

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por
Leda Coltro e aprovada pela Comissão Julgadora.

15/5/89
Fernando Galembeck

CORAMENTO TRIBOQUÍMICO DE POLIETILENO
Tese de Mestrado
LEDA COLTRO

Orientador: FERNANDO GALEMBECK

Campinas

1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

aos meus pais

Ugradecimentos

ao *Fernando Galembeck* pela orientação segura e crítica, amizade e apoio;

à *FAPESP* e *CNPq* pela bolsa concedida;

aos meus amigos do laboratório: *Adley, Anita, Bete, Carminha, Cecília, Célia, Denise, Eduardo, Emoke, Jílio, Lúcio, Maria do Carmo, Marcelo, Mariette, Miriam, Norma, Paulo, Pompeu, Ricardo, Sandra e Suzana* pela convivência e amizade;

ao *Ricardo A. da Costa* pelas discussões e sugestões valiosas;

à *Maria Cecília A. Esperidião* pelo auxílio nas medidas de densidade;

à *Sandra M. Martins-Franchetti* pelo auxílio na obtenção das micrografias óticas;

à *Emoke K. Galembeck* por me iniciar na arte da fotografia;

à *Teobaldo P/A* pelo acesso ao rugosímetro Talysurf 5-120;

à *Eliane M. Grigoletto* pelas medidas de rugosidade superficial;

aos funcionários que contribuíram para a realização deste trabalho;

ao *Paulo Alves Jr., Ronei J. Poppi* e *Willian F. da Costa* pelos esclarecimentos quanto ao manuseio do redator;

ao *Paulo A. da Costa* pela cessão do software para análise de dados segundo planejamento fatorial, apoio, compreensão e muito mais.

Índice

Resumo

Abstract

I. Introdução

I.1. Polímeros sintéticos.....	1
I.1.1. Polietileno.....	3
I.2. Processamento de polímeros: extrusão de filmes por sopro.....	5
I.3. Morfologia induzida por processamento.....	8
I.4. Métodos de modificação de superfície de polímeros... ..	10
I.4.1. Triboquímica de polímeros.....	12
I.5. Corantes.....	16
I.5.1. Metacromasia.....	18
I.5.2. Azul de metileno.....	19
I.6. Técnicas utilizadas.....	22
I.6.1. Espectrofotometria de refletância no infra- vermelho.....	22
I.6.2. Espectrofotometria UV-Visível.....	25
I.6.3. Calorimetria diferencial de varredura.....	27
I.6.4. Gradientes de densidade.....	27
I.6.5. Erosão (<i>etching</i>).....	30
I.6.6. Microscopia ótica.....	33
I.6.7. Microscopia eletrônica de varredura.....	35
I.7. Objetivo do trabalho.....	36

II. Experimentos e Resultados	
II.1. Materiais e reagentes.....	37
II.2. Equipamentos.....	38
II.3. Estudo do efeito dos parâmetros experimentais sobre a perda de massa da amostra durante a abrasão.....	38
II.4. Incorporação de reagentes em superfície de filme de polietileno por abrasão.....	42
II.5. Coramento superficial de polímeros por abrasão....	44
II.5.1. Avaliação do grau de retenção do corante na superfície do polietileno.....	50
II.5.2. Espectrofotometria UV-Visível.....	56
II.5.3. Ensaio de sorção.....	59
II.5.4. Rugosidade superficial.....	60
II.5.5. Remoção da camada superficial, por abrasão.....	63
II.5.6. Observação de birrefringência em estrias de filme de PEBD	65
II.6. Determinação de variações de cristalinidade em filme de PEBD	65
II.6.1. Determinação da densidade de estrias de filme de PEBD	67
II.6.2. Calorimetria diferencial de varredura.....	70
II.6.3. Espectrofotometria de refletância no infravermelho.....	72

II.6.4. Corrosão com ácido permangânico.....	75
III. Discussão	
III.1. Crítica do método SABRA.....	88
III.2. Coramento triboquímico.....	90
III.3. Heterogeneidade morfológica em filme de PE.....	93
III.4. Estrias em filme de PE.....	97
IV. Conclusão.....	101
V. Perspectivas.....	102
VI. Referências.....	103

Resumo

Abrasão e polimento são formas de ação triboquímica sobre superfícies de materiais. A abrasão de PEBD em presença de corantes (azul de metileno e/ou Sudan III) causa o coramento do polímero. Esse coramento difere radicalmente do coramento por sorção, no qual só o Sudan é ativo. As amostras abradidas foram preparadas fixando-se o filme polimérico (6x4 cm²) com fita adesiva a um suporte de borracha e abradindo as amostras com uma lixa de óxido de alumínio (n^o 400, 3M) e 20 mg de corante, com movimentos circulares, por 30 s. (A incorporação dos corantes ao polímero foi avaliada através de extrações com clorofórmio e metanol, em Soxhlet.) Em filmes obtidos por sopro, nos quais se observa visualmente a existência de estrias, algumas dessas estrias são fortemente coradas enquanto outras não são coradas. O padrão de coramento das estrias é o mesmo, de ambos os lados do filme e independe da direção do esforço abrasivo sobre a amostra. A remoção, por abrasão, de uma película superficial ($\approx 5 \mu\text{m}$) dos filmes de PEBD seguida de abrasão em presença de corante, produz coloração uniforme da superfície. Coloração uniforme também é observada por abrasão de filmes preparados por prensagem a quente. A densidade das estrias coradas e não-coradas é uniforme, dentro de $\pm 3.10^{-4} \text{gcm}^{-3}$. Foi detectada diferença de cristalinidade entre as estrias coradas e não-coradas por corrosão com ácido permangânico. As estrias em filme de PEBD soprado são originadas, por segregação de frações com diferentes morfologias, durante o processamento do filme. O coramento triboquímico pode ser utilizado para revelar detalhes estruturais de superfícies de peças de polietileno obtidas por extrusão ou sopro. Filmes de PEBD obtidos por sopro revelam em ensaios de erosão, além do estriamento, uma elevada heterogeneidade morfológica à qual pode ser atribuída a reduzida qualidade ótica dos mesmos.

Abstract

Abrasion and polishing are tribochemical agents of surface modification. LDPE is stained by abrasion in the presence of the dyes, methylene blue and Sudan III. This staining pattern is different from that arising by sorption, in which only Sudan is active. LDPE film abrasion was performed on pieces ($6 \times 4 \text{ cm}^2$) held by adhesive tape to rubber mats. 400 mesh aluminum paper was used together with 20 mg dye in each assay. Tribochemically incorporated dye can be removed by extraction with solvents. Some stripes in blown LDPE films are strongly stained, others are not. The same discoloration pattern is obtained on both film sides and irrespective of the direction of abrasion. However, no discoloration pattern is obtained if the top $5 \mu\text{m}$ layer is removed by abrasion, prior to the abrasion-staining experiment. Compression molded LDPE sample surfaces do not also show any staining pattern. Stained and non-stained stripes cannot be differentiated by density or IR reflectance measurements, but they can be distinguished by permanganic etching. We conclude that film stripes are originated by segregation of fractions with different morphologies, during film fabrication. Etching revealed, beyond that, a high degree of morphological heterogeneity to which the low optical quality of LDPE films can be assigned. These results show that tribochemical staining can be used to reveal morphological features of finished goods made of LDPE.

I. Introdução

I.1. *Polímeros sintéticos*

Polímeros sintéticos são materiais largamente utilizados na tecnologia moderna devido à riqueza de suas propriedades físico-químicas [1,2]. Algumas de suas aplicações diárias incluem vestuário, cosméticos, utensílios domésticos, embalagens, e as áreas aeroespacial, automotiva e de comunicação. Os polímeros são largamente estudados com a finalidade de se entender as relações entre o processo de manufatura, as estruturas obtidas e as propriedades físicas e mecânicas resultantes [3,4,5].

Polímeros apresentam vantagem sobre outros tipos de materiais, tais como metais e cerâmicas, devido à associação de determinadas propriedades, p.e. transparência e resistência (mecânica e química), com peso reduzido (pouco densos) e baixo custo de processamento. Plásticos, de uso geral e de engenharia, são processados numa grande variedade de formas, tais como fibras, filmes, membranas e filtros, moldados e extrudados. Alguns exemplos da vasta aplicação de polímeros são apresentados na tabela I. Recentemente, surgiram novas tecnologias resultando em novos polímeros com estruturas altamente orientadas, polímeros que se comportam como cristais líquidos quando fundidos ou em solução, alguns dos quais têm excelentes características de processamento e de uso [6].

Apesar da grande variedade de polímeros sintéticos existentes

Tabela I. Aplicações de polímeros sintéticos.

Aplicação	Polímeros
Fibras	polietileno, poliéster, nylon, acetato, poliacrilonitrila, polipropileno, acrílico, polibenzobistiazol, aramida
Filmes/embalagens	polietileno, poliéster, polipropileno, policarbonato, polimida, fluorocarbonetos, poliuretanas, poli(cloreto de vinila), poliestireno
Membranas	acetato de celulose, polisulfona, poli-amida, polipropileno, policarbonato, polimida, poliacrilonitrila, fluorocarbonetos
Plásticos de engenharia	polioximetileno, poliéster, nylon, poli-etersulfona, ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno), poliestireno
Adesivos	poliacetato de vinila, epóxi, polimida
Emulsões	estireno-butadieno-estireno (copolímero SBS), poli(acetato de vinila)
Revestimento	epóxi, polimidas, álcool polivinílico
Elastômeros	borracha estireno-butadieno, uretanas, poliisobutileno, borracha etileno-propileno

um número relativamente pequeno de polímeros domina a produção total em termos de tonelagem. Dentre estes que são produzidos em larga escala encontram-se polietileno, polipropileno, poliestireno e poli(cloreto de vinila). Pelas suas vantagens, os polímeros sintéticos têm deslocado materiais mais clássicos, como metais, vidro e madeira, e têm tido uso e funções que seriam inimagináveis, se não fossem disponíveis.

I.1.1. Polietileno

Polietileno é um termoplástico (moldável à temperaturas superiores a 90°C) obtido pela polimerização de etileno. As propriedades físicas apresentadas pelo polietileno (densidade, flexibilidade, transparência, viscosidade do fundido) estão intimamente relacionadas com as condições de síntese do polímero, ou seja, temperatura, pressão, tipo de catalisador e de reator utilizados na síntese. A alteração nas condições de síntese do polietileno fornece diferenças na estrutura molecular (massa molar, distribuição da massa molar, cristalinidade), resultando nos diversos tipos de polietileno: de baixa densidade (PEBD), de alta densidade (PEAD), linear de baixa densidade (PELBD) e de alta densidade de elevada massa molar (UHMWPE) [7].

Polietileno de baixa densidade é sintetizado em processos de alta pressão (1000-3000 atm) e alta temperatura ($\approx 250^{\circ}\text{C}$). É um material semicristalino (50-60%), com densidade na faixa 0,91-0,94 gcm^{-3} , cuja temperatura de fusão varia entre 104 e 120°C . Polietileno de alta densidade é obtido em processos de baixa pressão e baixa temperatura ($50-75^{\circ}\text{C}$) através da ação de catalisadores Ziegler-Natta (de coordenação). É um material bastante cristalino (acima de 90%), cuja densidade situa-se na faixa 0,95-0,97 gcm^{-3} , e com temperatura de fusão entre 135 e 138°C [8,9].

A diferença estrutural entre PEBD e PEAD consiste basicamente na quantidade de ramificações das cadeias. Enquanto PEBD apresenta

de 8 a 40 ramificações para cada 1000 átomos da cadeia principal [10], PEAD apresenta no máximo uma ramificação para cada 200 átomos da cadeia principal [8]. Quanto maior o número de ramificações menor a capacidade de empacotamento das cadeias e, portanto, da formação de cristais. Por isso o PEBD é menos denso e menos cristalino que o PEAD, é mais flexível, mais transparente, mais permeável a gases e vapores e apresenta menor resistência mecânica e química.

Poliétileno não é dissolvido em nenhum solvente à temperatura ambiente. Tolueno, xileno, tetracloreto de carbono e dicloroétileno são solventes para o poliétileno a temperaturas superiores a 70°C. A solubilidade decresce rapidamente com o aumento da cadeia polimérica. Poliétilenos ramificados e com massa molar heterogênea são mais solúveis que poliétilenos não-ramificados de mesma massa molar média e distribuição de massa molar mais estreita. Quanto a resistência ao ataque químico, o poliétileno não é afetado pela maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos, porém é oxidado por ácido nítrico concentrado e por soluções concentradas de permanganato de potássio e de peróxido de hidrogênio. Também sofre oxidação sob radiação ultravioleta e elevadas temperaturas [11].

Adotamos poliétileno para estudo nesse trabalho, pelas seguintes razões: 1) é um dos polímeros fabricados em maior quantidade (A produção total de poliétileno em 1986 na Europa Ocidental foi de 7,1 milhões de toneladas, sendo 4,4 milhões de

PEBD, 2,1 milhões de PEAD e 0,6 milhões de PELBD [12]. No Brasil, a produção de PEBD é da ordem de 600000 ton./ano e a de PEAD é de 200000 ton./ano [13].); ii) é processado por diversas técnicas (sopro, injeção, extrusão e co-extrusão); iii) é barato e bastante disponível no mercado; iv) sua estrutura é composta basicamente por ligações C-C e C-H.

I.2. Processamento de polímeros:

extrusão de filmes por sopra

No processo de extrusão, o polímero é impulsionado continuamente por uma rosca através de regiões de altas temperaturas e pressões onde é fundido e compactado, e finalmente é pressionado através de uma matriz na qual é feita a moldagem (fig. 1) [14].

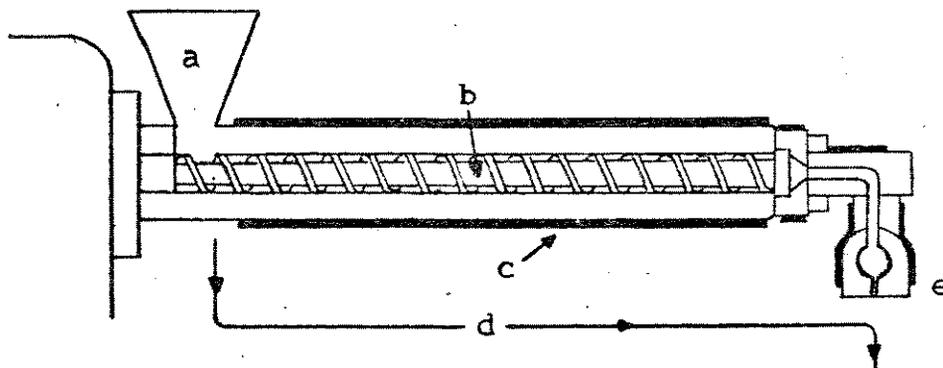


Figura 1. Diagrama de uma extrusora: (a) alimentação; (b) rosca; (c) aquecedores; (d) fluxo de resina; (e) matriz.

No processo de obtenção de filmes por sopra [15], a resina

fundida proveniente de um cilindro extrusor é introduzida numa matriz tubular, pela lateral ou pela face inferior, sendo forçada contra as paredes da matriz e extrudada através de uma abertura na forma de um tubo de parede espessa. Esse tubo, ainda no estado fundido, é expandido na forma de um cilindro oco ou *bolha*, até atingir o diâmetro desejado. Essa expansão é feita pela pressão do ar introduzido através da parte central da matriz. Uma vez que é atingida a espessura desejada, não há mais necessidade de se adicionar ar na *bolha* que se acha resfriada e tem portanto dimensões estáveis. O cilindro de filme é puxado, aplainado e bobinado. A figura 2 mostra um esquema do processo de obtenção de filmes por sopra.

A pressão de ar da *bolha* é mantida constante para assegurar um filme de largura e espessura uniformes, e livre de dobras (rugas). A pressão do ar, bem como todos os demais fatores que afetam as dimensões do filme (quantidade de resina proveniente da extrusora, velocidade de extrusão, temperatura da matriz) devem ser rigorosamente controlados. O controle da quantidade e da direção do ar que resfria o filme (fig. 2,e) também é fator essencial para o aspecto final do filme obtido. A largura da abertura da matriz é fundamental para as dimensões do filme e deve ser criteriosamente ajustada para se obter um filme uniforme.

A linha de congelamento (fig. 2,f) é a região onde a *bolha* começa a congelar devido à temperatura do filme cair para um valor inferior à temperatura de amolecimento da resina. Portanto, a

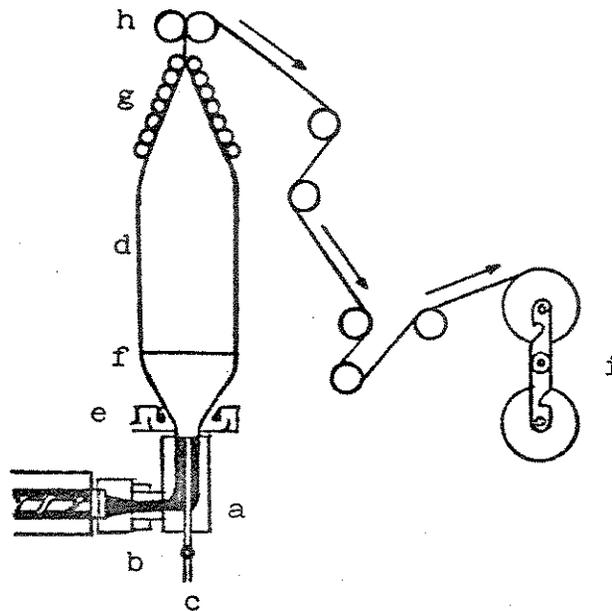


Figura 2. Obtenção de filmes por sopro: (a) matriz do filme; (b) entrada da resina na matriz proveniente da extrusora; (c) entrada de ar e válvula; (d) tubo de plástico soprado (*bolha*); (e) anel de ar para resfriamento; (f) linha de congelamento; (g) cilindros guia ou estrutura para aplainamento da *bolha*; (h) cilindros de aplainamento da *bolha*; (i) bobina de armazenagem do filme.

orientação das moléculas paralela e/ou perpendicularmente a direção de extrusão do filme depende da posição da linha de congelamento. Como consequência, algumas propriedades físicas, tais como resistência a impacto, a tensão, a ruptura, são controladas pelo posicionamento da linha de congelamento.

Propriedades físicas e óticas do filme são, também, altamente dependentes da razão de sopro (razão entre o diâmetro da *bolha* e o diâmetro da matriz). Isso decorre do fato de que o polietileno é um polímero formado por moléculas de cadeias longas. Essas

moléculas tendem a se alinhar na direção de extrusão do filme quando o cilindro de filme (bolha) é estirado e compactado. As moléculas permanecem orientadas predominantemente na direção de extrusão se a bolha não é expandida, ou seja, a razão de sopro é 1. O filme assim obtido é fácil de se romper na direção de extrusão. À medida que a razão de sopro é aumentada acima de 1, a bolha é estirada na direção transversal. Esse estiramento ocorre na região entre a matriz e a linha de congelamento onde a bolha atinge seu diâmetro final. Esse estiramento em duas direções resulta numa orientação molecular bidimensional mais balanceada, o que afeta as propriedades óticas do filme e algumas de suas propriedades de resistência física favoravelmente.

I.3. *Morfologia induzida por processamento*

O desempenho de materiais poliméricos incluindo fibras, filmes e produtos moldados, é determinado pela ordem estrutural dos mesmos, a qual está intimamente relacionada com as condições de processamento do polímero. Portanto, as condições de processamento determinam a morfologia do polímero e, conseqüentemente, suas propriedades [16].

No processo de moldagem por injeção, o polímero fundido é comprimido contra o molde frio e resfriado em questão de segundos. O complexo conjunto de temperatura, pressão e condições de fluxo que acompanha o processo de moldagem gera gradientes térmico e de cisalhamento que, por sua vez, determinam o desenvolvimento de

microestruturas e orientação molecular em polímeros semicristalinos moldados. Estudos morfológicos de polipropileno isotático moldado mostram que esses gradientes causam a formação de camadas distintas cujas microestruturas são bastante diferentes entre si [17, 18].

A formação de camadas com diferentes microestruturas também foi observada em filmes biorientados de polipropileno isotático. Nesse caso, o filme de PP é extrudado, estirado e resfriado em contato com um cilindro a uma determinada temperatura. Esse filme é chamado de *filme primario*. O *filme primario* é, então, estirado paralelamente à direção de extrusão a 140-150°C, e imediatamente depois na direção transversal, numa temperatura $\approx 20^\circ\text{C}$ superior àquela do estiramento anterior. A estrutura apresentada pelo filme biorientado depende grandemente da estrutura do *filme primario* que, por sua vez, é determinada pela orientação molecular provocada pelo estiramento após a extrusão do filme e pelas condições de cristalização no cilindro de resfriamento, ou seja, velocidade de resfriamento [19].

A história termo-mecânica experimentada pelo polímero durante o processo de moldagem por sopro determina sua microestrutura e afeta as dimensões e propriedades terminais da peça. Ou seja, a distribuição de espessura, cristalinidade, orientação e resistência ao impacto são controladas pelas condições de processamento da peça. Um aumento, por exemplo, na pressão de sopro induz um melhor contato entre o molde e o polímero, o que

acarreta uma maior velocidade de resfriamento e, conseqüentemente, menor cristalinidade [20].

Na fabricação de filmes por extrusão e sopro, dependendo das condições experimentais, o tubo de polímero fundido é estirado paralela e/ou perpendicularmente à direção de extrusão do filme, conforme exposto no item anterior. Esse estiramento do polímero fundido causa orientação molecular. Durante o resfriamento do filme, essas cadeias poliméricas estiradas formam núcleos de cristalização. A predominância de uma determinada orientação das moléculas e a intensidade de cristalização dependem da resina usada e das condições de sopro do filme, principalmente da velocidade de resfriamento [21, 22].

1.4. Métodos de modificação de superfície de polímeros

O rápido crescimento no uso de polímeros decorre, em grande parte, da sua facilidade de processamento quando comparados com outros materiais. As propriedades e, portanto, as aplicações dos polímeros dependem de sua composição superficial e estrutura. Alguns exemplos de propriedades superficiais limitantes para a aplicação de polímeros são: adesão, fricção, adsorção de corantes, resistência a intempéries, permeabilidade, molhabilidade e aquisição de carga eletrostática.

Polímeros orgânicos, em geral, são caracteristicamente sólidos de baixa energia livre superficial, devido a dois fatores: i) ausência de grupos quimicamente ativos e, ii) momentos

dipolares nulos ou quase nulos [23]. Assim, foram desenvolvidos métodos de modificação de superfície de polímeros com a finalidade de melhorar algumas das suas características superficiais, porém preservando suas características de volume (elétricas, químicas, térmicas e mecânicas).

Os métodos de modificação de superfície de polímeros mais conhecidos são: enxertia triboquímica [24, 25], oxidação superficial [26-28], aumento da cristalinidade superficial [29, 30], fotoenxertia [31], incorporação de óxidos metálicos [32, 33].

A enxertia triboquímica baseia-se na formação de radicais livres na superfície do polímero pela ação de energia mecânica, enquanto na fotoenxertia os radicais são gerados por radiação eletromagnética ou raios γ . Os radicais gerados reagem com a espécie reativa possibilitando a enxertia. Existem muitos exemplos na literatura de enxertia mecanoquímica [34-36] utilizando moinhos vibratórios. É denominado de SABRA (*Mechanical surface activation beneath reactive adhesives*) [24] o método de modificação superficial no qual os radicais livres são gerados por abrasão e a espécie reativa é um adesivo. Além da enxertia, a ação mecânica promove um aumento da rugosidade superficial do polímero.

Alguns métodos de oxidação superficial são: flambagem [26], descargas corona [27] e tratamento com ácido crômico [28]. A flambagem basicamente consiste em expor a superfície do polímero à ação de uma chama oxidante, enquanto o tratamento corona baseia-se

na exposição a um plasma de ar ionizado por descargas elétricas.

O método de aumento da cristalinidade superficial de polímeros baseia-se no fato de que polímeros nucleados e solidificados em contato com superfícies de elevada energia superficial, como por exemplo o ouro, apresentam densidade superficial elevada, isto é, superfície cristalina. Polímeros solidificados em contato com substratos de baixa energia superficial, p. e. politetrafluoretileno, apresentam superfície amorfa.

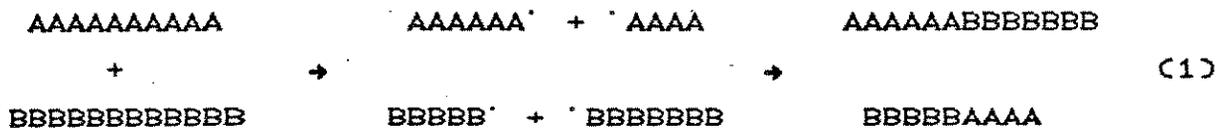
A modificação da superfície de polímeros pela impregnação com óxidos metálicos se dá através da imersão dos polímeros em soluções de reagentes precursores dos óxidos. Segundo este método, polímeros (tubos, fibras, filmes) são recobertos com óxidos de Mn, Fe, Sn, Ti e outros metais de uma forma aderente. Alterações substanciais ocorrem na superfície do polímero como decorrência da incorporação dos óxidos metálicos: a superfície se torna molhável, de reduzida resistividade elétrica, aderente e com melhores características de adesão.

