminuindo a velocidade de permeação, ou atuando de forma contrária, aumentando a velocidade de permeação.

A metodologia usada na determinação dos parâmetros de transporte não se mostrou adequada no que se refere ao coeficiente de difusão e solubilidade. Porém, possibilitou a determinação de coeficientes de permeabilidade de N_2 , O_2 e CO_2 através do LDPE e seus compósitos.

A análise dos valores de P observamos que, via de regra, o LDPE e seus compósitos tem comportamento similar para os gases N_2 , O_2 e CO_2 . Ou seja, o coeficiente de permeabilidade, para um mesmo compósito, aumenta à medida que o parâmetro de Solubilidade de Hildebrand para os gases aumenta. Além disso, praticamente não há diferença nos valores de P para um mesmo gás em relação aos diversos compósitos. Estas observações nos levam a crer, em primeira análise, que a introdução de pequenas quantidades de um novo material na matriz do LDPE não muda suas propriedades quanto aos parâmetros de transporte.

IV. Bibliografia

1. A.S. Michaels e H.J. Bixter, J. Polym. Sci., 50, 393 (1961).
2. A.S. Michaels e H.J. Bixter, J. Polym. Sci., 40, 413 (1961).
3. J.H. Hildebrand, "The Solubility of Non-electrolytes", 3ª ed., Reinhold, New York, 1950.
4. V.M. Patel, C.K. Patel, K.C. Patel e R.D. Patel, Die Makromol. Chemie, 158, 65 (1972).
5. H.F. Mark, N.G. Gaylord e N.M. Bikales, eds., "Encyclopedia of Polymer Science and Technology - vol. 10", John Wiley, New York, 1975.