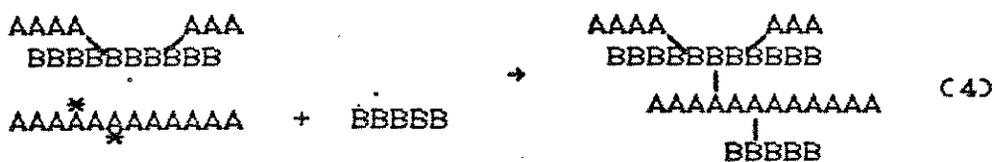
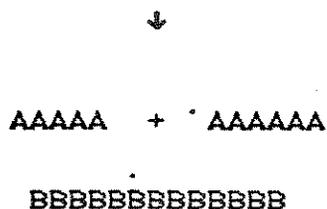
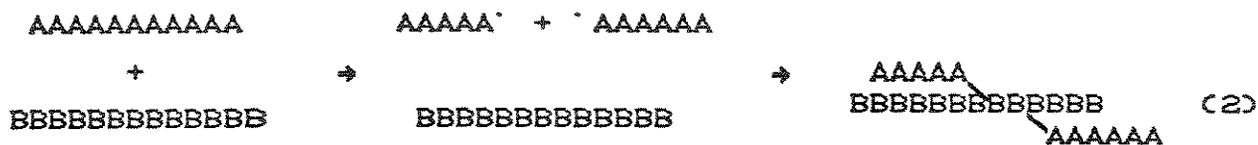
1.4.1. Triboquímica de polímeros

A triboquímica está associada com alterações químicas e físico-químicas provocadas em sólidos pela ação de energia mecânica. Algumas situações onde temos energia mecânica atuando sobre materiais poliméricos são: fratura e corte, abrasão, polimento, moagem, plastificação de polímeros em extrusoras,

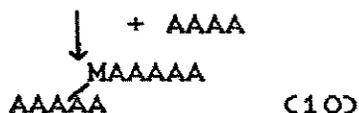
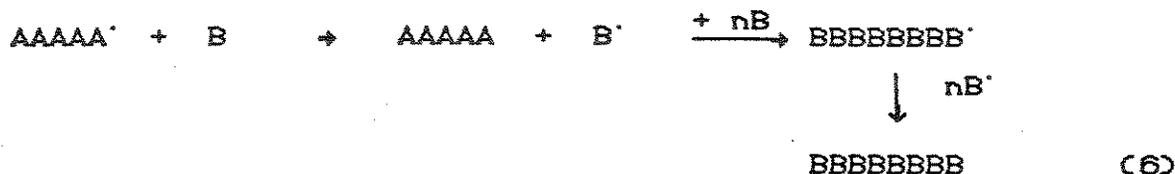
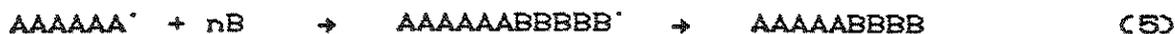
soluções poliméricas pressionadas através de tubos capilares, soluções poliméricas submetidas a agitação violenta, degradação de polímeros por ultra-som e ondas de choque. A ação de energia mecânica sobre materiais poliméricos acarreta mudanças bruscas em sua estrutura e textura. Essas mudanças são caracterizadas por aumento no excesso de energia livre do sistema, quebra de ligações intermoleculares responsáveis pela estabilidade da estrutura molecular do polímero, redução na densidade, aumento da área superficial, alterações nos ângulos de valência e nas distâncias intermoleculares das cadeias poliméricas e diminuição na cristalinidade. A velocidade da degradação triboquímica de polímeros é diretamente proporcional à intensidade do esforço mecânico [25].

Se dois polímeros são simultaneamente degradados, os macro-radicais gerados podem se recombinar de tal forma a possibilitar enxertia e reticulação entre os polímeros (síntese triboquímica), segundo os mecanismos abaixo:





A síntese triboquímica também pode ser efetuada em presença de monômeros (um ou mais), segundo os mecanismos abaixo:



Uma grande vantagem de se usar a síntese triboquímica é que não há necessidade de se usar iniciadores ou catalisadores, mesmo a temperatura ambiente. Até mesmo a polimerização de substâncias consideradas como não polimerizáveis, como acetonitrila e benzonitrila, foi possível usando-se um moinho vibratório, a temperatura ambiente [34]. Foi observado que os copolímeros acrilonitrila-estireno sintetizados mecanoquimicamente apresentam estruturas e propriedades diferentes daqueles obtidos por métodos comuns de síntese, devido a presença de ferro covalentemente ligado [35], e que poliacrilamida e polimetacrilamida sintetizados mecanoquimicamente apresentam peso molecular inferior àqueles

obtidos pelos métodos convencionais, além de serem amorfos [36].

Os processos industriais usados para a conversão de termoplásticos em produtos finais geralmente envolvem o uso de extrusora de rosca para fluidizar, homogeneizar e transportar o polímero fundido. Sob estas condições ocorre quebra mecanoquímica das cadeias poliméricas e, desde que pequenas quantidades de oxigênio sempre estão presentes, ou dissolvido no polímero ou incorporado a massa polimérica durante a alimentação da extrusora, ocorrem reações laterais (de oxidação) durante o processamento. Baseados nesse fato, existem trabalhos na literatura [37, 38] onde essa degradação mecanoquímica é usada para a incorporação de estabilizadores (anti-oxidantes) aos polímeros. Esse emprego da energia mecânica para a incorporação de aditivos ao polímero durante o processamento é largamente adotado atualmente, sendo uma das modalidades do processamento reativo. As vantagens do processamento reativo [39] são: i) dispensa o uso de solventes, uma vez que o material está fundido; ii) permite um melhor controle da temperatura; iii) possibilita a enxertia de monômeros reativos; iv) permite melhor controle do tempo de residência.

I.5. Corantes

Corantes são compostos caracterizados por absorverem energia na região visível do espectro, devido à presença de cromóforos e/ou auxocromos em suas moléculas. Chama-se cromóforo a um grupo insaturado e covalente que apresenta absorção característica na

região do ultravioleta ou do visível. Como exemplos de cromóforos temos >C=C< , $\text{-C}\equiv\text{C-}$, >C=O , $\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{OH} \end{array}$, $\text{-C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{Cl} \end{array}$, >C=N-OH , $\text{-C}\equiv\text{N}$, -N=N- , entre outros. Grupamentos que contêm um heteroátomo (O, N, S, Cl, etc.) com ao menos um par de elétrons livres são chamados auxocromos (intensificadores da cor) porque, apesar de não absorverem acima de 200 nm, quando ligados a um cromóforo alteram o comprimento de onda da absorção deste último, bem como sua intensidade. Assim, os corantes são compostos coloridos devido a suas moléculas normalmente apresentarem cromóforos e auxocromos conjugados [40].

Corantes têm uma aplicação muito vasta, em tingimento. Considerando o coramento de uma fibra textil a partir de uma solução aquosa do corante tem-se, num primeiro estágio, o deslocamento das moléculas de corante da solução para a interface fibra/água pela combinação de dois fatores: a difusão do corante na solução aquosa e a agitação mecânica da solução. As moléculas do corante são, então, adsorvidas sobre a superfície da fibra. O estágio final consiste na difusão do corante dentro da fibra até que a concentração de corante na fibra seja uniforme. A velocidade de coramento da fibra pode ser controlada por qualquer um desses três estágios [41].

Alguns exemplos do emprego de coramento na caracterização de polímeros, são: i) na localização de oxidação em poliolefinas [42-44]; ii) na discriminação de componentes de copolímeros bloco ou blendas [45]; iii) na localização de componentes em enxertos

[46]; iv) em técnicas de contraste de fase [47, 48].

I.5.1. *Metacromasia*

Muitos corantes catiônicos, quando em solução concentrada, apresentam desvios da Lei de Beer, ou seja, o coeficiente de extinção varia com a concentração. Essa mudança espectral é atribuída à formação de dímeros ou agregados maiores das moléculas do corante [49, 50], sendo sugerida uma estrutura de moléculas superpostas (*stacking*) para os agregados formados por moléculas de corantes planares em solução aquosa [51, 52]. Dois tipos de forças atuam na agregação das moléculas do corante: i) forças de dispersão, devido à interação entre os sistemas Π das moléculas do corante [49], e ii) efeito hidrofóbico [53]; a somatória dessas forças supera a repulsão eletrostática entre as cargas positivas dos íons moleculares do corante. Quando determinados poliânions são adicionados a soluções desses corantes, também são observados desvios da Lei de Beer. Este fenômeno é chamado de metacromasia, e os substratos que induzem esse efeito são chamados de cromótopos [54, 55].

A metacromasia é apresentada somente por corantes cuja carga iônica é parte integrante do sistema cromofórico e distribuída pelo sistema por ressonância, o que ocorre com a maioria dos corantes básicos e alguns corantes ácidos [56], tais como azul de metileno, cristal de violeta, laranja de acridina, entre outros.

Não somente poliânions [54, 55, 57], mas também sais

inorgânicos [58] e outros [51] podem atuar como cromótipos. A metacromasia também pode ser induzida em solução de corante na ausência de cromótipos de três maneiras: i) aumentando a concentração do corante (auto-associação); ii) adicionando sais (induzida por sal); e iii) reduzindo a constante dielétrica do meio (induzida pelo solvente) [59].

O composto metacromático tem uma banda de absorção (banda β) num comprimento de onda 50 a 100 nm menor que o comprimento de onda do corante não-associado em soluções aquosas diluídas (banda α). Estas mudanças características na absorção das bandas α para bandas β dos compostos metacromáticos, bem como outras propriedades peculiares destes compostos, têm sido aplicadas em diversas áreas: coramento de tecido; análise quantitativa de determinados tipos de compostos polianiónicos naturais e sintéticos (heparina, sulfatos de poliglicose); distinção qualitativa de alguns grupamentos de substâncias polianiónicas naturais (ácidos nucleicos, polissacarídeos aniônicos, fosfolipídeos); e determinação da concentração crítica na formação de micelas de detergentes aniônicos [60].

1.5.2. Azul de metileno

Azul de metileno é um corante catiónico (básico) cuja estrutura é simétrica e relativamente simples, tendo uma carga positiva deslocalizada por todo o sistema de ressonância (fig. 3).

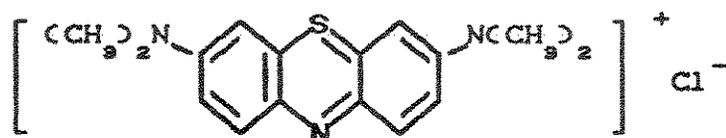


Figura 3. Fórmula estrutural do azul de metileno.

O azul de metileno faz parte do grupo de corantes tiazínicos, onde o sistema de ressonância compõe a estrutura básica. Os corantes desse grupo diferem entre si devido a substituição, parcial ou total, dos grupos metila (na estrutura do azul de metileno) por átomos de hidrogênio ou grupos etila. Todos os corantes que constituem esse grupo (azul de metileno, verde de metileno, azul capri, violeta de tionina, azul de toluidina, azul de novometileno e azul de tionina) são metacromáticos, ou seja, apresentam o fenômeno de metacromasia [61]. Soluções aquosas de azul de metileno, mesmo a baixas concentrações ($< 10^{-6}M$), apresentam metacromasia [49]. O azul de metileno também apresenta metacromasia induzida por cromótopos [51, 62], por sal [58] e por solvente [63].

O efeito metacromático observado na polimerização do azul de metileno é atribuído à interação de elétrons π das moléculas do corante, o que resultaria num aumento da diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, sendo essa diferença de energia sucessivamente maior da forma dimérica para as formas poliméricas. Supondo que quando dois cátions de

azul de metileno dimerizam, uma interação ocorre entre os elétrons π do nível $N/2$, os elétrons mais externos, e aqueles responsáveis pela banda α , de tal forma que esses elétrons deixam de ser elétrons π . (N é considerado como o número de elétrons π presentes na molécula de azul de metileno. Então, segundo o princípio de exclusão de Pauli, os $N/2$ níveis de menor energia do estado fundamental estão preenchidos, sendo $N/2$ o nível de maior energia desse estado [64].) Então, os elétrons π do nível imediatamente inferior $(N/2) - 1$, que agora são os elétrons mais externos, precisam de maior energia que os elétrons de nível $N/2$ para atingir o primeiro estado excitado. Isto significa que a absorção de energia ocorrerá em comprimento de onda menor (hipsocrômico) e com uma probabilidade de ocorrência menor (hipocrômico). Portanto, segundo essa interpretação, somente os elétrons π mais externos estão envolvidos na polimerização do azul de metileno, o que acarreta pequenas alterações nas bandas de absorção no ultra-violeta e alterações significativas nas bandas de absorção no visível [50].

Devido a sua natureza iônica, o azul de metileno é um corante que tem afinidade por materiais cuja energia livre superficial é elevada. Dessa forma tem sido utilizado na localização de enxertos de polímeros polares em matriz apolar [46], arborescência provocada por água, *water treeing* [65], detecção de degradação oxidativa em poliolefinas [42]. O azul de metileno também tem sido empregado na localização de componentes em blendas [66] juntamente

com Sudan III, que é um composto neutro e hidrofóbico (fig. 4).

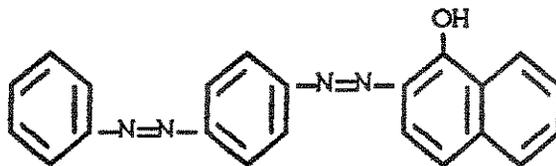


Figura 4. Fórmula estrutural do Sudan III.

I.6. Técnicas utilizadas

I.6.1. Espectrofotometria de refletância no infravermelho [67]

O princípio básico desta técnica é que a radiação infravermelha seja refletida na interface existente entre o prisma (elemento de reflexão) e a amostra (fig. 5,a). Durante a reflexão, a radiação infravermelha penetra alguns microns na superfície da amostra de tal forma que, onde há absorção seletiva, o feixe é atenuado. Quando há uma única reflexão do feixe de radiação incidente (fig. 5,a) a técnica é denominada reflexão total atenuada (ATR - *Attenuated Total Internal Reflection*); como consequência da reflexão única, os espectros de IV-ATR são pouco intensos. A intensidade dos espectros pode ser aumentada se o número de reflexões também for aumentado, como mostra a fig. 5,b. A técnica é, então, denominada de reflexão interna múltipla (MIR - *Multiple Internal Reflection*). Acessórios de IV-MIR normalmente possibilitam 9 ou 25 reflexões, com ângulo de incidência fixo ou variável.

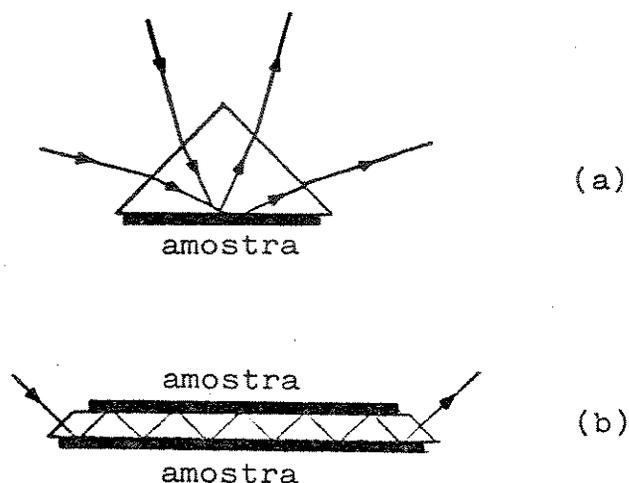


Figura 5. Caminhos ópticos em: (a) reflexão total atenuada - ATR; (b) reflexão interna múltipla - MIR.

Harrick (citado nas ref. 67-69) desenvolveu a seguinte relação para a profundidade efetiva de penetração da radiação na amostra (isto é, a profundidade de amostragem da técnica):

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_1 [\text{sen}^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}}$$

onde d_p é definido como a distância abaixo da superfície na qual a amplitude do campo elétrico é $1/e$ de seu valor inicial; θ é o ângulo de incidência entre o feixe da radiação infravermelha e a normal à superfície; n_1 e n_2 são os índices de refração do elemento de reflexão e da amostra, respectivamente; e λ_0 é o comprimento de onda da radiação incidente. Desta equação resultam algumas conseqüências: 1) quanto maior o comprimento de onda da

radiação incidente, λ_0 , maior a profundidade amostrada; na região intermediária do infravermelho (2,5-25 μm) isto significa um fator de 10 entre as profundidades amostradas nestes extremos; ii) quanto maior o ângulo da radiação incidente, θ , menor a profundidade amostrada; iii) para um θ fixo, a profundidade amostrada é maior quanto mais próximos forem os valores de índice de refração n_2 e n_1 , ou seja, quando a razão n_2/n_1 se aproxima da unidade. Portanto, a profundidade amostrada diminui (ou a sensibilidade superficial aumenta) com a diminuição de λ_0 , o aumento de θ e o aumento de n_1 , porém a intensidade do espectro também diminui.

Os elementos de reflexão comumente empregados são KRS-5 (cristal composto de TlBr e TlI, cujo índice de refração é 2,4) e Ge (cristal de germânio, com índice de refração 4,0). A tabela II mostra valores típicos de d_p usando estes prismas (para polímeros $n_2 \cong 1,5$, geralmente).

Tabela II. Profundidades amostradas por IV-MIR.

Prisma	$n_2/n_1^{(a)}$	θ	d_p/λ_0	$d_{p(1729\text{ cm}^{-1})}$ (μm)
Ge	0,378	45	0,067	0,39
KRS-5	0,631	60	0,122	0,65
KRS-5	0,631	45	0,208	1,21

(a) razão entre o índice de refração do PE (1,515) e do elemento de reflexão.

Para a obtenção de espectros de boa qualidade é necessário um

bom contato físico entre a amostra e o prisma, constituindo esse um fator de fundamental importância para a intensidade do espectro. Entende-se como espectro de boa qualidade aquele com elevada relação sinal/ruído e cuja linha-base não esteja muito distante da horizontal. Porém, quando os espectros são analisados em termos de razões entre bandas de absorção, o contato entre amostra e prisma não é relevante para o resultado final [70].

A espectrofotometria infravermelha de refletância é empregada na análise qualitativa de superfícies, principalmente no caso de amostras espessas e opacas, onde é impossível obter espectros de transmissão, devido a elevada absorção e/ou espalhamento da radiação. Outras situações em que é utilizada esta técnica são: análise de efeitos de orientação em filmes poliméricos, mudanças de configuração de cadeias poliméricas, mudanças na cristalinidade superficial e na quantificação da composição superficial de polímeros [67, 70, 71].

1.6.2. Espectrofotometria UV-Visível [72]

Quando uma molécula é irradiada com luz ultravioleta ou visível pode ocorrer uma transição eletrônica, durante a qual a molécula absorve um quantum de energia e um dos elétrons é excitado do orbital que ocupa no estado fundamental a outro orbital de maior energia. A transição eletrônica só ocorre se a frequência da radiação corresponde à separação de energia entre os dois orbitais moleculares envolvidos ($\Delta E = h\nu$). Os comprimentos

de onda envolvidos variam entre 50 e 900 nm, o que corresponde a transições eletrônicas de energias da ordem de 1 a 35 Kcal/mol. Como o ar é opaco às radiações de comprimento de onda muito baixos, as medidas com radiações de comprimento de onda menores do que 190 nm devem ser feitas no vácuo, por isso a região de 50 a 190 nm é denominada ultravioleta de vácuo.

As moléculas de uma amostra coexistem em inúmeros estados vibracionais que se diferenciam, em geral, por pequenos valores de energia. Quando ocorre uma transição eletrônica, ocorrem simultaneamente transições vibracionais e rotacionais. A soma destas absorções leva ao aparecimento de bandas de absorção ao invés de linhas de absorção. As bandas de absorção no ultravioleta-visível costumam ser, por esta razão, muito mais largas do que as bandas de absorção no infravermelho ou em ressonância magnética nuclear.

O valor de ϵ (coeficiente de extinção molar ou absortividade molar) associado a uma transição particular é proporcional à probabilidade de ocorrência da transição eletrônica. As de maior probabilidade têm os coeficientes de extinção na faixa de 10^4 - 10^5 , as de menor probabilidade têm valores menores, de 1 a 10^3 .

Os tipos de transições eletrônicas que envolvem a excitação de um elétron de um orbital a outro de maior energia são: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, onde n e σ^* , π^* são orbitais ocupados por elétrons de pares isolados e orbitais σ e π antiligantes, respectivamente. A probabilidade da transição depende: 1) da

intensidade da radiação; ii) do acoplamento entre a frequência da radiação incidente e a diferença de energia entre os níveis eletrônicos fundamental e excitado; iii) do dipolo de transição [73]. No presente caso, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é a transição de maior probabilidade ($\epsilon > 10^3$), sendo a menos energética; a transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$ é a transição menos provável, sendo a mais energética.

I.6.3. *Calorimetria diferencial de varredura* [74]

Essa técnica permite acompanhar transições físicas e/ou reações químicas através da absorção ou liberação de calor. A calorimetria diferencial de varredura usa um sistema de suprimento de energia para a amostra e a referência (um material inerte) de tal forma que a temperatura de uma e outra seja a mesma. Dessa forma, quando ocorre uma transição de fase endotérmica, o instrumento fornece uma maior quantidade de energia à amostra para compensar a energia absorvida, a fim de manter a diferença de temperatura entre amostra e referência igual a zero. Uma vez que esta energia fornecida é igual à energia absorvida na transição de fase, e o termograma de DSC dá a potência fornecida em função do tempo (e da temperatura) a área sob o pico é proporcional à variação de entalpia da amostra.

I.6.4. *Gradientes de densidade* [75]

Gradientes de densidade são normalmente preparados a partir de soluções ou sóis de materiais que são consideravelmente mais

densos que a água. Excluindo gradientes não aquosos, as propriedades do soluto ideal para formação de gradientes são: alta solubilidade em água, densidade elevada, baixa viscosidade, pressão osmótica desprezível, inatividade fisiológica e química, transparência à luz visível e ultravioleta, baixo preço. Alguns exemplos de materiais formadores de gradientes são: sacarose, Ficoll[®], Ludox[®], Percoll[®], CsCl, D₂O, polivinilpirrolidona, albumina, querosene, tetracloreto de carbono, entre outros. Esses materiais, combinados a determinados solventes, fornecem uma ampla faixa de densidade o que os torna muito versáteis.

O formato do gradiente de densidade é de fundamental importância para a otimização da resolução e capacidade, e particularmente para a velocidade de separação. É possível obter-se um gradiente de densidade com as características desejadas variando-se o equipamento utilizado para gerar o gradiente. Gradientes lineares geralmente são formados por dois cilindros iguais (fig. 6) contendo uma solução inicial, mais densa (à direita), e uma solução final, menos densa (à esquerda). Os dois cilindros se comunicam, preferencialmente, em suas bases. O cilindro da direita é agitado continuamente. A medida que a solução do cilindro da direita é escoada, a solução de menor densidade do outro cilindro é introduzida neste, de tal forma que a composição da solução e, então, o gradiente seja alterado continuamente.

Os níveis das soluções dos dois cilindros são mantidos

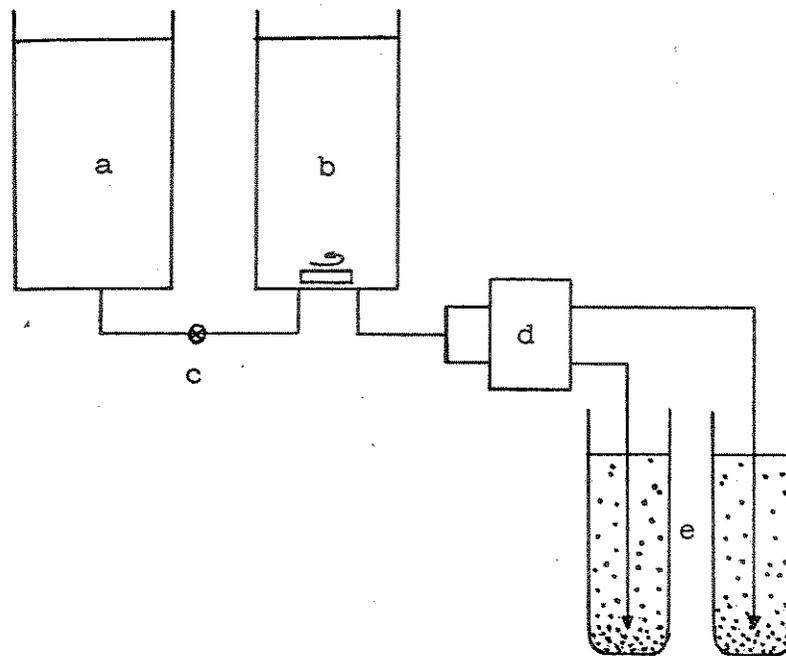


Figura 6. Sistema de dois cilindros, onde: (a) solução menos densa; (b) solução mais densa; (c) válvula; (d) bomba peristáltica; (e) gradiente.

aproximadamente iguais pela ação da gravidade ou pistões. A concentração do gradiente varia linearmente desde a densidade da solução mais densa até a densidade da solução menos densa (fig. 7) se os cilindros tiverem diâmetros iguais e os volumes de fluido nos dois cilindros forem sempre iguais. Se o diâmetro dos dois cilindros forem diferentes ou se os volumes de fluido nos dois cilindros forem diferentes, o gradiente gerado será côncavo ou convexo (fig. 7).

Existem outros sistemas usados para gerar gradiente de densidade, porém o sistema de dois cilindros é o mais simples e

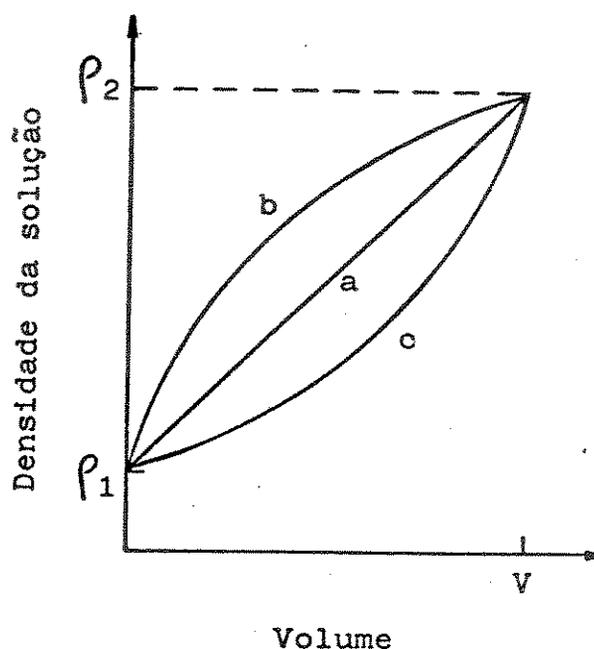


Figura 7. Formatos de gradientes gerados pelo sistema de dois cilindros, onde: (a) gradiente linear ($V_1 = V_2$); (b) gradiente convexo ($V_1 < V_2$); (c) gradiente côncavo ($V_1 > V_2$). ρ_1 , V_1 e ρ_2 , V_2 = densidades e volumes das soluções menos densa e mais densa, respectivamente. $V = V_1 + V_2$.

mais barato. A densidade das frações que constituem o gradiente pode ser determinada por medidas de índice de refração, com o auxílio de um picnômetro ou um densímetro, ou com marcadores de densidade (padrões).

1.6.5. Erosão (etching)

A erosão de um material polimérico revela detalhes morfológicos através da remoção seletiva de material da superfície da amostra. Há três categorias gerais de técnicas de erosão: dissolução, ataque químico e bombardeio com partículas carregadas

(erosão por plasma e íons). A erosão é uma técnica bastante usada para estudo morfológico, sendo frequentemente associada a outros tratamentos, como por exemplo microtomia [76, 77].

Erosão por dissolução implica na remoção diferencial de constituintes do material, à medida que este é solubilizado. Embora a extração com xileno tenha sido empregada para estudar polietileno [78], o método de dissolução geralmente não é recomendado devido à formação de artefatos resultantes de intumescimento e reprecipitação. Espécies carregadas ativadas por altas voltagens (erosão iônica) ou plasma de radiofrequência são também empregados para remover diferencialmente átomos e moléculas da superfície de uma amostra, através de bombardeio ou espalhamento; contudo, a formação de artefatos por esses tratamentos também foi verificada [79].

Tratamentos com ácidos que oxidam seletivamente uma fase presente num material polifásico, permitindo o contraste entre as várias fases, constituem exemplos de métodos de erosão química. O maior problema na erosão com ácido nítrico é que a oxidação é muito intensa e, dessa forma a corrosão não se restringe apenas às regiões amorfas da superfície da amostra mas também se propaga no interior da mesma. A erosão com ácido crômico, por ser menos intensa e não apresentar esse problema, tem sido usada no estudo de poliolefinas [80] e resinas epoxi [81].

O ácido mais fraco usado em erosão é o ácido permangânico que, embora ataque preferencialmente material interlamelar, não

penetra muito em polímeros, em contraste com o ácido nítrico; pode, por isto, ser usado para revelar detalhes lamelares em superfícies de PE, PP isotático e poli(4-metilpenteno-1) [82]. Dependendo das condições experimentais em que é efetuada a erosão com ácido permangânico pode haver formação de artefatos na superfície da amostra. Naylor e Phillips [83] investigaram quais as condições experimentais do tratamento que fornecem a maior quantidade relativa de artefatos. Usando a formulação de Olley et alii [82], observaram que uma grande parte da área superficial do filme é recoberta com artefatos. Embora a natureza e origem dos artefatos ainda seja desconhecida, estudos de EDS (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*) revelaram que os artefatos são de origem orgânica e não precipitados de manganês ou enxofre; estes últimos se localizam nas fronteiras dos artefatos. Os autores sugeriram que os artefatos são formados por um mecanismo de intumescimento, possivelmente através da absorção de ácido sulfúrico.

Ainda segundo os mesmos autores, a formação de artefatos é uma função da intensidade do ataque pelo reagente permangânico, e não uma função da morfologia do polietileno. Dessa forma, fazendo o tratamento com ácido permangânico de menor concentração, em banho de ultra-som, a baixas temperaturas e em sucessivos intervalos de tempos curtos, a percentagem da área superficial recoberta com artefatos é bem reduzida, não prejudicando a interpretação final. Também com a finalidade de reduzir a formação

de artefatos pelo tratamento com ácido permangânico foi proposta a adição de ácido fosfórico ao reagente permangânico [84].

Portanto, a erosão revela seletivamente estruturas em polímeros, que não podem ser observadas diretamente. Contudo, a interpretação das estruturas formadas pode ser mais difícil que a preparação das amostras, por isso os métodos de erosão são sempre empregados em associação a outros métodos. A execução cuidadosa desses métodos tem permitido a observação morfológica de polímeros semicristalinos [83, 90], blendas e copolímeros [85, 86].

I.6.6. *Microscopia ótica* [87, 88]

No microscópio ótico a imagem produzida pela interação da luz com a amostra pode revelar detalhes da amostra numa faixa de aumentos de 2x a 2000x. É possível obter resolução da ordem de 0,5 μm que, no entanto, é limitada pela natureza da amostra, pelas lentes objetivas e pelo comprimento de onda da luz.

Os microscópios óticos podem ser de transmissão ou de reflexão. No microscópio ótico de transmissão o feixe de luz transpassa a amostra em sua espessura. Por isso materiais opacos ou amostras muito espessas não podem ser analisados por microscopia ótica de transmissão mas sim de reflexão pois, nesse caso, a luz é refletida pela superfície da amostra, revelando a topografia da superfície.

No microscópio de luz transmitida, o contraste é baseado em variações na densidade ótica e na cor da amostra. Assim,

aglomerados de negro de fumo, partículas de pigmento e outras cargas são facilmente observados em polímeros uma vez que a matriz polimérica é tipicamente transparente, em espessuras finas. Muitas técnicas são empregadas com a finalidade de aumentar o contraste da imagem e, então, tornar a estrutura da amostra mais visível. Basicamente, as técnicas de contraste convertem as diferenças de índice de refração da amostra em regiões claras e escuras, de tal forma que pequenas diferenças na espessura são detectáveis.

Microscópio com luz polarizada é usado para o estudo de microestruturas das amostras através de suas interações com a luz polarizada. Esse método é bastante aplicado a polímeros e cristais líquidos. Normalmente são usados polarizadores cruzados, isto é, polarizador e analisador são orientados perpendicularmente um ao outro de tal forma que na ausência de amostra ou no caso de a amostra ser isotrópica, o campo se apresenta escuro.

Materiais birrefringentes, ópticamente anisotrópicos, mostram-se brilhantes quando observados sob polarizadores cruzados. Esses materiais têm a propriedade de girar o plano da luz polarizada. A birrefringência consiste na diferença de índice de refração entre duas direções perpendiculares, $(n_1 - n_2)$ ou Δn .

Birrefringência é frequentemente medida com a finalidade de quantificar o grau de orientação molecular da amostra. Nesse caso, a birrefringência é gerada porque a polarizabilidade e, então, o índice de refração do polímero é diferente nas direções paralela e perpendicular à cadeia polimérica. A maior contribuição para a

birrefringência é a orientação de elementos óticamente anisotrópicos, como por exemplo cadeias amorfas ou cristalinas. Esta orientação pode ser obtida, por exemplo, pelo alinhamento das cadeias durante o estiramento do polímero.

A birrefringência também pode ser decorrente da existência de duas fases num material, com diferentes índices de refração e com aproximadamente as mesmas dimensões do comprimento de onda da luz, o que pode ser notado em copolímeros e polímeros semicristalinos.

I.6.7. *Microscopia eletrônica de varredura* [89]

O microscópio eletrônico de varredura consiste basicamente de um canhão de elétrons e lentes eletromagnéticas condensadoras. O canhão de elétrons fornece um feixe estável de elétrons, gerados normalmente por emissão termoiônica. O feixe eletrônico é focalizado pela interação do campo eletromagnético das lentes com os elétrons em movimento, sendo reduzido a um finíssimo feixe e projetado sobre a amostra. A varredura da amostra com o feixe eletrônico é feita com o auxílio de dois pares de placas defletoras paralelas ao feixe. Da interação do feixe eletrônico com a amostra podem resultar diversos fenômenos, tais como formação de elétrons secundários, de raios-x, reflexão de parte dos elétrons incidentes, entre outros.

Os elétrons secundários são gerados pela interação entre os elétrons do feixe incidente e os elétrons condutores fracamente ligados. Dessa interação resulta a transferência de alguns

elétrons-volts de energia para os elétrons condutores. São considerados elétrons secundários aqueles emitidos da amostra com uma energia inferior a 50 eV. Esses elétrons secundários são captados numa placa, o que gera um sinal que modula a intensidade do feixe de elétrons de um tubo de raios catódicos, onde a varredura do feixe é sincronizada com a varredura da amostra. Na tela do tubo é observada a fração da amostra varrida pelo feixe, onde os pontos claros correspondem a pontos da amostra que emitem alta intensidade de elétrons secundários.

Se a amostra é não condutora e, portanto, não permite a passagem de elétrons secundários, é necessária a deposição de uma camada de carbono, ouro ou uma liga ouro-paládio (≈ 20 nm) a fim de se obter uma superfície condutora. É utilizado ouro para metalização de amostras não condutoras devido aos seguintes fatos: é facilmente evaporado, apresenta um alto coeficiente de emissão de elétrons secundários e recobre a amostra formando grãos muito pequenos.

Microscópios eletrônicos de varredura têm sido utilizados na investigação de morfologia e topografia de polímeros [90], morfologia de membranas [91, 92] e blendas (associado com técnica de contraste químico) [47], entre outros.

1.7. Objetivo do trabalho

O objetivo deste trabalho é a determinação das modificações físico-químicas de superfícies de polietileno, causadas por abrasão em presença de corantes.

II. Experimentos e Resultados

II.1. Materiais e reagentes

- filme de polietileno de baixa densidade (PEBD) Petrothene NA 687, densidade $0,921 \text{ gcm}^{-3}$, espessura 0,190 mm, índice de fluidez 6,0 g/ 10 min. (Poliiolefinas). Exceto onde não for especificado, esse é o PEBD utilizado nos experimentos.
- PEBD em grânulos, Microteno MN 381
- filme de PEAD, espessura 0,094 mm (Polialden)
- copolímero etileno-acetato de vinila, EVA Ultrathene UE 637/03 (Poliiolefinas)
- saquinhos de PEBD para embalagem, espessura 0,070 mm
- tubos de PEAD, diâmetro externo 9,6 mm, espessura 1,3 mm (Plastitécnica)
- polivinilpirrolidona, PVP 360000 (Aldrich)
- azul de metileno, Color Index 52015 (Merck)
- Sudan III, Color Index 26100 (Carlo Erba)
- lixa de óxido de alumínio, n^o 400 (3M)

Os demais reagentes utilizados são de grau analítico.

A caracterização do filme de PEBD NA 687 foi efetuada por espectrofotometria no infravermelho, rugosimetria e medida de densidade. Os demais polímeros utilizados foram caracterizados por espectrofotometria no infravermelho. Em todas as amostras é possível distinguir, visualmente, a presença de linhas que acompanham a direção de sopro do filme e/ou extrusão do tubo.

II.2. Equipamentos

- espectrofotômetro Perkin Elmer Mod. 180, com acessório para reflexão múltipla interna SPECAC 9800
- espectrofotômetro UV-Visível DMS 100
- polidora Buehler Minimet Polisher
- centrífuga refrigerada RC-3B
- densímetro PAAR, DMA 60
- microscópio ótico invertido Zeiss Telaval 2, com máquina fotográfica Praktica Electronic B 100 M
- microscópio ótico Nikon, com máquina fotográfica Nikon M-350
- rugosímetro Talysurf 5-120
- microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-T300
- DSC Du pont Instruments 1090 B Thermal Analyser

II.3. Estudo do efeito dos parâmetros experimentais sobre a perda de massa da amostra durante a abrasão

A abrasão de filmes de termoplásticos provoca a diminuição de sua massa. Foram feitos experimentos com a finalidade de verificar quais são os parâmetros experimentais (tempo de abrasão, temperatura da amostra, velocidade de abrasão, pressão do abrasivo sobre a amostra, presença ou não de reagente sobre a amostra) de maior relevância para a perda de massa de filmes de PEBD, durante a abrasão.

Nos experimentos, estes cinco parâmetros foram avaliados (tabela III) seguindo um plano fatorial para cinco variáveis em

dois níveis [93]. Foi efetuado um total de oito ensaios, tomando-se uma amostra para cada ensaio, cujas condições experimentais resultaram de combinações das cinco variáveis nos dois níveis previamente estipulados, como indica a tabela IV. O procedimento adotado na realização desses ensaios foi o seguinte: os filmes poliméricos (5x7 cm²) foram fixados com fita adesiva a um suporte (placa de vidro), recobertos ou não com uma substância reativa e abradidos* com lixa d'água fixa a um suporte. A pressão aplicada foi determinada pelo peso do suporte e área da lixa. Após a abrasão, as amostras foram lavadas com tolueno e água e secas sob pressão reduzida. Ao final de cada ensaio, foram registradas as massas das amostras e comparadas com as massas iniciais, Δm , determinando-se a perda de massa da amostra durante o ensaio de abrasão. Os resultados estão na tabela IV.

Tabela III. Parâmetros experimentais durante a abrasão.

variável	-	+
pressão	354 Nm ⁻²	982 Nm ⁻²
temperatura	25°C	90°C
reagente	ausente	presente
velocidade	0,14 ms ⁻¹	0,28 ms ⁻¹
tempo	5 s	15 s

* o termo abradir será usado nesta tese como um neologismo derivado da palavra *abradere*, do latim, cujo significado é *raspar*, efetuar abrasão.

Tabela IV. Condições experimentais dos ensaios de abrasão seguindo planejamento fatorial para cinco variáveis em dois níveis.

ensaio	pressão temperatura reagente velocid. tempo					Δm (%)
	1	2	3	4	5	
1	-	-	-	-	-	0,40
2	-	-	+	+	-	0,41
3	+	-	-	-	+	0,52
4	+	-	+	+	+	0,57
5	+	+	-	+	-	0,54
6	+	+	+	-	-	0,45
7	-	+	-	+	+	0,64
8	-	+	+	-	+	0,56

O efeito das condições experimentais sobre a perda de massa da amostra foi avaliado com o auxílio de um software elaborado por Paulo Afonso da Costa para análise de dados segundo planejamento fatorial [94], utilizando os dados disponíveis na tabela IV. Como resultado da análise foram obtidos os fatores de interação entre as variáveis (tabela V). O que se observa é que todas as variáveis, quando consideradas isoladamente, apresentam fatores desprezíveis (dentro da faixa de desvio padrão), exceto a variável tempo, $x(5) = 0,12 \pm 0,06$, ou seja, a variável tempo é o único parâmetro relevante para a perda de massa da amostra. A análise da interação entre fatores, combinados em duplas, também mostra valores irrelevantes (dentro da faixa de desvio padrão), exceto para a interação entre as variáveis pressão e temperatura, $x(1,2) = -0,12 \pm 0,06$, ou seja, da combinação das cinco variáveis em duplas somente a interação da pressão com a temperatura é

Tabela V. Interação entre fatores das variáveis combinadas segundo planejamento fatorial.

efeitos principais	interação entre 2 fatores
$x(1) = 0,02 \pm 0,06$	$x(1,2) = -0,12 \pm 0,06$
$x(2) = 0,07$	$x(1,3) = 0,01$
$x(3) = -0,03$	$x(1,4) = 0,01$
$x(4) = 0,06$	$x(1,5) = -0,07$
$x(5) = 0,12$	$x(2,3) = -0,06$
	$x(2,4) = 0,03$
	$x(2,5) = -0,02$
	$x(3,4) = -0,07$
	$x(3,5) = 0,01$
	$x(4,5) = 0,01$

onde: (1) = pressão; (2) = temperatura; (3) = reagente; (4) = velocidade; (5) = tempo.

importante para a perda de massa da amostra.

Não é possível distinguir os efeitos provocados pelo tempo daqueles provocados pela interação da pressão com a temperatura, uma vez que os sinais da coluna 5 (tabela IV) são iguais ao negativo da multiplicação dos sinais das colunas 1 e 2, ou seja, $5 = -12$. Portanto, foram fixadas as variáveis tempo (30 s), temperatura (ambiente) e pressão (manual, aplicada de modo que fosse a mais homogênea possível). Foi adotada a pressão manual, pois sendo o efeito principal de menor relevância, $x(1) = 0,02 \pm 0,06$, pequenas flutuações não acarretariam grandes consequências ao resultado final, uma vez que as outras duas variáveis relevantes estão fixadas.

II.4. Incorporação de reagentes em superfície de filme de polietileno por abrasão

Os filmes poliméricos (5x7 cm²) foram fixados com fita adesiva a uma suporte (placa de vidro), recobertos com a espécie reativa (acetato de vinila, adesivo epoxi - Araldite, Ciba Geigy) e abradidos com lixa d'água, com movimentos circulares, por um tempo de 30 s. As amostras, então, foram lavadas com solvente (etanol/água para o acetato de vinila e tolueno para o adesivo epoxi), depois água e secas sob pressão reduzida.

Os espectros no infravermelho das amostras abradidas em presença de reagentes, como indica a figura 8, mostram algumas alterações com relação ao filme não-tratado. O espectro do filme de PEBD abradido em presença de acetato de vinila (fig. 8, espectro b) apresenta bandas de absorção em 1740 cm⁻¹ (deformação axial >C=O), 1260 cm⁻¹ (deformação assimétrica C-O) e 1020 cm⁻¹ (deformação simétrica C-O) [95] porém, não podemos afirmar que houve incorporação significativa desses grupos na superfície da amostra, pois a intensidade de absorção dessas bandas é muito pequena, principalmente considerando a absorção da carbonila, que tem uma absorvidade muito elevada e que, apesar disso, praticamente não aparece no espectro.

O espectro de PEBD abradido em presença de adesivo epoxi (fig. 8, espectro c) também apresenta algumas alterações com relação ao espectro de PEBD não-tratado (fig. 8, espectro a): bandas de absorção em 1650 cm⁻¹ (deformação angular simétrica N-H)

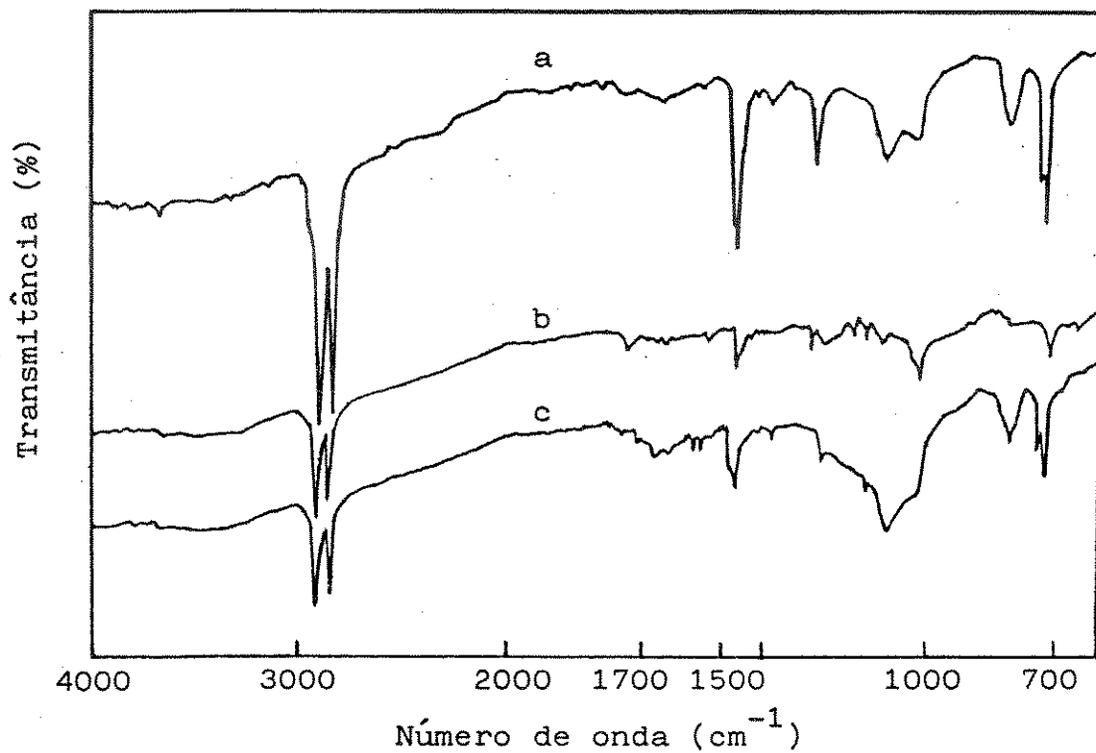


Figura 8. Espectros de IV-MIR de: (a) PEBD não-tratado; (b) PEBD abrasado em presença de acetato de vinila; (c) PEBD abrasado em presença de adesivo epoxi (Araldite).

e 1090 cm^{-1} (deformação axial de C-N) [95]. Nesse caso, as bandas de absorção de grupamentos novos são também pouco intensas.

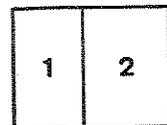
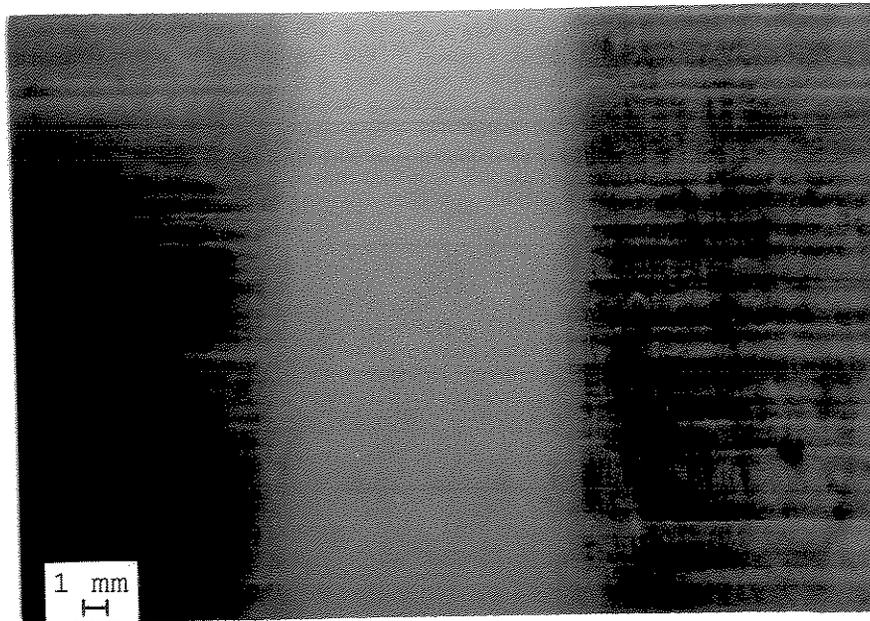
II.5. *Coramento superficial de polímeros por abrasão*

Os filmes poliméricos ($6 \times 4 \text{ cm}^2$) foram fixados com fita adesiva a um suporte de borracha, recobertos com 20 mg de corante (azul de metileno ou Sudan III) e abradidos manualmente com lixa d'água, com movimentos circulares, por um tempo de 30 s. Amostras coradas com azul de metileno foram lavadas com água e as amostras coradas com Sudan III foram lavadas sucessivamente com acetona e água. Experimentos deste tipo foram também realizados utilizando a polidora Buehler Minimet Polisher nas seguintes condições: velocidade = 2, pressão = 1 e tempo = 1 (44 s); a dimensão das amostras utilizadas foi de $6,5 \times 6 \text{ cm}^2$ e a massa de corante de 30 mg.

Filmes de PEBD obtidos por sopro, abradidos em presença de corantes em pó (azul de metileno e Sudan III) não apresentam coramento uniforme da superfície, mas sim revelam um tingimento diferencial (estriamento), onde algumas estrias são coradas mais intensamente e outras menos, independentemente do corante utilizado, como indica a figura 9, fotos a e b. As estrias coradas intensamente de azul serão designadas como *coradas* e aquelas coradas muito fracamente como *não-coradas*.

Observando essas estrias sob microscópio ótico, o que se nota é que existe um gradiente de concentração de corante entre as

(a)



(b)

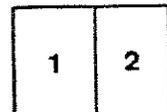
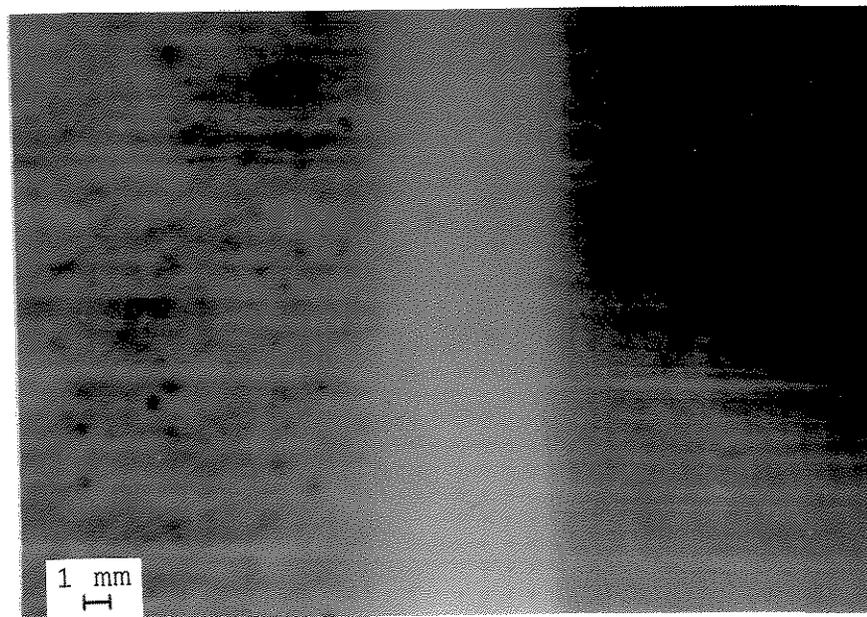


Figura 9. Macrografias de filme de PEBD corado superficialmente por abrasão: (a) amostra cujas faces (1) superior e (2) inferior foram abradidas em presença de azul de metileno em pó, por 30 s; (b) amostra abradida em uma mesma face em presença de (1) Sudan III e (2) azul de metileno em pó, por 30 s.

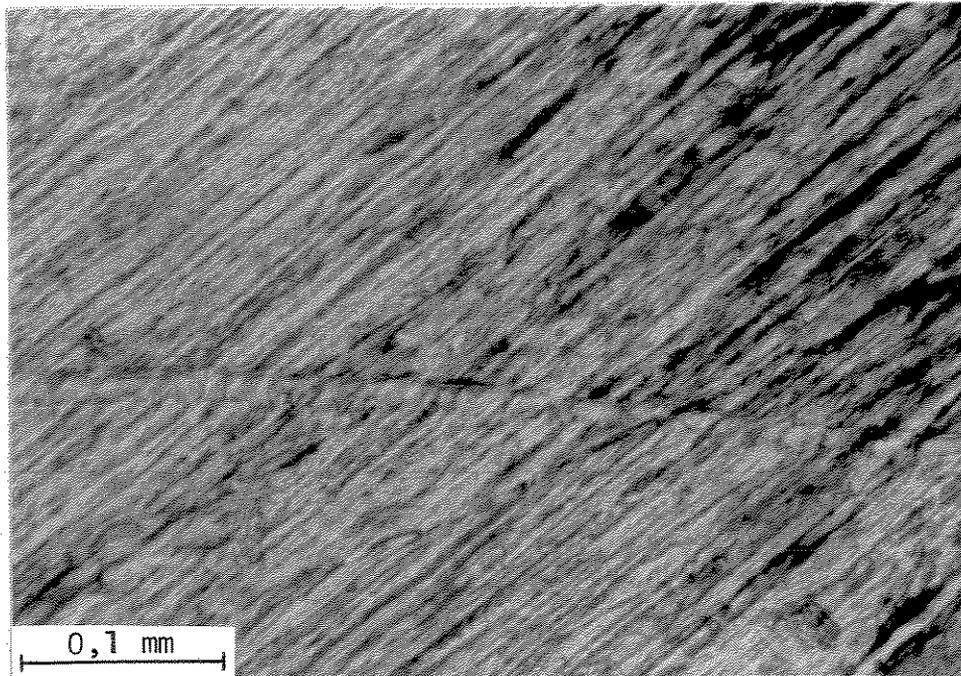
mesmas, de tal forma que as estrias que aparentemente não coram apresentam, na realidade, uma concentração relativa de corante bem menor que as estrias coradas (fig. 10). Em umas e outras o coramento não é uniforme.

A fusão da amostra de PEBD corado triboquimicamente com azul de metileno induz separação das fases, como pode ser observado nas micrografias da figura 11, onde se percebe uma agregação do corante quando comparamos com as micrografias da amostra corada, antes da fusão (fig. 10).

O polimento de filme de PEBD também revela estriamento superficial, como indica a tabela VI. (O procedimento mecânico envolvido numa operação de polimento difere consideravelmente daquele envolvido na abrasão; no caso da abrasão, um material tão duro ou mais duro que a superfície a ser abradida é empregado, enquanto que no caso do polimento, o material é mais mole que a superfície a ser polida [96].) O polimento foi efetuado seguindo o procedimento: o filme polimérico ($6 \times 4 \text{ cm}^2$) foi fixado com fita adesiva a um suporte de borracha, recoberto com 20 mg de azul de metileno e abradido manualmente, usando como abrasivo uma amostra do próprio filme polimérico ($6 \times 4 \text{ cm}^2$), com movimentos circulares, por um tempo de 30 s.

Os experimentos de coramento por abrasão usando uma polidora mecânica apresentam os mesmos resultados do coramento por abrasão manual, ou seja, coramento diferencial da superfície das amostras. Assim, adotamos a abrasão manual durante os

(a)



(b)

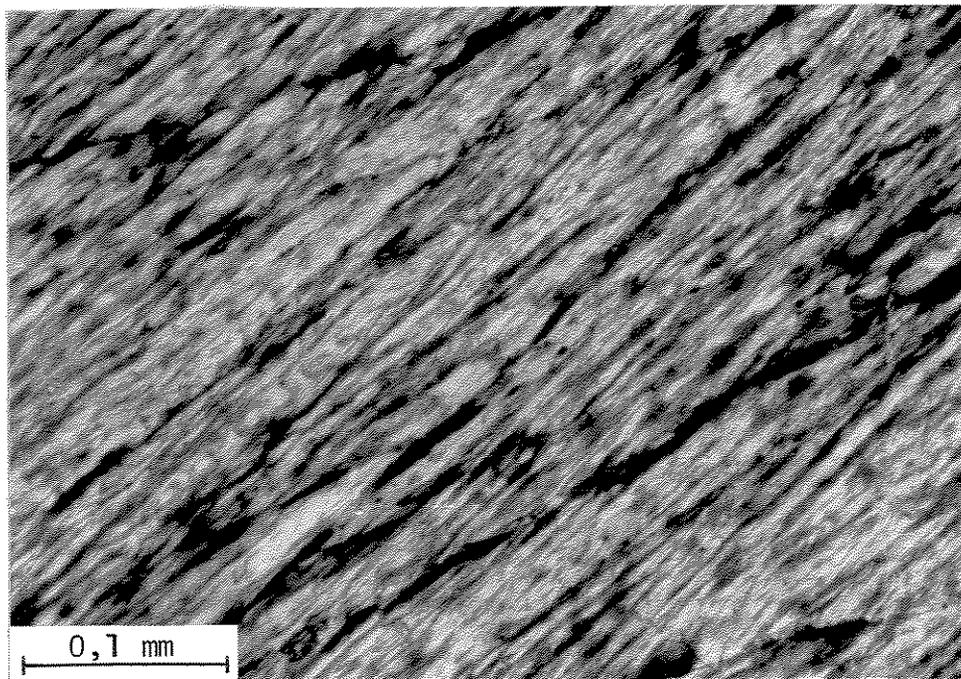
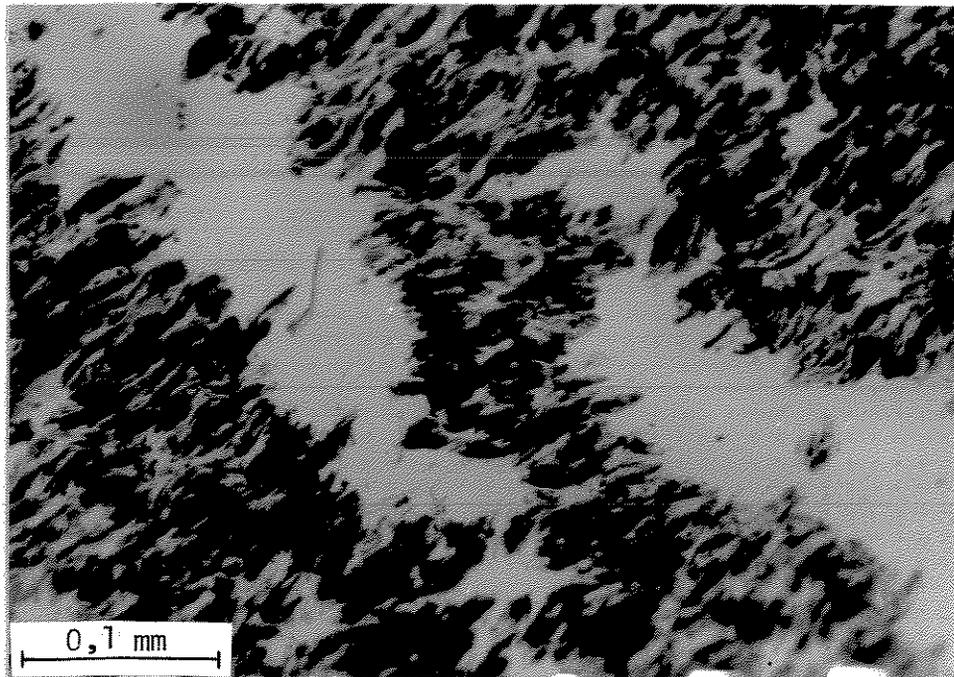


Figura 10. Micrografias óticas de filme de PEBD corado triboquimicamente: (a) estrias (1) corada e (2) não-corada; (b) estria corada.

(a)



(b)

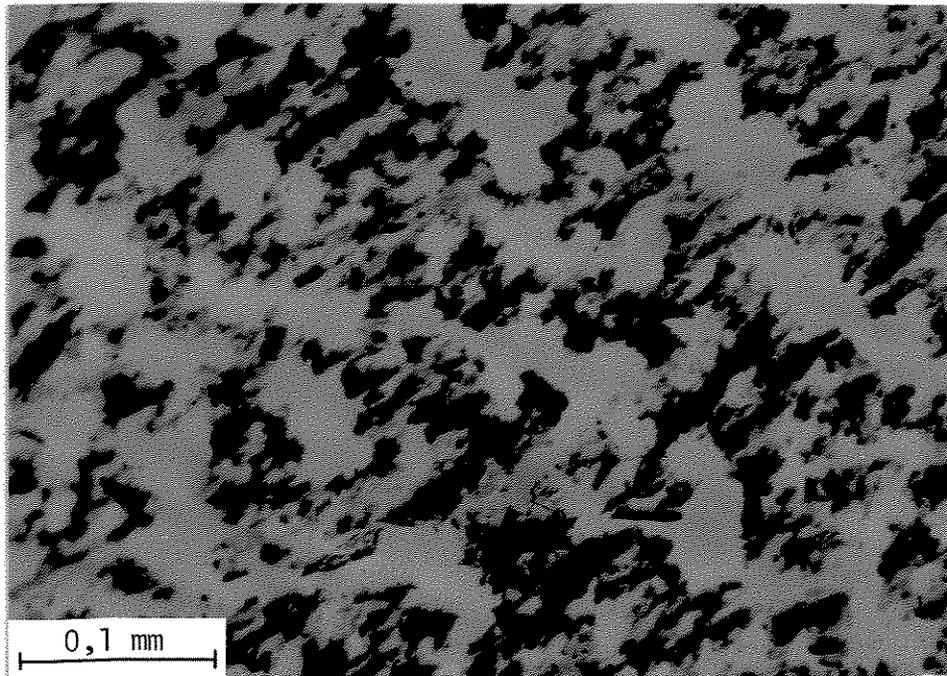


Figura 11. Micrografias óticas de filme de PEBD corado triboquimicamente, fundido a 135°C , por 3 h, resfriado por imersão em água a $26,5^{\circ}\text{C}$: (a) estrias (1) corada e (2) não-corada; (b) estria corada.

Tabela VI. Efeito da abrasão ou polimento de superfície de polietileno em presença de corantes.

Amostra	Tratamento	Observações
PEBD Microteno MN 981 (filme prensado, $T=199 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $t=10$ min., $p=1,25$ ton.)	(i) abrasão com lixa d'água e azul de metileno em pó, $t = 30$ s, $T = 25^{\circ}\text{C}$	O filme adquire coloração azul uniforme.
PEBD NA 687 (filme soprado)	igual a i, e também substituindo abrasão por polimento com filme de polietileno e o corante por Sudan III	O filme adquire coloração não uniforme, distribuída segundo estrias coloridas mais ou menos intensamente. Quando a abrasão é feita dos dois lados do filme, é obtido o mesmo padrão de coramento, de ambos os lados. A maior ou menor sensibilidade ao coramento independe da natureza do corante.
PEBD NA 687	igual a i, porém $T = 90^{\circ}\text{C}$	O filme adquire coloração suave e uniforme.
PEBD NA 687 aquecido a 90°C , por 20 min. e resfriado a temperatura ambiente	igual a i	O filme apresenta coramento diferencial (estriamento).
PEBD NA 687 fundido a 134°C por 3h; resfriamento: i) imersão em água a $26,5^{\circ}\text{C}$; ii) $0,7^{\circ}\text{C}$ min.	igual a i	Não há revelação de estrias por coramento diferencial.
PEBD NA 687	igual a i, porém usando solução aquosa de azul de metileno no lugar do corante em pó	Não há coramento diferencial, apenas coloração uniforme e suave.
PEBD NA 687	abrasão com lixa d'água por 240 s em ausência de corante, seguida de tratamento igual a i	Não há revelação de estrias apenas coloração uniforme com algumas pequenas manchas.
PEAD, tubos de PE, EVA, saquinho de PEBD para embalagem	igual a i	Há coramento diferencial das superfícies, segundo estrias.

experimentos, pois no caso da polidora mecânica a área abradida é limitada pelas dimensões do aparelho (28 cm²), o que não ocorre com a abrasão manual.

As superfícies foram abradidas sob movimento da lixa paralelo e perpendicular às linhas de sopro do filme. O estriamento obtido se mostrou independente da direção do esforço abrasivo, resultando sempre estrias paralelas às linhas de sopro do filme (fig. 12, foto b).

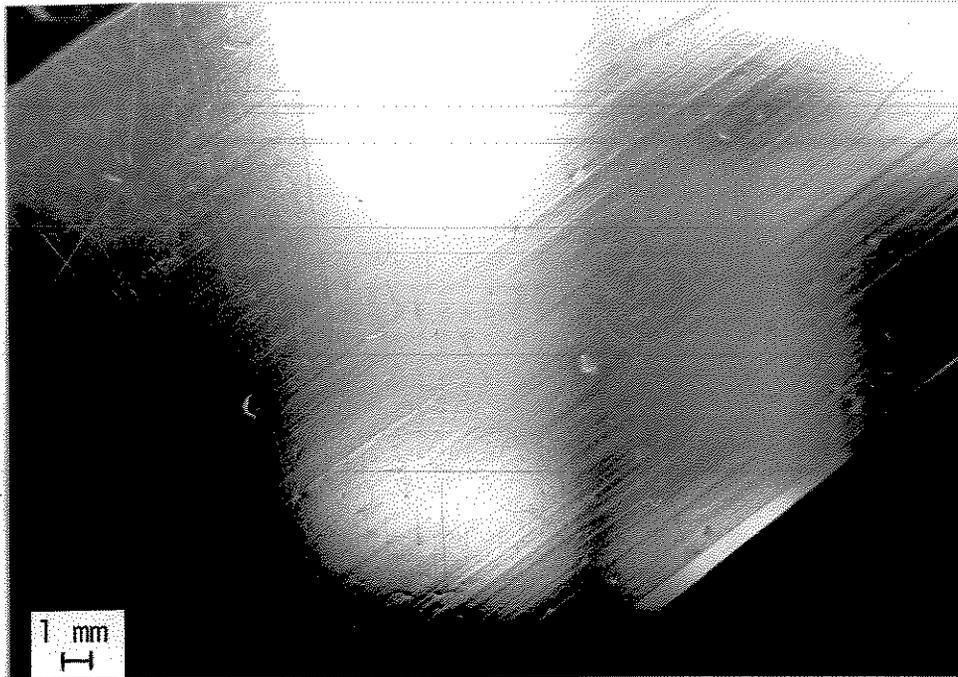
Várias outras amostras do polietileno foram sujeitas a ensaios de abrasão em presença de corantes. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela VI.

II.5.1. *Avaliação do grau de retenção do corante na superfície do polietileno*

Cerca de 0,35 g de filme de PEBD corado superficialmente, por abrasão, com azul de metileno foi dissolvido em 20 ml de xilol, à ebulição, e essa solução foi adicionada a cerca de 100 ml de etanol, a 25°C, sob agitação. Ocorre precipitação do PEBD, incolor, permanecendo o azul de metileno na solução etanólica. Este resultado indica que a interação corante-polímero não é química.

A fim de verificar se o corante é retido fisicamente na superfície do polímero, as amostras coradas com azul de metileno e Sudan III foram submetidas à extração com solvente em um aparelho de Soxhlet, em diferentes tempos: em metanol, por 7 h, somente a

(a)



(b)

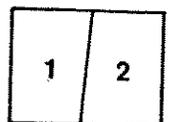
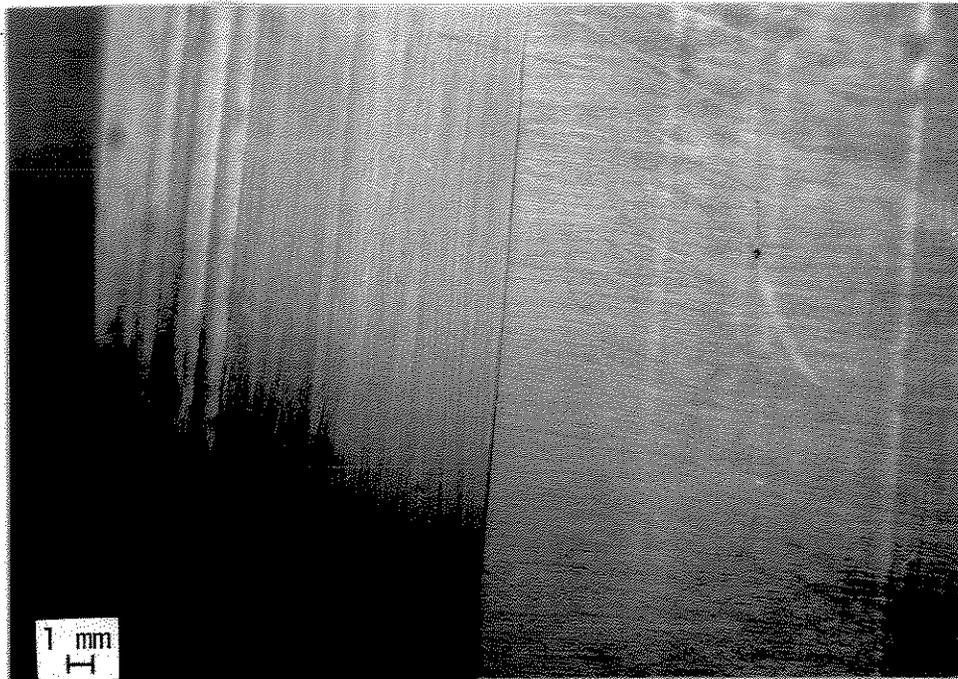


Figura 12. Macrografias de filme de PEBD corado superficialmente por abrasão: (a) amostra não-tratada; (b) amostras abradidas, sob movimento da lixa (1) paralelo e (2) perpendicular às linhas de sopro do filme, em presença de azul de metileno em pó, por 30 s.

amostra corada com azul de metileno (fig. 13); em clorofórmio, por 1 h (fig. 14 e 15). A extratibilidade foi quantificada mediante a diminuição relativa das bandas de absorção de espectros na região do UV-Visível obtidos antes e após as extrações com solvente, tendo PEBD não-tratado como referência (tabela VII). Conforme indica a tabela VII, a extração do corante com clorofórmio é total enquanto que com metanol a extração do corante é parcial (36%), ou seja, a extratibilidade apresenta uma grande dependência do solvente. Esse resultado indica que a retenção do corante na superfície do polietileno não está associada simplesmente com adsorção física, pois nesse caso o azul de metileno seria igualmente extraído em ambos os solventes (o corante Sudan III é insolúvel em metanol, por isso somente foi extraído com clorofórmio).

Tabela VII. Extratibilidade do corante ocluído na superfície de PEBD.

Amostra	Condições de extração	Observações
PEBD corado com azul de metileno por abrasão com lixa d'água por 30 s, à 25°C	metanol, por 7 h	36% do corante é extraído
	clorofórmio, por 1 h	≈ 100% do corante é extraído
PEBD corado com Sudan III por abrasão com lixa d'água, por 30s, à 25°C	clorofórmio, por 1 h	100% do corante é extraído

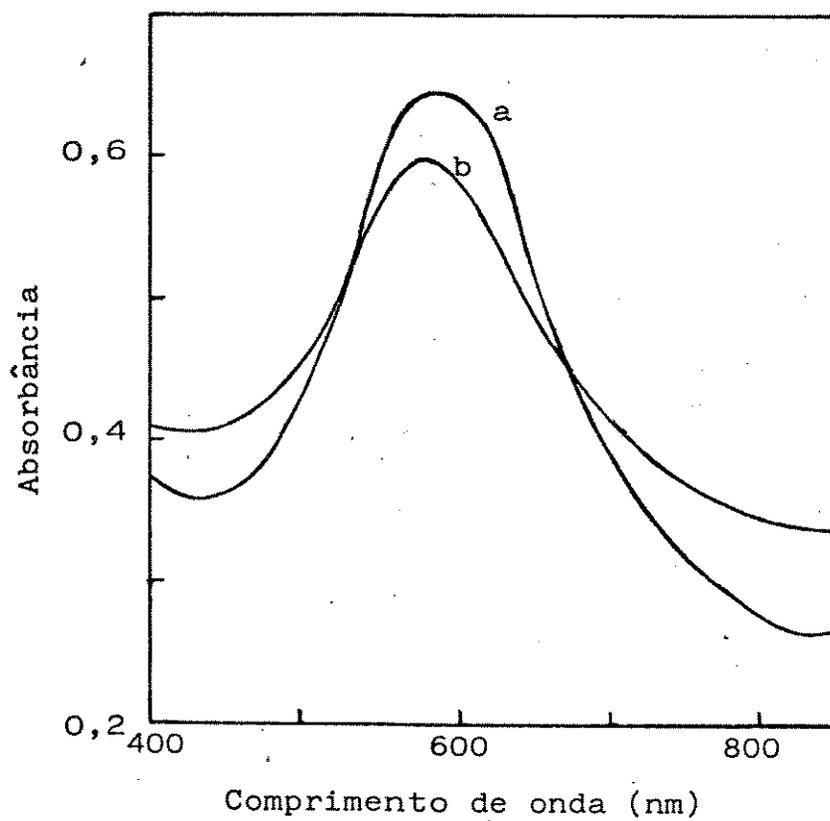


Figura 13. Espectros de absorção de azul de metileno em: (a) filme de PEBD corado triboquimicamente; (b) o mesmo de (a), após extração com metanol, por 7 h.

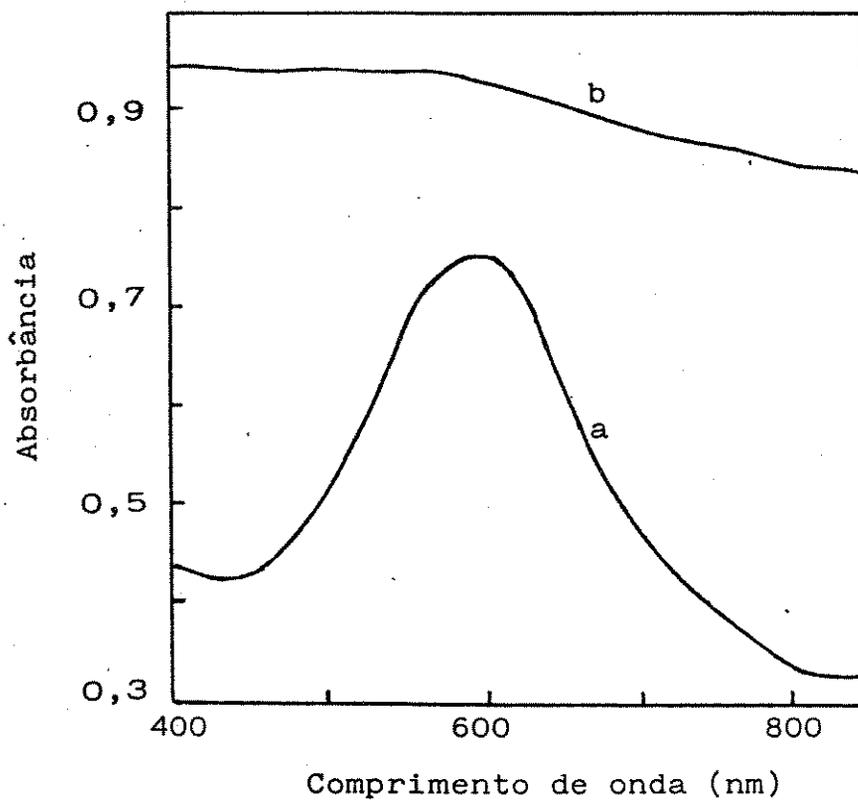


Figura 14. Espectros de absorção de azul de metileno em: (a) filme de PEBD corado triboquimicamente; (b) o mesmo de (a), após extração com clorofórmio, por 1 h.

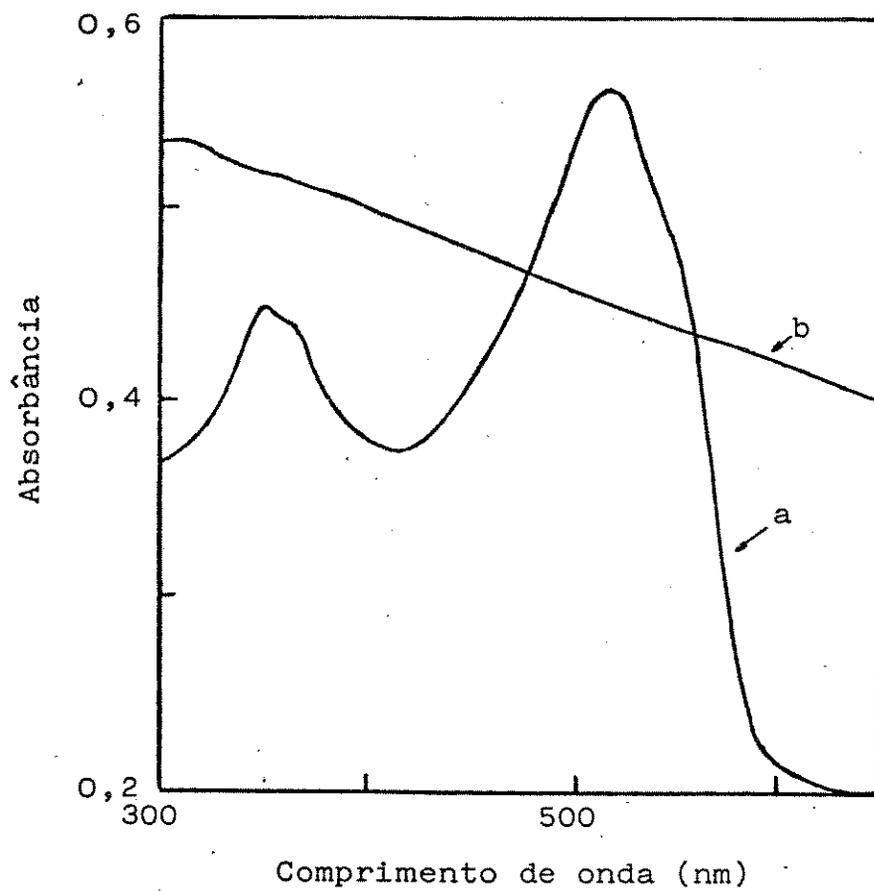


Figura 15. Espectros de absorção de Sudan III em: (a) filme de PEBD corado triboquimicamente; (b) o mesmo de (a), após extração com clorofórmio, por 1 h.

O que se observa é que o clorofórmio, que apresenta um parâmetro de solubilidade δ igual a 9,3, consegue extrair o corante da superfície do polímero, enquanto que o metanol, com $\delta = 14,5$, apresenta uma extratibilidade bem menor (36%). O grau de intumescimento de um polímero por solvente é determinado pelas interações polímero-solvente e aumenta a medida que a diferença entre os parâmetros de solubilidade do solvente (δ_s) e do polímero (δ_p) diminui. O máximo intumescimento, ou miscibilidade, ocorre quando $\delta_p - \delta_s = 0$. O intumescimento, necessariamente, aumenta o espaçamento entre as cadeias poliméricas e, frequentemente, produz um estado de quase-solução, conseqüentemente, a miscibilidade das cadeias aumenta consideravelmente [97].

O parâmetro de solubilidade do polietileno situa-se na faixa 7,7-8,4; assim, pode-se concluir que o clorofórmio intumesce o polietileno e consegue extrair o corante, ao passo que o metanol apresenta uma menor extratibilidade pois não intumesce o polímero. Concluimos, então, que o corante é ocluído sob a superfície do polietileno durante a abrasão, o que explica essa dificuldade de acesso do solvente ao corante.

II.5.2. Espectrofotometria UV-Visível

Foram obtidos espectros na região de 300-900 nm, tendo ar como referência, das seguintes amostras: amostra original de PEBD; PEBD abradido por 30 s (na ausência de corante); PEBD corado com

azul de metileno, e com Sudan III, por abrasão; soluções $7,8 \cdot 10^{-6} M$ de azul de metileno em água e etanol, estas tendo os solventes como referência.

O espectro do azul de metileno retido na superfície de PEBD difere dos espectros do azul de metileno tanto em solução aquosa quanto etanólica (fig. 16 e tabela VIII).

Tabela VIII. Espectrofotometria UV-Visível.

Amostra	λ (nm)	Intensidade	Largura a 1/2 altura (nm)
PEBD abradido com lixa d água e azul de metileno em pó, por 30s, à 25°C	590,0	banda larga $A_{máx} = 0,350$	147,2
	664,3	banda intensa $A_{máx} = 0,591$	39,9
solução aquosa de azul de metileno ($7,8 \cdot 10^{-6} M$)	616,0	ombro	62,1
	654,9	banda intensa $A_{máx} = 0,533$	31,1
solução etanólica de azul de metileno ($7,8 \cdot 10^{-6} M$)	616,0	ombro	62,1

A banda de absorção do azul de metileno em 660 nm (banda α) é atribuída ao corante em solução, na forma não associada; a banda de absorção em 605 nm (banda β) é atribuída aos dímeros que se formam em solução [98]. Quanto maior o grau de agregação do azul de metileno, maior o deslocamento da banda β para comprimentos de onda menores; essa banda de absorção em comprimento de onda menor é atribuída à formação de extensos agregados do corante [49, 99].

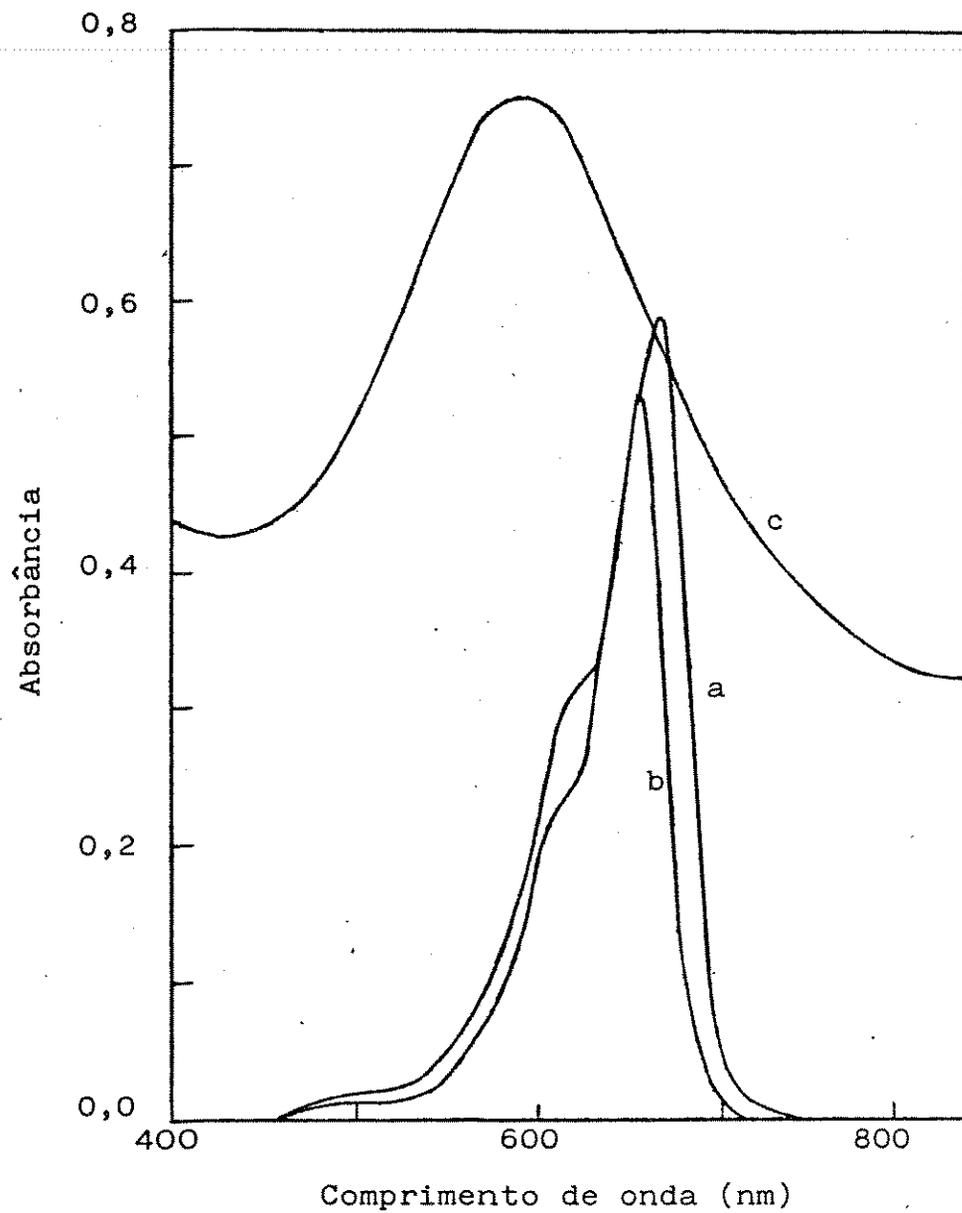


Figura 16. Espectros de absorção de azul de metileno em: (a) solução aquosa, $7,8 \cdot 10^{-6} M$; (b) solução etanólica, $7,8 \cdot 10^{-6} M$; (c) filme de PEBD corado triboquimicamente.

Dessa forma, pode-se afirmar que o azul de metileno ocluído na superfície do polietileno está na forma de agregados uma vez que o comprimento de onda de máxima absorção é 590,0 nm, e a banda é bastante larga.

II.5.3. *Ensaios de sorção*

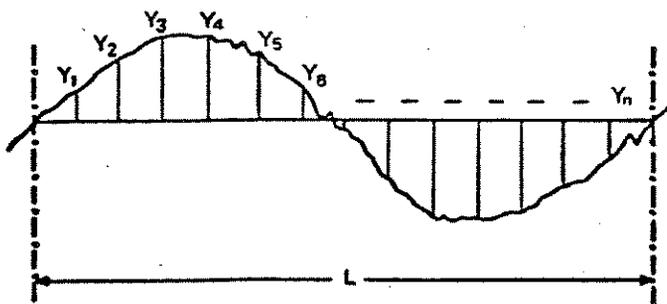
Filmes de PEBD foram imersos em soluções saturadas de azul de metileno e de Sudan III, ambos em clorofórmio, por 15, 30 e 45 min., a temperatura ambiente. Os filmes imersos na solução de Sudan III adquiriram coloração vermelha uniforme devido à sorção do corante no polietileno, ao passo que os filmes imersos na solução de azul de metileno não adquiriram coloração azul, evidenciando que não houve sorção do azul de metileno no polietileno.

Esse resultado mostra que não há diferença de polaridade entre as estrias coradas e não-coradas, pois Sudan III é um corante apolar e foi igualmente sorvido tanto pelas estrias coradas como pelas não-coradas. Esse resultado mostra ainda que o coramento triboquímico (sob abrasão) não depende das características de miscibilidade entre o polímero e o corante, seguindo um padrão diferente do padrão observado nos experimentos de sorção.

II.5.4. Rugosidade superficial

Filmes de PEBD não-tratado e abradido (na presença ou não de azul de metileno) foram resfriados à temperatura do nitrogênio líquido e fraturados. Estas fraturas foram examinadas em microscópio ótico, tendo uma câmara fotográfica adaptada, e em microscópio eletrônico de varredura. As micrografias óticas mostram uma superfície uniforme, sem rugosidades superiores a 3 μm , para a amostra não-tratada (fig. 17, foto a), enquanto a amostra abradida apresenta rugosidade ocasionada pela abrasão (fig. 17, foto b). A micrografia eletrônica de varredura também revela uma superfície uniforme para a amostra não-tratada (fig. 18).

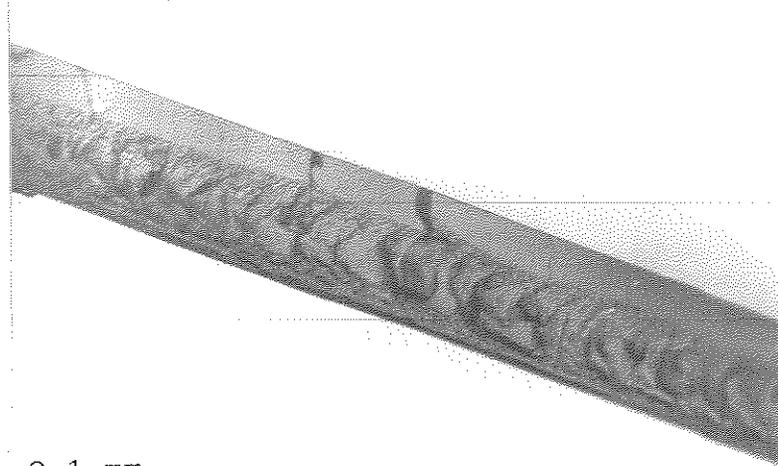
A rugosidade média de PEBD foi determinada utilizando um rugosímetro. A rugosidade média (R_m) é a média aritmética do distanciamento do perfil superficial com relação à linha central através do comprimento amostrado (fig. 19).



$$R_m = \frac{\sum_{i=1}^n |Y_i|}{n}$$

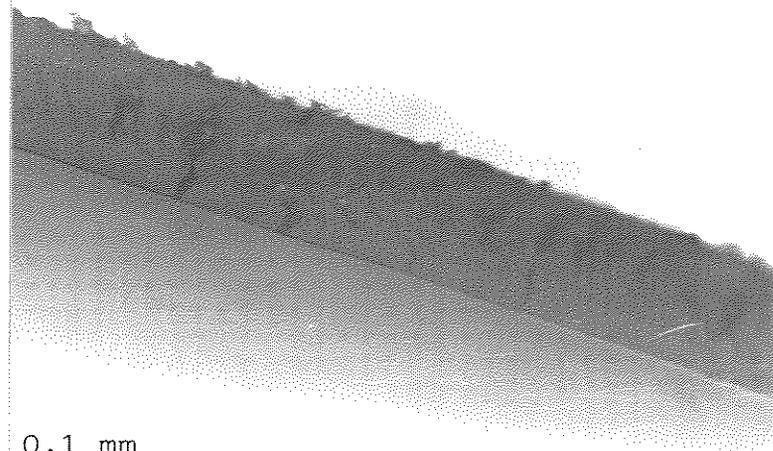
Figura 19. Significado de R_m .

(a)



0,1 mm

(b)



0,1 mm

Figura 17. Micrografias óticas de superfícies de fratura de filme de PEBD: (a) amostra não-tratada; (b) amostra abradida por 30 s, a 25°C.

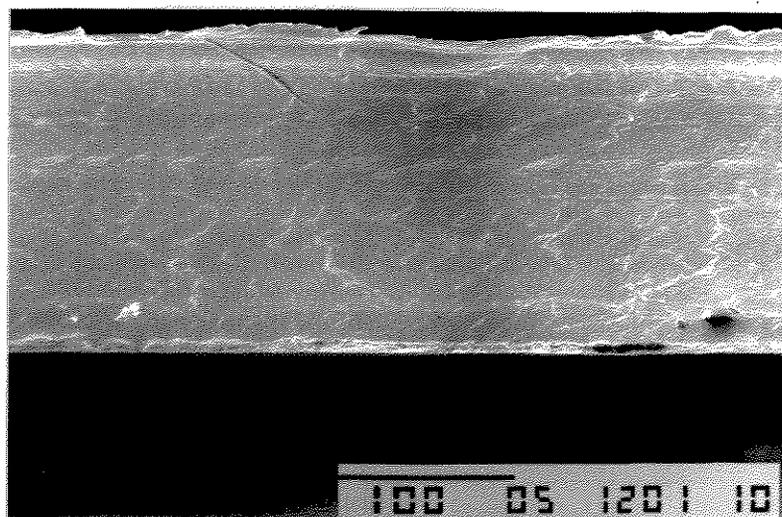


Figura 18. Micrografia eletrônica de varredura de superfície de fratura de filme de PEBD (amostra não-tratada).

Os valores de rugosidade média (tabela IX) indicam rugosidade superficial na faixa de 1-5 μm . Análise estatística desse conjunto de dados (teste t) permite afirmar, com 95% de confiança que os valores não diferem entre si; ou seja, a amostra apresenta a mesma rugosidade paralela e perpendicularmente às linhas de sopro do filme. Portanto, o coramento diferenciado não é consequência da rugosidade superficial.

Tabela IX. Rugosidade superficial de PEBD.

Amostra	R _m : medidas em x ^(a) (μm)	R _m : medidas em y ^(b) (μm)
1 (face A)	3,92	4,95
	1,47	1,92
	2,47	2,80
1 (face B)	1,55	4,95
	1,02	1,98
	1,19	2,70
2 (face A)	2,02	4,32
	3,95	1,76
	2,68	0,38
2 (face B)	0,38	3,46
	0,36	2,43
	2,06	2,21

(a) medidas feitas paralelamente às linhas de sopro do filme.

(b) medidas feitas perpendicularmente às linhas de sopro do filme.

II.5.5. *Remoção da camada superficial, por abrasão*

Amostras de filme de PEBD de 6x4 cm² foram submetidas a abrasão por 30, 60, 120 e 240 s, sendo registradas as perdas de massa. A espessura superficial removida com a abrasão pode ser relacionada com a perda de massa segundo a equação abaixo:

$$\tau = \frac{\Delta m}{\rho A}$$

onde τ = espessura removida (cm); Δm = variação de massa com a abrasão (g); ρ = densidade da amostra (gcm^{-3}); A = área abradida (cm^2).

Os resultados mostram que o tempo de abrasão e a redução na espessura da amostra são diretamente proporcionais (tabela X). Ou seja, um tempo de abrasão mais longo promove uma remoção de maior quantidade de material da superfície da amostra uma vez que durante a abrasão camadas mais internas do filme polimérico são sucessivamente expostas à ação abrasiva, com conseqüente quebra das ligações nas cadeias poliméricas e remoção das mesmas na forma de fragmentos. Esses resultados concordam com aqueles obtidos no estudo do efeito dos parâmetros experimentais sobre a perda de massa da amostra durante a abrasão, apresentado no item II.3, onde foi concluído que o tempo é a variável (considerada isoladamente) de maior relevância para a perda de massa da amostra durante a abrasão.

Tabela X. Espessura da amostra removida com a abrasão.

Tempo de abrasão (s)	Δm (g)	Redução na espessura (μm)
30	0,00204	0,5
60	0,00401	1,0
120	0,01062	2,6
240	0,02142	5,2

II.5.6. *Observação de birrefringência*

em estrias de filme de PEBD

Micrografia ótica de filme de PEBD não-tratado, observado sob polarizador e analisador cruzados (fig. 20) mostra que as estrias são birrefringentes, o que é observado em amostras que apresentam um certo ordenamento de suas moléculas. Logo, podemos concluir que o filme de PEBD apresenta estrias com diferentes graus de orientação das moléculas, uma vez que é possível distinguir as diversas estrias, ou seja, a birrefringência varia de uma estria para outra.

II.6. *Determinação de variações de cristalinidade*

em filme de PEBD

O coramento triboquímico de filme de PEBD não está associado com rugosidade superficial (item II.5.4); uma hipótese é que esteja relacionado com diferença de cristalinidade do filme. Assim, foi verificada a ocorrência de diferença de cristalinidade entre estrias de PEBD coradas e não-coradas através de quatro técnicas: i) medida de densidade; ii) calorimetria diferencial de varredura; iii) espectrofotometria no infravermelho; iv) *etching* permangânico [82, 83]. As estrias utilizadas para determinação de densidade e para obtenção dos termogramas de DSC e dos espectros no infravermelho foram obtidas da seguinte forma: o filme de PEBD foi corado triboquimicamente para delimitação das diferentes estrias. Com auxílio de uma régua e estilete, as estrias foram

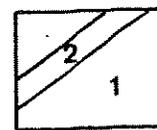
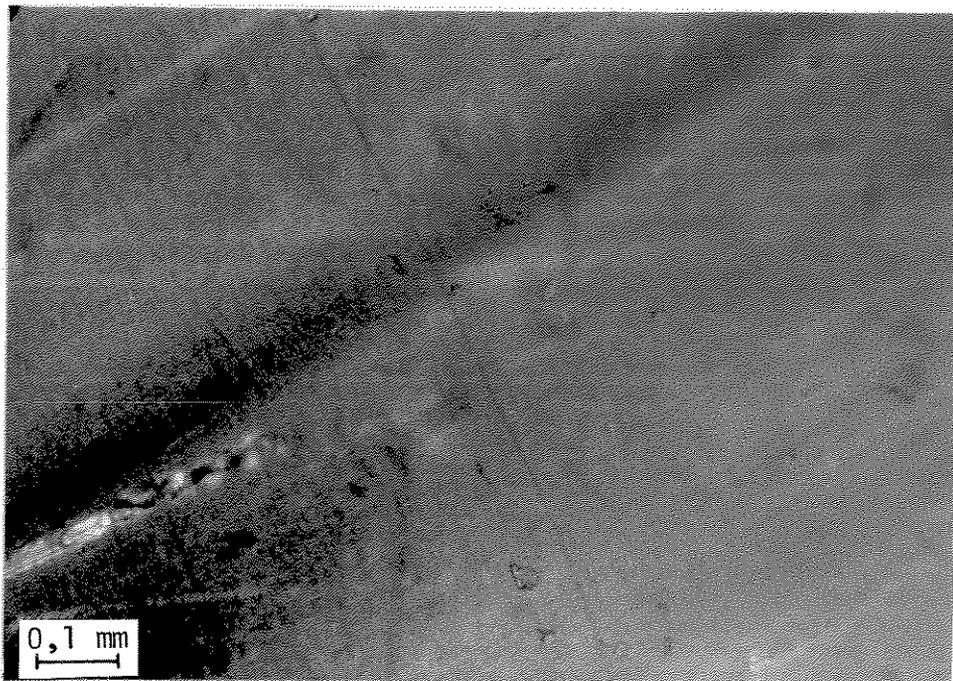


Figura 20. Micrografia ótica de amostra de filme original de PEBD, observada sob polarizador e analisador cruzados: (1) estria corada; (2) estria não-corada.

recortadas desde a região abradida até a região da amostra não abradida. Desta última região das estrias foram tiradas as amostras para a execução dos experimentos. Para o experimento de *etching* permangânico as amostras foram obtidas de maneira análoga, porém, ao invés das estrias serem recortadas, da região não-tratada do filme foram recortadas amostras de $16 \times 3 \text{ mm}^2$, de tal forma que englobassem os dois tipos de estrias. Foi feito, então, o registro da posição das diversas estrias contidas na amostra para que, após a corrosão com ácido permangânico, fosse possível localizar as mesmas e comparar o grau de corrosão entre elas. As amostras foram lavadas com detergente, água e acetona e secas sob pressão reduzida.

II.6.1. *Determinação da densidade*

de estrias de filme de PEBD

A densidade das estrias de filme de PEBD foi determinada com o auxílio de uma coluna de gradiente de densidade preparado pelo método de mistura mecânica [75]. As soluções usadas para a formação do gradiente foram: i) solução mais densa: 92% de solução 49,5% n-propanol/água e 8% PVP, com densidade $0,929 \text{ gcm}^{-3}$; ii) solução menos densa: 92% de solução 57% n-propanol/água e 8% PVP, com densidade $0,913 \text{ gcm}^{-3}$.

Amostras de estrias coradas e não-coradas foram molhadas com a solução formadora do gradiente para evitar a introdução de bolhas de ar aderidas às amostras quando estas fossem colocadas na

coluna de gradiente de densidade, o que acarretaria numa densidade final da amostra inferior à real. As amostras foram, então, colocadas na coluna de gradiente de densidade a qual foi levada à centrifugação por 20 minutos, a 3000 rpm e 25°C. Após este tempo de centrifugação o equilíbrio isopícnico foi atingido e, então, a posição das amostras na coluna foi registrada. Foram retiradas, com o auxílio de uma seringa, alíquotas do gradiente de densidade, cujas densidades foram determinadas usando-se o densímetro PAAR. Com estes dados foi construído um gráfico com o perfil do gradiente de densidade (fig. 21). Por interpolação obtivemos o valor de densidade das amostras: $0,9215 \pm 3.10^{-4} \text{gcm}^{-3}$. Tanto as estrias coradas como as não-coradas apresentam a mesma densidade, dentro da resolução do experimento.

Esse resultado indica que não há diferença de cristalinidade (dentro do grau de resolução do experimento, $\pm 3.10^{-4} \text{gcm}^{-3}$) entre as estrias coradas e não-coradas uma vez que não há diferença de densidade entre as mesmas. Contudo, as estrias foram recortadas do filme de polietileno e classificadas em coradas e não-coradas, de tal forma que conservaram a mesma espessura do filme polimérico original. Assim, o resultado obtido nos permite afirmar que as estrias não apresentam diferença de densidade entre si, quando são examinadas em toda a sua espessura.

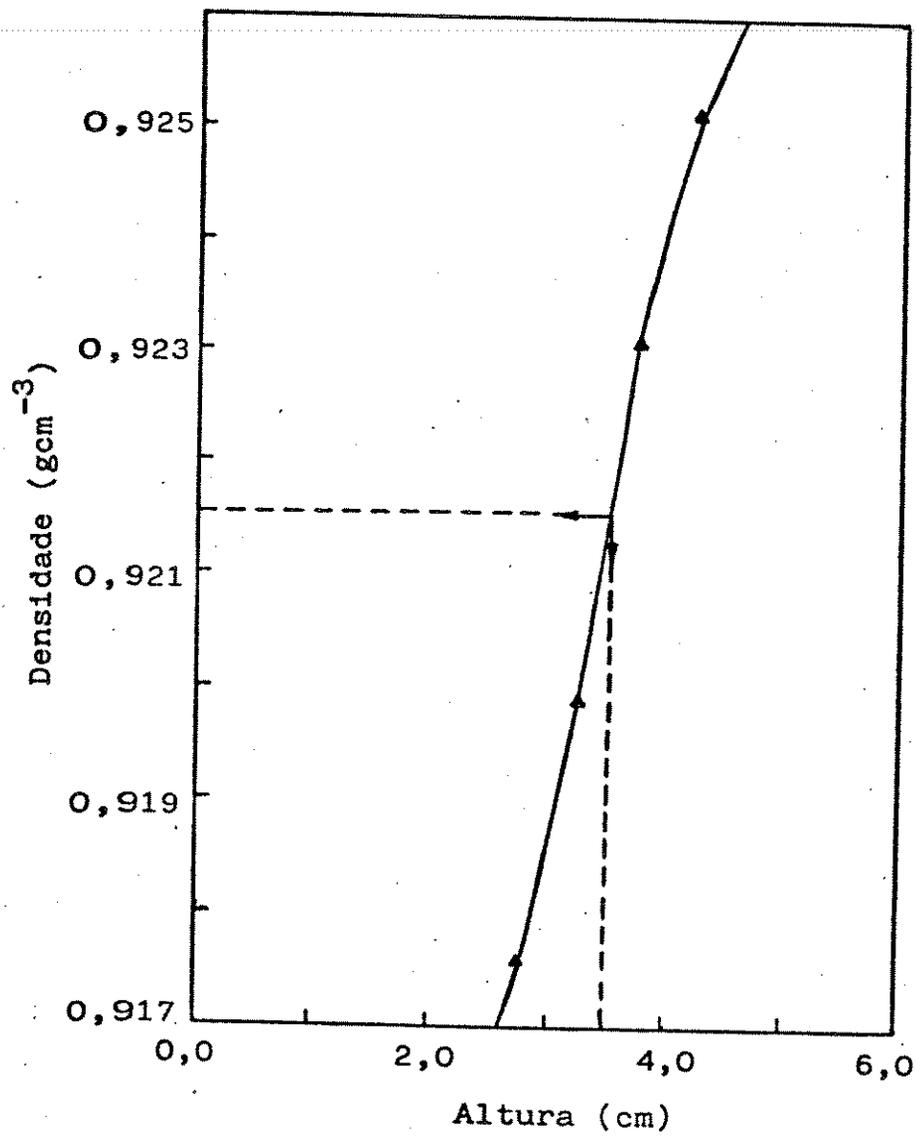


Figura 21. Gradiente de densidade da coluna de líquido utilizada na determinação de densidade das estrias recortadas de PEBD. As setas indicam a densidade e a altura das amostras.

II.6.2. Calorimetria diferencial de varredura

Foram obtidos termogramas de DSC de amostras de estrias coradas e não-coradas, tomadas em duplicata e triplicada, respectivamente, empregando-se cerca de 1,0 mg da amostra. O aquecimento foi efetuado em panela de alumínio lacrada, a uma velocidade de 20°C/min. Um dos termogramas de DSC obtidos é apresentado na fig. 22, no qual podemos notar que o pico de fusão tem início em $\approx 60^\circ\text{C}$ enquanto o máximo de fusão ocorre em $112,0^\circ\text{C}$. Esse alargamento do pico de fusão está diretamente associado com uma ampla distribuição de tamanho de cristalitos [100].

Os valores de ΔH de fusão, percentagem de cristalinidade e temperatura dos máximos de fusão das estrias corada e não-corada são apresentados na tabela XI. A percentagem de cristalinidade das estrias foi calculada usando a seguinte equação:

$$x = \left(\Delta H_f^* / \Delta H_f \right) \cdot 100$$

onde x = cristalinidade (%); ΔH_f^* = calor de fusão obtido do termograma (J/g); ΔH_f = calor de fusão do dotriacontano ($\text{C}_{32}\text{H}_{66}$), adotado como calor de fusão do polietileno completamente cristalino [101].

Não há variação significativa nos valores de temperatura dos máximos de fusão de estrias coradas e não-coradas (tabela XI), portanto as formas cristalinas presentes em umas e outras estrias são as mesmas.

Os valores de cristalinidade (tabela XI) obtidos a partir dos

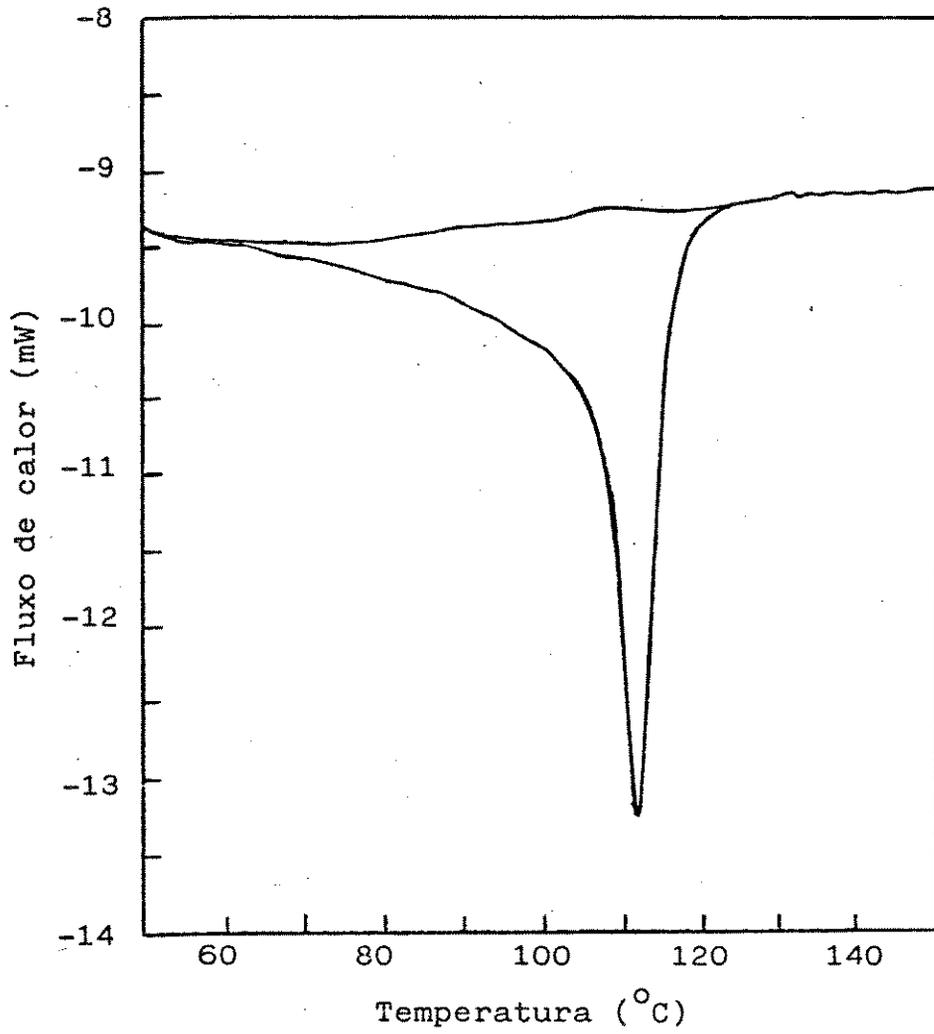


Figura 22. Termograma de DSC, obtido de amostra de estria não-corada.

Tabela XI. Entalpias de fusão e pontos de fusão de estrias corada e não-corada.

Amostra	T_f (°C)	ΔH_f^* (J/g)	cristalinidade (%)
estria corada (1)	112,0	88,5	33
estria corada (2)	113,0	97,7 ^(a)	36
estria não-corada (1)	112,0	102,6	38
estria não-corada (2)	112,0	101,3	38
estria não-corada (3)	113,0	102,3	38

(a) linha-base muito elevada.

ΔH de fusão dos dois tipos de estrias indicam que as estrias não-coradas são mais cristalinas que as coradas (com 90% de confiança - teste t). No entanto, o aparelho utilizado não apresenta uma linha-base muito estável, por isso preferimos não considerar esse resultado.

II.6.3. Espectrofotometria de refletância no infravermelho

Uma outra hipótese é que haja diferenças na cristalinidade superficial das diferentes estrias. Para verificar esta hipótese, as estrias foram examinadas por refletância, no infravermelho.

As estrias em filme de PEBD reveladas por coramento triboquímico foram analisadas por espectrofotometria infravermelha de refletância. O dispositivo de MIR (Multiple Internal Reflection) foi montado no espectrofotômetro, sendo usado um prisma de KRS-5 como elemento de reflexão. A transmitância inicial (3200 cm^{-1}) foi ajustada entre 70 e 75%. Os espectros obtidos

tiveram o ar como referência. As bandas de absorção analisadas foram normalizadas com relação à banda em 1460 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$), considerada como padrão interno do espectro do polietileno.

A cristalinidade das estrias de PEBD foi monitorada através das bandas de absorção em 730 e 720 cm^{-1} [11, 102], já que as intensidades relativas dessas bandas são usadas para se estimar mudanças na cristalinidade dos filmes de polietileno.

Para a obtenção dos espectros, pedaços das estrias foram montados, uns ao lado dos outros, sobre as faces do prisma de reflexão, de tal forma que todo o prisma fosse recoberto. O mesmo procedimento foi aplicado para as estrias coradas e não-coradas, sendo tomadas amostras em duplicata.

Os espectros dos diferentes tipos de estrias de filme de PEBD NA 687 apresentam diferenças entre si: a razão R entre as absorbâncias a 730 cm^{-1} (atribuída a grupos metileno em região cristalina) e 720 cm^{-1} (atribuída a grupos metileno em quaisquer regiões) é de $0,62 \pm 0,02$ para as estrias coradas e de $0,65 \pm 0,02$ para as estrias não-coradas (fig. 23). Aplicando um teste de significância (teste t) às razões R , obtidas em duplicata para os dois tipos de estrias (tabela XII), não podemos afirmar que os valores obtidos diferem entre si. A espessura desta camada superficial amostrada pode ser calculada, usando a relação desenvolvida por Harrick (mencionada anteriormente no item I.6.1):

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_1 [\text{sen}^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}}$$

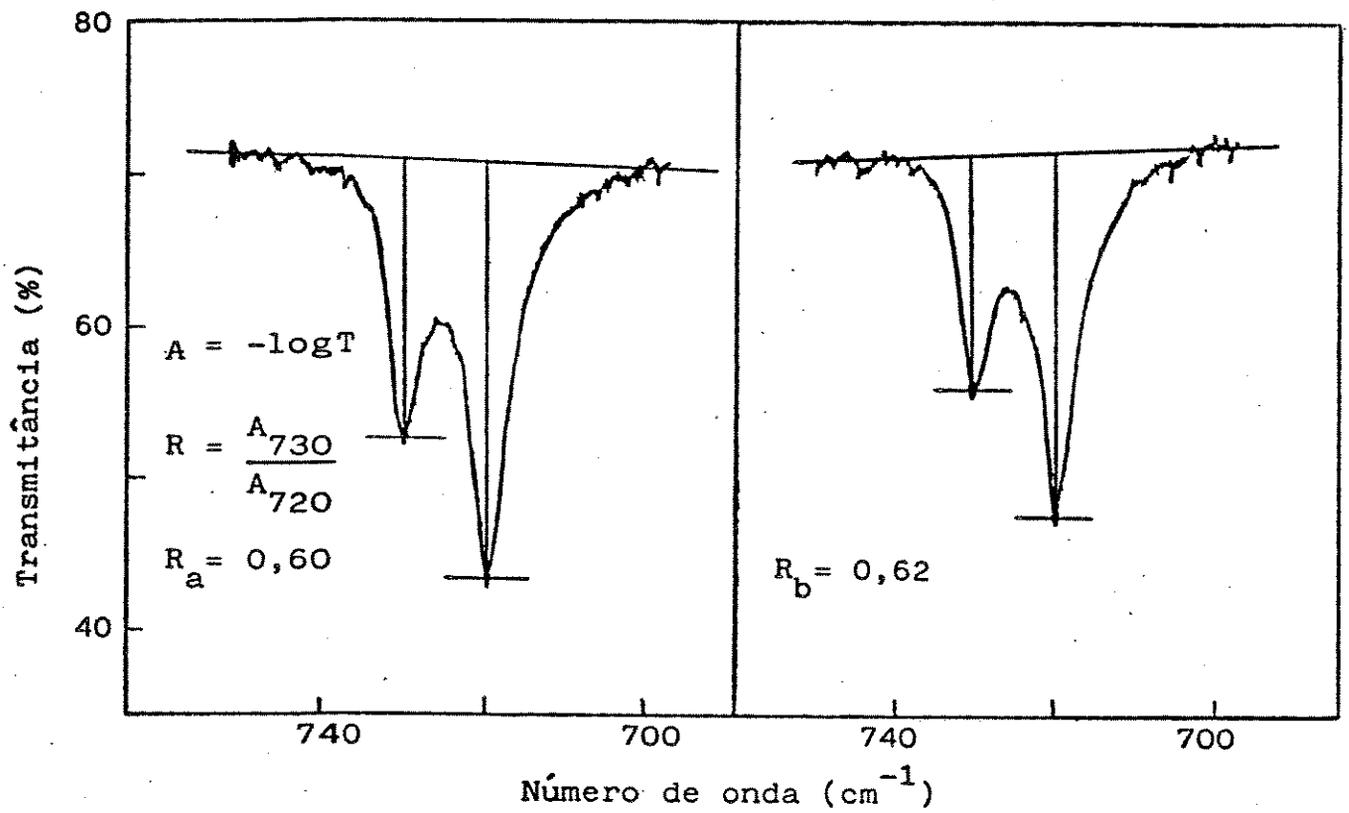


Figura 23. Espectros IV-MIR de filme de PEBD: (a) estrias coradas; (b) estrias não-coradas.

Tabela XII. Razões das absorbâncias das bandas de absorção em 730 e 720 cm^{-1} para os dois tipos de estrias.

Amostra	$R = A_{730}/A_{720}$
estria corada (1)	0,60
estria corada (2)	0,64
estria não-corada (1)	0,62
estria não-corada (2)	0,67

da qual se obtém que a espessura da região amostrada é igual a 1,29 μm . (O ângulo θ adotado para a obtenção dos espectros foi de 72° .)

II.6.4. *Corrosão com ácido permangânico*

A corrosão com ácido permangânico foi efetuada em duas etapas: i) segundo procedimento descrito por Olley et alii [82]; ii) segundo procedimento descrito por Naylor e Phillips [83]:

i) o reagente permangânico usado foi uma solução 5% (m/v) de permanganato de potássio em ácido sulfúrico concentrado. O permanganato de potássio foi adicionado lentamente ao ácido contido num frasco cônico, sob agitação intensa. Após a adição de todo permanganato de potássio, o frasco foi tampado e a solução agitada ocasionalmente até dissolução completa dos cristais, fornecendo uma solução verde escura. É relatado na literatura [103] que determinadas misturas desses dois reagentes produzem heptóxido de manganês, uma espécie instável, explosiva. Durante o

procedimento descrito acima tal espécie não é gerada. Acredita-se que a espécie ativa nesta solução seja $\text{HOSO}_3\text{OMnO}_3$ [104].

A amostra de PEBD foi adicionada a um tubo contendo 5 ml da solução permangânica, num banho termostaticado a 20°C , sob agitação mecânica, por 15 e 30 minutos. Após o tratamento, os tubos foram resfriados a 0°C (a solução ácida decanta). A amostra foi lavada numa mistura de 2 partes de ácido sulfúrico para 7 partes de água, previamente resfriada com gelo seco até quase o congelamento. Deixou-se essa solução atingir a temperatura ambiente (também ocorre decantação). Então, a amostra foi lavada com: a) peróxido de hidrogénio 30%, a fim de remover o dióxido de manganês; b) água destilada; e c) acetona.

As amostras corroídas com o ácido permangânico foram examinadas em microscópio eletrônico de varredura, após metalização com ouro (350 Å de espessura).

As micrografias eletrônicas de varredura mostram uma superfície bastante acidentada na amostra abradida (fig. 24, foto b) e uma superfície rica em detalhes nas amostras submetidas a *etching* (fig. 24, fotos c, d, e, f). As estruturas observadas nas superfícies das amostras corroídas assemelham-se a esferulitos, cuja concentração é maior nas estrias coradas (fig. 24, fotos d, f).

Porém, esses resultados são questionáveis uma vez que as micrografias também mostram estruturas estranhas (fig. 25). Esse tipo de estrutura já foi observado anteriormente por diversos

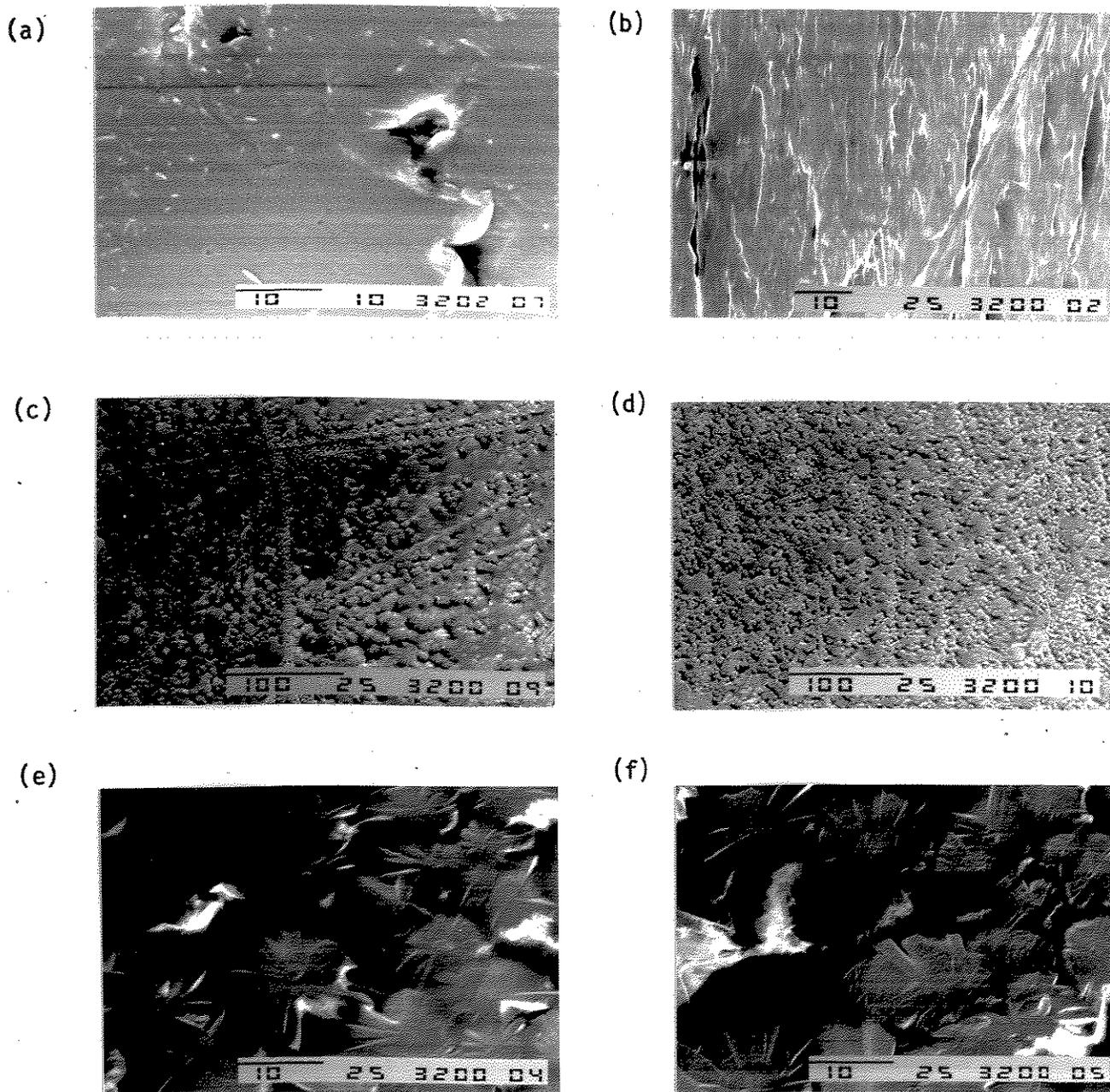


Figura 24. Micrografias eletrônicas de varredura de filme de PEBD: (a) amostra não-tratada; (b) amostra abradida em presença de azul de metileno em pó, por 30 s; (c, e) estrias não-coradas submetidas a erosão com ácido permangânico por 15 e 30 min., respectivamente; (d, f) estrias coradas submetidas a erosão com ácido permangânico por 15 e 30 min., respectivamente. (As amostras foram corroidas segundo procedimento de Olley et alii [82]).

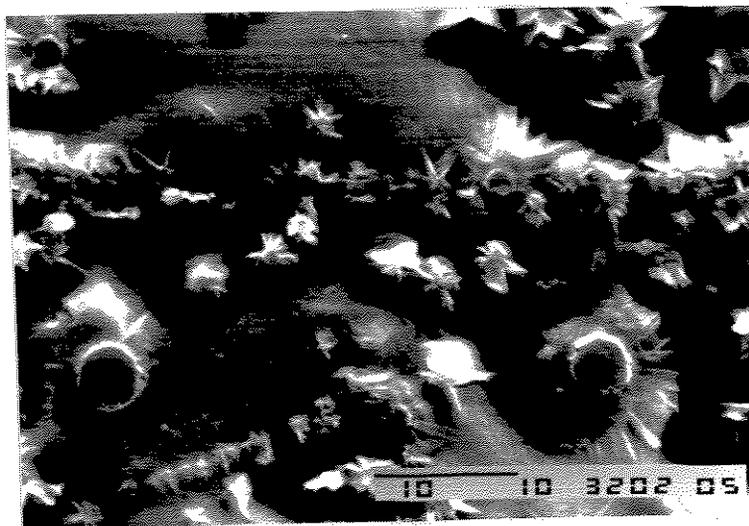


Figura 25. Micrografias eletrônicas de varredura de amostras de filme de PEBD submetidas a erosão com ácido permangânico (procedimento de Olley et alii [82]), por 15 min.

autores [83, 84, 86], os quais chegaram a conclusão de que são artefatos gerados durante o tratamento do polímero com ácido permangânico e não uma característica morfológica do mesmo, uma vez que tais estruturas dependem das condições experimentais em que são efetuados os experimentos. Dessa forma, resolvemos repetir o experimento seguindo o procedimento de corrosão com ácido permangânico otimizado por Naylor e Phillips [83].

ii) esse procedimento segue basicamente aquele descrito no item (i), porém a composição da solução permangânica foi alterada para 0,4% (v/v) de permanganato de potássio em ácido sulfúrico concentrado e tanto o tratamento das amostras com ácido permangânico quanto a sequência de lavagens foram efetuados mantendo as amostras imersas em um banho de ultra-som.

Micrografia ótica de amostra submetida a corrosão com ácido permangânico revela corrosão diferencial da superfície do filme polimérico (fig. 26), o que pode ser associado com diferença de cristalinidade superficial uma vez que a corrosão se dá preferencialmente em regiões amorfas [81]. A foto da fig. 26 mostra uma estria não-corada (2) ladeada por estrias coradas (1); onde se observa que a região correspondente a estria corada apresenta uma grande quantidade de estruturas, enquanto que a estria não-corada apresenta predominantemente material informe (amorfo) e uma quantidade relativamente menor de estruturas com dimensões maiores que aquelas da estria corada.

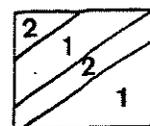
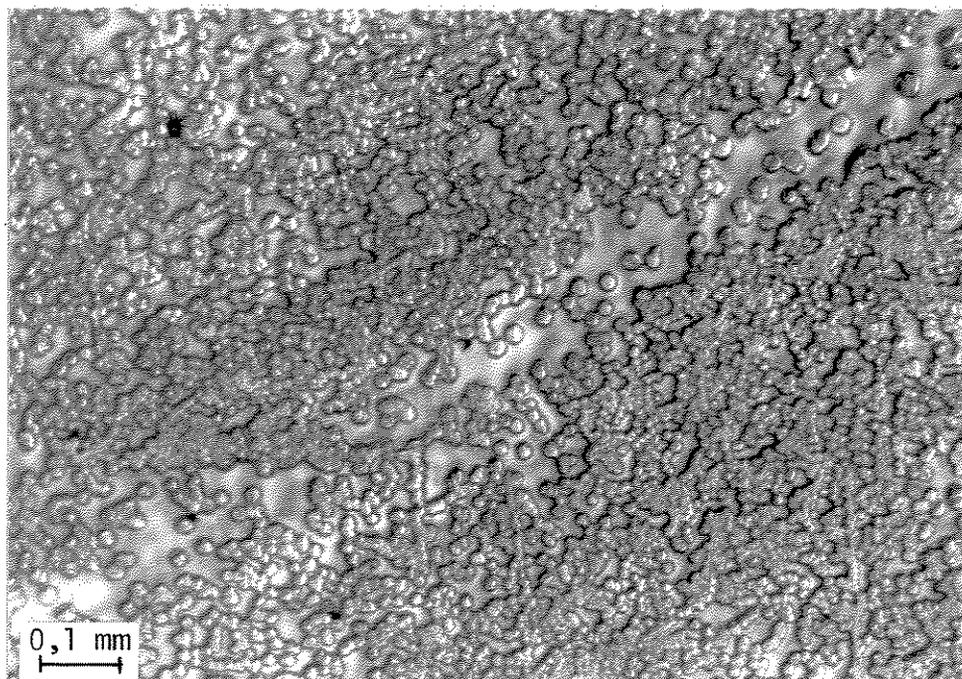


Figura 26. Micrografia ótica de amostra de filme de PEBD submetida a erosão com ácido permangânico (procedimento de Naylor e Phillips [83]), por 30 min.: (1) região correspondente a estria corada; (2) região correspondente a estria não-corada.

Analisando a amostra sob microscópio eletrônico de varredura verificamos que as estruturas observadas sob microscópio ótico (fig. 27) são estruturas esferulíticas (fig. 27, foto b), o que indica que a região interna das estrias coradas é mais cristalina que o interior das estrias não-coradas. A foto c da fig. 27 mostra uma região da amostra onde aparece uma estria corada ladeada por duas estrias não-coradas. A foto d da fig. 27 mostra uma região de transição entre estria corada (detalhe 1) e estria não-corada (detalhe 2) onde é possível notar a diferença de concentração de esferulitos.

A micrografia eletrônica de varredura da fig. 28 confirma que a corrosão da amostra com ácido permangânico é diferencial, pois pose-se notar a presença de esferulitos *emergindo* de uma matriz amorfa. Ou seja, a fração amorfa da amostra foi corroida preferencialmente, deixando em evidência os esferulitos.

Na micrografia da fig. 28 também podemos observar a presença de esferulitos quase totalmente expostos, presos à matriz amorfa por um pequeno *pescoço* (região demarcada na foto), indicando que a continuidade da corrosão promoveria seu desprendimento da amostra.

Micrografia eletrônica de varredura de fratura de filme de PEBD submetido a corrosão com ácido permangânico também comprova que a corrosão é diferencial, pois a superfície do filme que anteriormente não apresentava rugosidade (fif. 18) após a corrosão torna-se altamente acidentada e irregular (fig. 29).

Além da diferença da cristalinidade entre as estrias corada e

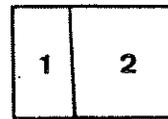
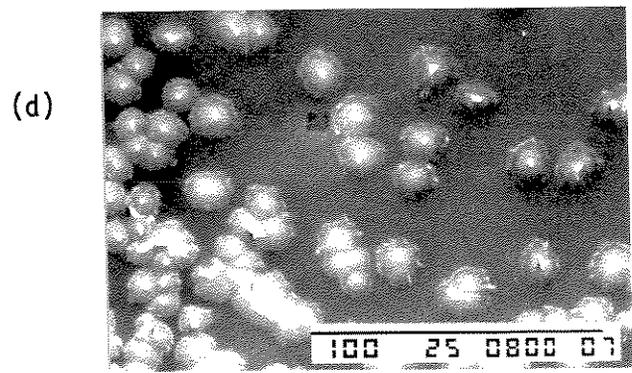
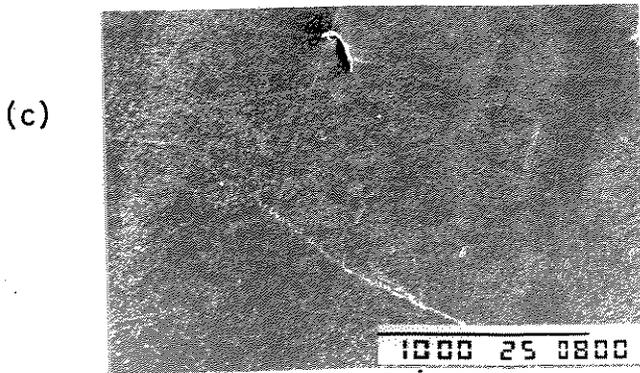
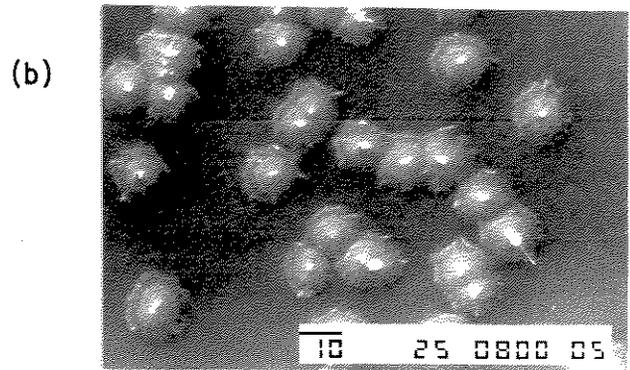
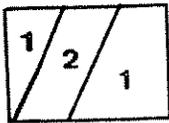
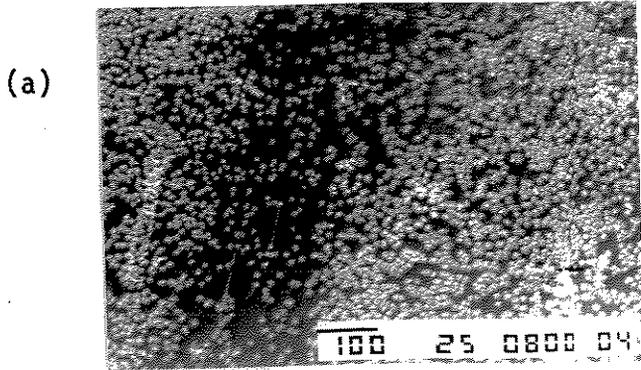


Figura 27. Micrografias eletrônicas de varredura de filme de PEBD submetido a erosão com ácido permangânico (procedimento de Naylor e Phillips [83]), por 30 min.: (a) estria não-corada (2) ladeada por estrias coradas (1); (b) estria não-corada; (c) estria corada (1) ladeada por estrias não-coradas (2); (d) região de transição entre estrias corada (1) e não-corada (2).

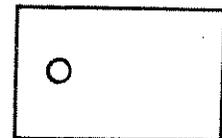
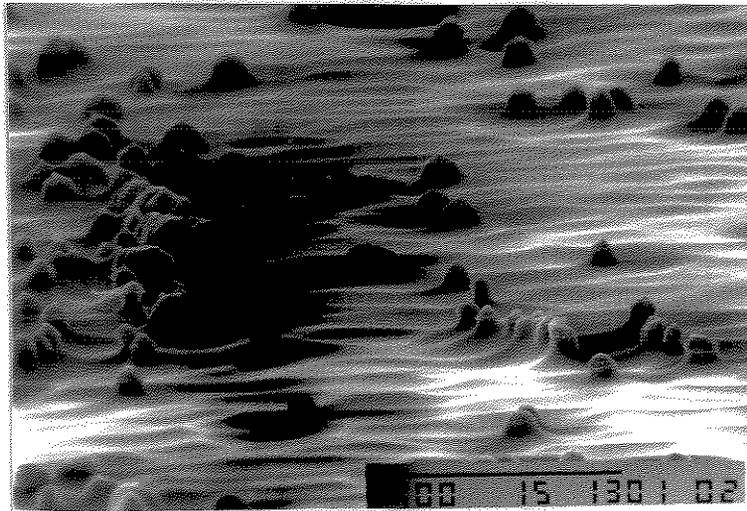


Figura 28. Micrografia eletrônica de varredura de filme de PEBD submetido a erosão com ácido permangânico (procedimento de Naylor e Phillips [83]), por 30 min.

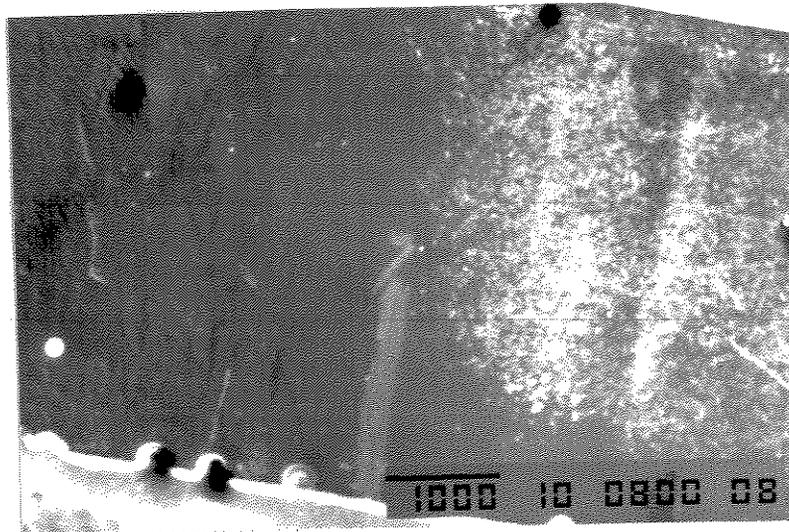


Figura 29. Micrografia eletrônica de varredura de fratura de filme de PEBD submetido a erosão com ácido permangânico (procedimento de Naylor e Phillips [83]), por 30 min.

não-corada, a superfície do filme de PEBD apresenta regiões sem definição de estruturas (fig. 30, foto a). A micrografia da fig. 30, a mostra, numa mesma amostra, uma região onde há delimitação entre estrias corada e não-corada (detalhe 2), que foi observada com maiores detalhes na fig. 27; e uma outra região (detalhe 1) onde não há delimitação das estrias e onde a corrosão pelo ácido permangânico foi tão intensa que houve perfuração da amostra em toda sua espessura.

A foto b da fig. 30 mostra um detalhe dessa região de corrosão bastante intensa onde aparece uma região escura, que corresponde a uma perfuração na amostra e também uma estrutura análoga a *crazing*, numa região totalmente amorfa. As perfurações na amostra devido a corrosão com ácido permangânico são melhor visualizadas na micrografia ótica da fig. 31. Esses pontos de perfuração não estão diretamente associados com as estrias, pois essa região de corrosão intensa abrange uma extensão que ultrapassa as dimensões das estrias e engloba tanto estrias corada como não-corada.

(a)



(b)



Figura 30. Micrografias eletrônicas de varredura de filme de PEBD submetido a erosão com ácido permangânico (procedimento de Naylor e Phillips [83]), por 30 min.: (a) vista global da amostra: (1) região de corrosão intensa, e (2) região detalhada na foto c da fig. 27; (b) detalhe da região de corrosão intensa, mostrada na foto a, detalhe (1).

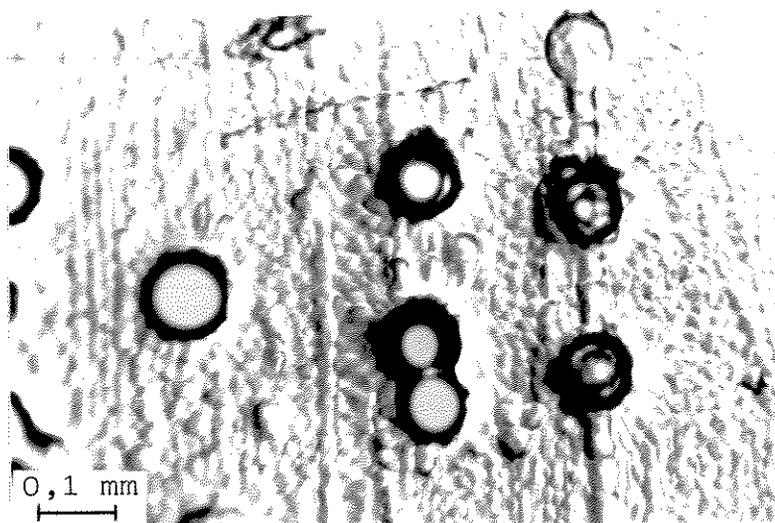


Figura 31. Micrografia ótica de amostra de filme de PEBD submetida a erosão com ácido permangânico (procedimento de Naylor e Phillips [83]), por 30 min. Região de corrosão intensa.

III. Discussão

III.1. *Crítica do método SABRA*

Segundo Brenman e Lerchenthal [24], a abrasão de materiais poliméricos (polietileno, polipropileno, poliéster) em presença de reagentes possibilita a enxertia dos mesmos na superfície do filme polimérico devido à geração de radicais livres na superfície abradida (método SABRA). Assim, abradimos PEBD em presença de acetato de vinila e de um adesivo epoxi (Araldite, Ciba-Geigy) com a finalidade de enxertá-los superficialmente.

Os espectros de refletância das amostras abradidas em presença de acetato de vinila e de adesivo epoxi (fig. 8, espectros b e c) mostram algumas alterações com relação à amostra não-tratada, porém, devido a pouca intensidade das bandas de absorção não podemos afirmar que houve incorporação superficial dos reagentes. Para tanto, se faz necessário um estudo mais detalhado.

Brenman e Lerchenthal determinaram espectrocolorimetricamente a concentração de radicais livres gerados durante a abrasão através da descoloração de solução de difenilpicrilhidrazil (DPPH). A validade desse procedimento é questionável uma vez que sob esforço abrasivo há remoção de material polimérico da superfície do filme. Esse material polimérico em solução promove turbidez. Portanto, o valor de absorbância final e, conseqüentemente a concentração de DPPH determinada, não corresponde necessariamente à concentração de radicais livres

gerados durante a abrasão.

As amostras utilizadas pelos mesmos autores para a obtenção de espectros de refletância no infravermelho foram lavadas sucessivamente com solvente (xileno) após a abrasão em presença de adesivo. Ainda que a lavagem da amostra tenha sido exaustiva, não é possível afirmar que todo reagente não-enxertado foi removido da superfície do filme polimérico. Isso porque a abrasão torna a superfície do filme altamente rugosa (o que é confirmado pela má qualidade dos espectros), possibilitando a ancoragem mecânica do reagente na superfície da amostra, fazendo com que o mesmo não seja removido totalmente por lavagem, devido à dificuldade de acesso do solvente ao reagente ancorado na amostra. Portanto, as bandas de absorção no IV atribuídas à enxertia podem ser, na realidade, bandas características do adesivo ancorado mecanicamente na superfície da amostra.

Assim, a maior adesão das juntas poliméricas obtidas com as superfícies ativadas pelo método SABRA ao invés de ser decorrente da enxertia do adesivo na superfície da amostra se deve, provavelmente, ao efeito combinado da remoção de camadas fracamente ligadas e da ancoragem mecânica do adesivo na superfície altamente acidentada do polímero, o que já foi verificado em trabalho anterior realizado neste laboratório [105].

Portanto, são questionáveis os resultados apresentados por Brenman e Lerchenthal, quanto à enxertia triboquímica de reagentes. Além disso não há nenhuma publicação posterior que

utilizasse esse método para enxertia de reagentes. Há apenas citações mencionando-o como um método de modificação de superfície de polímeros [106, 107].

Frente às dificuldades de detecção de produtos de enxertia em superfície de polietileno, resolvemos utilizar um reagente que absorvesse no visível e, que assim, pudesse ser detectado visualmente.

III.2. *Coramento triboquímico*

Polietileno sorve Sudan III, um corante cuja molécula é pouco polar, por ser um sólido de baixa energia livre superficial. Por outro lado, polietileno não sorve azul de metileno, no qual o cromóforo é um cátion, justamente devido à presença da carga positiva deslocalizada por toda a molécula. Este corante tem afinidade por polímeros polares. Devido a essa diferença de comportamento, esses corantes são empregados na localização de componentes em blendas e em enxertos [66, 46], e na detecção de degradação oxidativa em poliolefinas [42].

No entanto, amostras de PEBD coradas triboquimicamente com azul de metileno e com Sudan III apresentam o mesmo padrão de coramento (fig. 9, foto b), ou seja, as mesmas estrias coradas com azul de metileno também o são com Sudan III. Portanto, o coramento triboquímico não depende da miscibilidade do polímero com o corante. Além disso, a extratibilidade do corante apresenta uma grande dependência do solvente (item II.5.1), de tal forma que

somente aquele que intumescce o polímero consegue extrair o corante incorporado triboquimicamente.

Uma possível explicação para o coramento triboquímico é que, durante a abrasão do polímero em presença de corante, o esforço abrasivo promove o deslocamento de cadeias poliméricas superficiais ao mesmo tempo que mistura estas cadeias poliméricas com o corante, ocluindo-o sob a superfície do polímero. No entanto, a miscibilidade do corante com o polímero é parcial, uma vez que o corante ocluído sob a superfície de PEBD apresenta-se na forma de agregados (fig. 10 e 16, espectro c).

A agregação do azul de metileno em solução aquosa é favorecida entálpicamente ($\Delta H < 0$) devido a interações atrativas entre os monómeros, através de forças dispersivas e interações hidrofóbicas, e favorecida entropicamente ($\Delta S > 0$) devido a liberação de moléculas de água que solvatam o corante. Entretanto, também ocorre uma contribuição negativa da entropia devido a formação de um mol de dímero a partir de dois moles de monómero. Dos valores de ΔH e ΔS resultantes [108], a força motriz para a agregação do azul de metileno é o efeito entálpico.

Considerando o azul de metileno ocluído sob a superfície do PEBD também podemos atribuir a agregação do corante ao efeito entálpico pois, sendo o azul de metileno um sistema aromático altamente polarizável, as interações de forças dispersivas são mais intensas quando se tem as moléculas do corante interagindo entre si do que quando interagem com o polímero, favorecendo a

agregação do corante. Além disso, o azul de metileno é um corante iônico e o meio em que está disperso (polietileno) é predominantemente apolar, o que também favorece sua agregação pois reduz a quantidade relativa de interações corante-polímero.

Contudo, essa miscibilização do corante na superfície do polietileno promovida pela abrasão ocorre de maneira diferenciada, ou seja, algumas estrias do filme de PEBD são fortemente coradas, outras não (fig. 9, foto a). Uma hipótese para esse coramento diferenciado das estrias é que haja diferença de polaridade entre as mesmas, onde as estrias polares seriam coradas com o azul de metileno e as estrias apolares permaneceriam não-coradas. No entanto, o fato de o coramento triboquímico não depender da miscibilidade do polímero com o corante (fig. 9, foto b) invalida essa hipótese.

O coramento triboquímico também poderia estar associado à rugosidade superficial da amostra. Nesse caso, o corante seria ocluído somente nas regiões mais elevadas da superfície da amostra permanecendo as regiões de baixo relêvo não-coradas. Contudo, a rugosidade média paralela e perpendicularmente à direção das estrias é a mesma (item II.5.4), o que elimina essa possibilidade.

Uma outra hipótese que pode justificar a observação desse coramento diferenciado das estrias é que as estrias coradas apresentam maior mobilidade de suas cadeias poliméricas sob o esforço abrasivo, de modo a permitir a mistura de maior quantidade de corante, ao passo que as estrias não-coradas incorporam uma

quantidade menor de corante devido a reduzida mobilidade de suas cadeias poliméricas. As causas para essa mobilidade diferenciada das cadeias poliméricas superficiais serão abordadas no próximo item.

III.3. Heterogeneidade morfológica em filme de PE

Os resultados obtidos dos experimentos realizados para a verificação de variações no grau de cristalinidade entre as estrias de filme de PEBD estão resumidos na tabela XIII.

Tabela XIII. Determinação de variações no grau de cristalinidade entre estrias de filme de PEBD.

Experimento	Observações
determinação de densidade	Não há diferença de densidade entre as estrias coradas e não-coradas, portanto, não há diferença de cristalinidade.
espectrofotometria de refletância no infravermelho	A camada superficial ($1,20 \mu\text{m}$) não apresenta diferença de cristalinidade entre as estrias coradas e não coradas.
erosão com ácido permangânico (procedimento de Naylor e Phillips (89))	A região interna das estrias coradas é mais cristalina que a das estrias não-coradas.

Conforme está indicado na tabela XIII, somente o experimento de erosão com ácido permangânico detecta diferença de cristalinidade entre as estrias coradas e não-coradas, o que não

ocorre com a determinação de densidade e espectrofotometria de refletância no infravermelho. Ou seja, não há diferença de densidade, portanto, de cristalinidade entre as estrias dentro da resolução do experimento de determinação de densidade ($\pm 3.10^{-4} \text{ gcm}^{-3}$) que, no entanto, é detectada pela técnica de erosão. Os resultados de diferença de cristalinidade entre os dois tipos de estrias obtidos dos termogramas de DSC não serão considerados nessa discussão devido à não estabilidade da linha-base do aparelho utilizado.

As bandas de absorção no infravermelho utilizadas para estudo de cristalinidade de polietileno (720 e 730 cm^{-1}) se superpõem (fig. 23). Assim, ainda que os resultados indiquem que não há diferença de cristalinidade entre as estrias, para eliminar os erros causados pelo traçado da linha base adotado e superposição das bandas seria necessário que essas bandas fossem separadas graficamente por um resolvidor de curvas ou numericamente por um *software* adequado. Por essa razão, resolvemos efetuar o experimento de erosão com ácido permangânico. O tratamento com ácido permangânico seguindo o procedimento de Olley et alii [82] não será considerado nessa discussão pois criou artefatos na superfície da amostra, o que torna os resultados obtidos duvidosos.

As amostras tratadas com ácido permangânico, segundo Naylor e Phillips [83], foram analisadas por microscopia eletrônica, ou seja, a morfologia foi visualizada e fotografada. Além da amostra

de PEBD corroída ter apresentado diferença de cristalinidade entre as estrias (fig. 27) também revelou regiões de intensa corrosão, a ponto de perfurar a amostra (fig. 30 e 31), cujos limites não estão associados com as estrias. As regiões perfuradas devem ser essencialmente amorfas uma vez que foram corroídas tão intensamente. Foram ainda observadas estruturas análogas a *crazing* (fig. 30, foto b). Portanto, a análise morfológica do filme de PEBD (filme soprado) revela que o mesmo é altamente heterogêneo.

Essa heterogeneidade morfológica explica o fato do padrão de birrefringência de amostra de filme de PEBD em determinadas regiões seguir as delimitações das estrias e, em outras regiões, não seguir os limites das estrias (fig. 20). O fato da amostra ser birrefringente reforça os resultados anteriores, pois indica que há diferenças no grau de ordenamento das moléculas dos dois tipos de estrias.

Essa diferença de cristalinidade pode ser entendida como resultante de separação de fases induzida por escoamento, semelhante ao comportamento de soluções poliméricas sujeitas a cisalhamento [109], ou mistura insuficiente de grânulos de composição diferente durante o processamento do filme. Há na literatura o relato de um comportamento análogo a este, apresentado por poliestireno moldado por injeção onde foi observada segregação de frações com diferentes densidades [110]. As superestruturas observadas foram atribuídas a diferenças de densidade localizadas decorrentes de processos de deformação, onde

os limites das estruturas têm densidade maior que o material do interior das mesmas. As estruturas da região superficial da peça são lineares devido a elevada orientação das cadeias poliméricas decorrente do *congelamento* das orientações moleculares produzidas pelo cisalhamento do polímero fundido. As estruturas da região interna da peça são globulares devido ao reduzido grau de orientação molecular. Essa distribuição de orientação molecular na seção transversal de peças moldadas por injeção é de fundamental importância para as propriedades mecânicas e de resistência à fratura localizadas.

Com base nessa heterogeneidade morfológica apresentada pelo filme de PEBD é possível entender o porquê da transparência reduzida de filmes de polietileno. Um filme polimérico apresenta a máxima transparência quando um mínimo de luz visível é absorvida e/ou espalhada. Polietileno não absorve radiação visível. Espalhamento de luz ocorre quando há flutuações espaciais ou temporais no índice de refração e/ou diferenças na orientação de elementos de volume anisotrópico. No entanto, variações locais no índice de refração somente causam opacidade quando há estruturas presentes cujas dimensões são maiores que o comprimento de onda da luz incidente, sendo que estruturas esferulíticas são mais heterogêneas óticamente que estruturas lamelares dispostas linearmente [111]. Dessa forma, podemos compreender a reduzida qualidade ótica do filme de PEBD (fig. 12, foto a) como sendo decorrente da heterogeneidade morfológica apresentada pelo filme.

III.4. Estrias em filme de PE

O filme de PEBD utilizado nesse estudo mostrou-se bastante heterogêneo morfologicamente: as regiões sub-superficiais das estrias coradas são mais cristalinas que as estrias não-coradas, mas também há regiões mais extensas que os limites das estrias e que são essencialmente amorfas.

A orientação molecular observada num determinado filme obtido por sopro representa o conjunto de efeitos de orientação resultante de esforços mecânicos ocorridos em diversos estágios do processamento do filme e alguma reorientação, que possa ter ocorrido. Durante a passagem da resina fundida pela matriz (fig. 2) o polímero é sujeito a cisalhamento e, provavelmente, tem suas moléculas parcialmente orientadas na direção de extrusão. Quando o polímero fundido sai da matriz deve ocorrer a relaxação de orientação das moléculas uma vez que cessou o cisalhamento causador da orientação molecular. Durante o sopro do filme (bolha) novamente ocorre orientação das moléculas devido ao estiramento bidimensional [21]. Assim, uma hipótese para a formação das estrias é que durante o processo de sopro do filme haja segregação de fases cujas cadeias poliméricas sofrem orientação e, portanto, cristalização diferenciada devido a diferenças estruturais. O modelo para filmes de polietileno estriado que propomos está esquematizado na figura 32.

Neste modelo, as regiões com maior concentração de esferulitos (porém menores que os formados nas outras regiões)

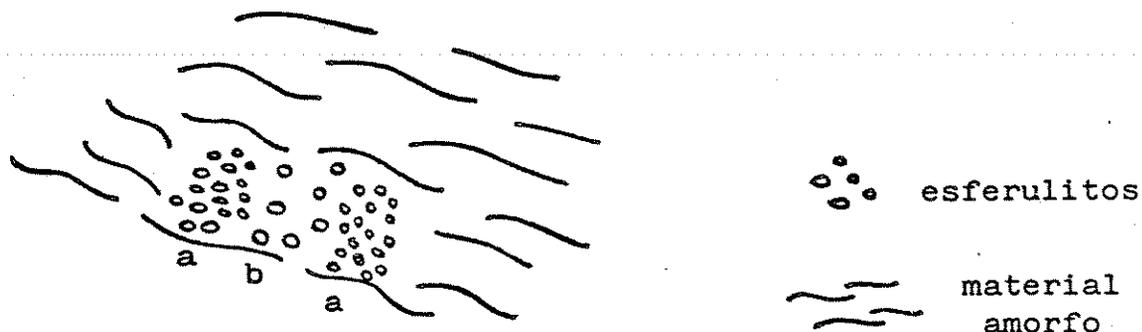


Figura 32. Esquema representativo de seção transversal de filmes de polietileno estriado: (a) estria corada; (b) estria não-corada.

originam as estrias coradas e as regiões com menor concentração de esferulitos (porém maiores) originam as estrias não-coradas, havendo também extensas regiões amorfas que originam as regiões onde houve perfuração da amostra durante a corrosão com ácido permangânico. Consideramos que a nucleação dos esferulitos seja homogênea, pois no caso de nucleação heterogênea a tendência seria de haver uma nucleação uniforme.

A distribuição de massa molar em amostras de polietileno normalmente é muito ampla. Assim, durante o processamento da resina fundida, a fração de maior massa molar é mais orientada durante a extrusão. Quando esse filme soprado é resfriado, as seções de cadeias estendidas atuam como pontos de nucleação. A cristalização é radial uma vez que ocorre ao longo dessas cadeias estendidas [21]. Essa cristalização é efetuada rapidamente devido ao efeito do cisalhamento que reduz o tempo de indução de

cristalização em diversas ordens de magnitude [112].

A maior cristalinidade das estrias coradas pode ser atribuída à maior capacidade de nucleação, ou seja, as cadeias poliméricas que constituem essas estrias são, provavelmente, mais lineares ou pouco ramificadas o que permite uma taxa de nucleação elevada. As estrias não-coradas apresentam menor concentração de esferulitos, provavelmente, porque as cadeias poliméricas são mais ramificadas que aquelas das estrias coradas e, portanto, menos cristalizáveis. Porém, como a nucleação é menos intensa, os esferulitos apresentam maiores dimensões que aqueles das estrias coradas.

A superfície do filme de PEBD soprado é amorfa (fig.24, foto a) pois é resfriada rapidamente e em contato com ar, duas condições que desfavorecem a formação de cristais.

Essa diferença estrutural das cadeias poliméricas entre os dois tipos de estrias explica o porquê do coramento diferenciado: as estrias coradas por serem constituídas de cadeias mais lineares e, portanto, mais fluidas que aquelas das estrias não-coradas permitem uma maior oclusão do corante; as estrias não-coradas por terem cadeias mais ramificadas, menos fluidas, permitem uma oclusão mais limitada do corante.

Esse modelo proposto para filme de PEBD soprado explica o padrão de coramento apresentado pelo filme de PEBD submetido a aquecimento. Segundo a tabela VI, o filme de PEBD aquecido a 90°C, por 20 minutos, resfriado a temperatura ambiente e, então, corado triboquimicamente revela coramento diferenciado, enquanto que o

filme de PEBD fundido a 134°C, por 3 horas, resfriado e, então, corado triboquimicamente apresenta coramento uniforme da superfície. Durante a fusão as cadeias poliméricas adquirem grande mobilidade e, na ausência de cisalhamento, se miscibilizam. Com isto, deixa de haver razão para o coramento diferencial. O aquecimento a 90°C aumenta a mobilidade das cadeias situadas na superfície do PEBD [113], porém como a temperatura e o tempo de aquecimento do filme são inferiores àqueles utilizados na fusão, não ocorre homogeneização da amostra e o coramento é diferencial.

IV. Conclusão

1. O padrão de coramento triboquímico de superfícies de polietileno é diferente do padrão de coramento por sorção.

2. As estrias em filmes de PEBD soprado são originadas, provavelmente, por separação de fases induzida por escoamento durante o processamento do filme. As fases resultantes têm diferentes características morfológicas.

3. Filmes de PEBD obtidos por sopro revelam em ensaios de erosão uma elevada heterogeneidade morfológica, incluindo as estrias, à qual pode ser atribuída a reduzida qualidade ótica dos mesmos.

4. O coramento triboquímico pode ser utilizado para verificar detalhes de homogeneidade estrutural em peças de polietileno obtidas por extrusão ou sopro.

V. Perspectivas

Com base no trabalho apresentado nesta tese, são sugeridos os seguintes tópicos para trabalhos posteriores:

i) uso de outros métodos para avaliação de diferenças estruturais entre os constituintes de estrias coradas e não-coradas mediante fracionamento;

ii) verificação da ocorrência do coramento triboquímico em outros polímeros, que não o polietileno e semelhantes;

iii) investigação sobre o comportamento de filmes de polietileno corados triboquimicamente com azul de metileno como indicadores termocrômicos, uma vez que os mesmos sofrem uma mudança irreversível na coloração quando expostos a temperaturas elevadas.

VI. Referências

- [1] Tager, A. Physical chemistry of surfaces. 2 ed.. Moscow, Mir Publishers, 1978.
- [2] Rodriguez, F. Principles of polymer systems. 2 ed. Washington, Hemisphere Publishing Corporation, 1982.
- [3] Akay, G.. Flow induced orientation and diffusion in glass fiber reinforced polymer melts. In: Seferis, J. C. & Theocaris, P. S., editores. Interrelations between Processing Structure and Properties of Polymeric Materials. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B. V., 1984. p. 145-156.
- [4] Agassant, J. F. & Philippe, A.. Interrelations between processing conditions and defects in calendered sheets. ref. [3], p. 231-240.
- [5] Pennings, A. J. et alii. Process of preparation and properties of ultra-high strenght polyethylene fibers. ref. [3], p. 285-306.
- [6] Sawyer, Linda C. & Grubb, David T.. Polymer microscopy. 1 ed.. London, Chapman and Hall, 1987. Cap. 1, p. 1-2.
- [7] Henkel, R. N.. Polyethylene and ethylene copolymers. In: McGraw-Hill. Modern plastic enciclopedia, 1984, n^o 10, V. 61, p. 59-70.
- [8] Billmeyer, F. W. Jr.. Textbook of polymer science. 3 ed. New York, John Wiley & Sons, 1984. Cap. 13, 361-370.
- [9] Brandrup, J. & Immergut, E. H., editores. Polymer Handbook. 2

- ed.. New York. John Wiley & Sons, 1975.
- [10] Elias, H. G.. Macromolecules. New York, Plenum Press, 1977.
V. 2, Cap. 25, p. 890.
- [11] Aggarwal, S. L. & Sweeting, O. J.. Polyethylene: preparation,
structure and properties. Chemical Review, 57: 676- 724,
1957.
- [12] Modern Plastics International. 17, nº 8, 1987. p. 10.
- [13] Anuário da Indústria Química Brasileira. Associação
Brasileira da Indústria Química e de Produtos Derivados.
1985. p. 194-196.
- [14] ref. [8], Cap. 17, p. 461-463.
- [15] ref. [2], Cap. 12, p. 335-336.
- [16] White, J. L.. Structure development in polymer processing.
ref. [3]. p. 145-156.
- [17] Fujiyama, M. et alii. Mechanical anisotropy in
injection-molded polypropylene. Journal of Applied Polymer
Science, 21: 3291-3309, 1977.
- [18] Fujiyama, M. & Kimura, S.. Effect of molecular parameters on
the shrinkage of injection-molded polypropylene. Journal of
Applied Polymer Science, 22: 1225-1241, 1978.
- [19] Cotto, D. et alii. Influence of processing conditions on two
step biaxial stretching of polypropylene films. ref. [3], p.
157-170.
- [20] Kamal, M. R. & Kalyon, D.. Microstructure and ultimate
properties of extrusion blow molded polyethylene bottles.

- ref. [3], p. 171-182.
- [21] Maddams, W. F. & Preedy, J. E.. X-ray diffraction orientation studies on blown polyethylene films. I. Preliminary measurements. Journal of Applied Polymer Science, 22: 2721-2737, 1978.
- [22] Maddams, W. F. & Preedy, J. E.. X-ray diffraction orientation studies on blown polyethylene films. II. Measurements on films from a commercial blowing unit. Journal of Applied Polymer Science, 22: 2739-2749, 1978.
- [23] Galebeck, F. et alii. Investigation of the interaction of certain low energy liquids with polytetrafluoroethylene and its implications in the contamination of polymeric surfaces. In: Mittal, K. L., editor. Surface contamination: genesis, detection and control. New York, Plenum Press, 1979. V. 1, p. 57-71.
- [24] Brenman, M. & Lerchenthal, CH. H.. Mechanochemistry and adhesion: improved strength of polymeric joints. Journal of Polymer Science: Applied Polymer Symposium, 35: 537-543, 1979.
- [25] Heinicke, Gerhard. Tribochemistry. Berlin, Hanser Publishers, 1984. Cap. 6, p. 328-341.
- [26] Garbassi, F. et alii. Surface effect of flame treatments on polypropylene. Part 2. SIMS (FABMS) and FTIR-PAS studies. Journal of Materials Science, 22: 1450-1456, 1987.
- [27] Blythe, A. R. et alii. Surface modification of polyethylene

- by electrical discharge treatment and the mechanism of autoadhesion. Polymer, 19: 1273-1278, 1978.
- [28] Holmes-Farley, S. R. & Whitesides, G. M.. Reactivity of carboxylic acid and ester groups in the functionalized interfacial region of "polyethylene carboxylic acid" (PE-CO₂H) and its derivatives: differentiation of the functional groups into shallow and deep subsets based on a comparison of contact angle and ATR-IR measurements. Langmuir, 3: 62-76, 1987.
- [29] Sharpe, L. H. & Schonhorn, H.. In: Contact angle, wettability and adhesion. Gould, R. F., editor. Advanced Chemistry Series, n^o 43, American Chemical Society. Washington, D. C., 1964.
- [30] Luongo, J. P. & Schonhorn, H.. Infrared study of substrate effects in the surface region of polyethylene. Journal of Polymer Science: Part A-2, 6: 1649-1658, 1968.
- [31] Yamakawa, S. & Yamamoto, F.. Surface modification of polyethylene by radiation-induced grafting for adhesive bonding. Journal of Applied Polymer Science, 25: 25-39, 1980.
- [32] Oliveira, M. G.. Caracterização de óxidos de manganês (IV) suportados em polietileno. Tese de Mestrado - UNICAMP. Campinas, 1987.
- [33] Costa, R. A.. Polietileno pré-tratado para adesão: caracterização das superfícies tratadas e obtenção de juntas

- adesivas. Tese de Mestrado - UNICAMP. Campinas, 1987.
- [34] Simionescu, C. I. & Oprea, C. V.. Mechanochemically initiated polymerizations. VIII. Influence of chemical nature of monomers. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 23: 501-505, 1985.
- [35] Simionescu, C. et alii. Copolymerizations mechanochemically initiated - I. Influence of some factors on the copolymerization of acrylonitrile with styrene. European Polymer Journal, 15: 1037-1042, 1979.
- [36] Simionescu, Cr. I. et alii. Mechanochemically initiated polymerizations - 5. Polymerization by vibratory milling of acrylamide and methacrylamide. European Polymer Journal, 19: 525-528, 1983.
- [37] Scott, G. & Setoudeh, E.. Mechanisms of antioxidant action. The mechanochemical attachment of sulphur-containing antioxidants to an ethylene-propylene-diene terpolymer. Polymer Degradation and Stability, 5: 81-88, 1983.
- [38] Scott, G.. Mechano-chemical degradation and stabilization of polymers. Polymer Engineering and Science, 24: 1007-1020, 1984.
- [39] Modern Plastics International, 17, n^o 4, 1987. p. 4.
- [40] Allinger, N. L. et alii. Química Orgânica. 2 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1976. Cap. 29, p. 713-716.
- [41] Peters, R. H. et alii. A study of the diffusion of dyes in polymer films by a microdensitometric technique. Journal of

- the Society of Dyers and Colourists, 77: 704-714, 1961.
- [42] Coltro, L. et alii. Uso de corantes na detecção de degradação oxidativa e danos morfológicos em poliolefinas. In: Anais do 8º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Campinas, 1988. p. 341-344.
- [43] Knight, J. B. et alii. Localization of oxidation in polypropylene. Polymer, 26: 1713-1718, 1985.
- [44] Billingham, N. C. & Calvert, P. D.. Applications of ultra-violet microscopy to studies of the oxidation and stabilization of polymers. Pure and Applied Chemistry, 57: 1727-1736, 1985.
- [45] Froehling, P. E. & Pijpers, A. J.. Ruthenium tetroxide as a staining agent for transmission electron microscopy of polyamide-polyether blends and block copolymers. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 25: 947-952, 1987.
- [46] Kubota, H. et alii. Location of methacrylic acid-grafted chains introduced into polyolefin films by means of photografting. Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters, 25: 273-278, 1987.
- [47] Hobbs, S. Y. & Watkins, V. H.. The use of chemical contrast in the SEM analysis of polymer blends. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 20: 651-658, 1982.
- [48] Inoue, T. et alii. Studies on texture forming of A-B type block copolymer from its solutions: ternary polymer blend of styrene-isoprene block copolymer with polystyrene and

- polyisoprene. Polymer Preparation, American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry, 10: 538-545, 1969.
- [49] Rabinowitch, E. & Epstein, L. F.. Polymerization of dyestuffs in solution. Thionine and methylene blue. Journal of the American Chemical Society, 63: 69-78, 1941.
- [50] McKay, R. B.. Visible spectra of some cationic dyes in solution. Transactions of the Faraday Society, 61: 1787-1799, 1965.
- [51] Bergmann, K. & O'Konski, C. T.. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite. The Journal of Physical Chemistry, 67: 2169-2177, 1963.
- [52] Chambers, R. W. et alii. Effect of formation of the electronic absorption and emission spectra of ionic dyes. Rhodamines and other common dyes. The Journal of Physical Chemistry, 78: 380-387, 1974.
- [53] Jordan, D. O. et alii. Comparative physical chemical study of isotactic and atactic poly(styrene sulphonic acid) solutions. Part 3 - Optical rotation and dye binding studies. Transactions of the Faraday Society, 65: 612-618, 1969.
- [54] Shirai, M. et alii. Interaction between dyes and polyelectrolytes. VI. Metachromatic behavior of methylene blue induced by potassium poly(vinyl sulfate) and its homologs. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 15: 2083-2095, 1977.

- [55] Shirai, M. et alii. Interaction between dyes and polyelectrolytes. IV. Metachromatic behavior of methylene blue induced by poly(vinylphenol). Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 15: 1021-1025.
- [56] Hillson, P. J. & McKay, R. B.. Metachromasy. Nature, 210: 297, 1966.
- [57] Neumann, M. G. & Hioka, N.. Aggregation of basic dyes induced by anionic polyelectrolytes. Journal of Applied Polymer Science, 34: 2829-2836, 1987.
- [58] Shirai, M. et alii. Interaction between dyes and polyelectrolytes. 5. Effect of organic and inorganic salts on metachromasy of methylene blue. Makromolekulare Chemie, 178: 1633-1639, 1977.
- [59] McKay, R. B. & Hillson, P. J.. Metachromatic behavior of dyes in solution. Interpretation on the basis of interaction between dye ions and counter-ions. Transactions of the Faraday Society, 61: 1800-1810, 1965.
- [60] Pal, M. K. & Schubert, M.. Simple and compound metachromasia. The Journal of Physical Chemistry, 67: 1821-1827, 1963.
- [61] Melankholin, N. M. & Slavnova, E. N.. On some peculiarities of the absorption spectra of crystals and solutions of thionine violet. Optics and Spectroscopy, 7: 396-398, 1959.
- [62] Shirai, M. et alii. Interaction between dyes and polyelectrolytes. III. Structural effect of polyanions on the formation of aggregated methylene blue. Chemistry

Letters, 291-294, 1976.

- [63] McKay, R. B. & Hillson, P. J.. Metachromatic behavior of dyes in solvents of low dielectric constant. Transactions of the Faraday Society, 62: 1439-1446, 1966.
- [64] Kuhn, H.. A quantum-mechanical theory of light absorption of organic dyes and similar compounds. The Journal of Chemical Physics, 17: 1198-1212, 1949.
- [65] Ashcraft, A. C. & Eichhorn, R. M.. Method for visualization of water trees by staining. IEEE Transactions on Electrical Insulation, EI-13: 198-199, 1978.
- [66] Newman, S. B.. In: Kline, O. M., editor. Analytical chemistry of polymers. New York, Wiley (Interscience), 1962. Part III, p. 261. Apud Olabisi, O. & Robeson, L. M.. Polymer-polymer miscibility. New York, Academic Press, 1979. Cap. 3, p. 138.
- [67] Briggs, D.. Chemical analysis of polymer surfaces. In: Brewis, D. M. (editor). Surface analysis and pretreatment of plastics and metals. London, Applied Science Publishers, 1982. Cap. 4, p. 82-90.
- [68] Saucy et alii. Comparison of photoacoustic and attenuated total reflectance sampling depths in the infrared region. Analytical Chemistry, 57: 871-875, 1985.
- [69] Mirabella, F. M. Jr.. Strength of interaction and penetration of infrared radiation for polymer films in internal reflection spectroscopy. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 21: 2403-2417, 1983.

- [70] Mirabella, F. M. Jr.. Quantitative aspects of internal reflection spectroscopy: polymer surface composition measurement. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 23: 861-871, 1985.
- [71] Mirabella, F. M. Jr.. Surface orientation of polypropylene. II. Determination for uniaxially and biaxially oriented films using internal reflection spectroscopy. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 22: 1293-1304, 1984.
- [72] ref. [40], Cap. 29, p. 711-713.
- [73] Atkins, P. W. et alii, editores. Quanta a Handbook of Concepts. Oxford, Clarendon Press, 1974. p. 239-240.
- [74] ref. [2], Cap. 15, p. 486-487.
- [75] Price, C. A.. Centrifugation in density gradients. New York, Academic Press, 1982. Cap. 5, p. 114-146.
- [76] Bassett, D. C.. Principles of polymer morphology. 1 ed.. Cambridge, Cambridge University Press, 1981. Cap. 4, p. 102-103.
- [77] ref [6], Cap. 4, p. 109-116.
- [78] Winram, M. M. et alii. The structure of polyethylene, as revealed by solvent extraction. Journal of Materials Science, 13: 791-796, 1978.
- [79] Dhariwal, R. S. & Fitch, R. K.. In situ ion etching in a scanning electron microscope. Journal of Materials Science, 12: 1225-1232, 1977.
- [80] Briggs, D. et alii. X-ray photoelectron spectroscopy studies

- of polymer surfaces. Part 1. Chromic acid etching of polyolefins. Journal of Materials Science, 11: 1270-1277, 1976.
- [81] Selby, K. & Richardson, M. O. W.. Deformation in an epoxy resin revealed by an etching technique. Journal of Materials Science, 11: 786-787, 1976.
- [82] Olley, R. H. et alii. A permanganic etchant for polyolefines. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 17: 627-643, 1979.
- [83] Naylor, K. L. & Phillips, P. J.. Optimization of permanganic etching of polyethylenes for scanning electron microscopy. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 21: 2011-2026, 1983.
- [84] Olley, R. H. & Bassett, D. C.. An improved permanganic etchant for polyolefines. Polymer, 23: 1707-1710, 1982.
- [85] Eastmond G. C. & Phillips, D. G.. Use of an etch technique to observe morphologies in polycarbonate-containing graft copolymers and their blends. Polymer Communications, 26: 98-101, 1985.
- [86] Kojima, M. & Satake, H.. Etched surface morphology of crystalline polymers. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition: 20: 2153-2158, 1982.
- [87] ref. [6], Cap. 2, 18-22.
- [88] Collins, E. A. et alii. Experiments in polymer science. New York, John Wiley & Sons, 1973. Cap. 8, p. 206-207.

- [89] Goldstein, J. I. et alii. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. 1 ed. New York, Plenum Press, 1981. Cap. 2-3, p. 19-40, 87-92.
- [90] Ooij, W. J.. Interfacial interactions between polymers and other materials and their effects on bond durability. In: Mittal, K. L.. Physicochemical aspects of polymer surfaces. New York, Plenum Press, 1983. p.1035-1091.
- [91] Speaker, L. M. & Bynum, K. R.. Oriented monolayer assemblies to modify fouling propensities of membranes. ref. [90], p. 817-841.
- [92] Nunes, S. P. et alii. Cellulose acetate membranes for osmosedimentation: performance and morphological dependence on preparation conditions. Polymer, 27: 937-943, 1986.
- [93] Hinchey, John D.. Practical statistics for chemical research. London, Science Paperbacks, 1969. Cap. 6, p. 49-52.
- [94] Hunter, J. S.. Experimental designs: fractionals. In: Kowalski, B. R. (editor). Chemometrics. Mathematics and statistics in chemistry. Holland, D. Reidel Publishing Company, 1984. p. 1-15.
- [95] Silverstein, R. M. et alii. Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro, Guanabara 2, 3 ed. 1979.
- [96] Adamson, A. W.. Physical chemistry of surfaces. New York, John Wiley & Sons, 4 ed., 1982. Cap. VII, p. 262.
- [97] Olabisi, O. et alii. Polymer-polymer miscibility. New York,

Academic Press, 1979. Cap. 2, p. 47-63.

- [98] Braswell, E. H.. Evidence for trimerization in aqueous solutions of methylene blue. The Journal of the Physical Chemistry, 72: 2477-2483, 1968.
- [99] Braswell, E. H.. Equilibrium sedimentation studies of the aggregation of methylene blue. The Journal of the Physical Chemistry, 76: 4026-4030, 1972.
- [100] Mark, H. F. et alii (Ceditores). Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. New York, Interscience Publishers, 1966. V. 5, p. 37-65.
- [101] Ke, B.. Journal of Polymer Science, 42: 15, 1960. Apud ref. [98].
- [102] Luongo, J. P. & Schonhorn, H.. Infrared study of substrate effects in the surface region of polyethylene. Journal of Polymer Science, 6: 1649-1658, 1968.
- [103] Franke, B.. Journal of Praktica Chemie, 36: 31, 1887. Apud ref. [82].
- [104] Carrington, A. & Symons, M. C. R.. Structure and reactivity of the oxyanions of transition metals. Chemical Reviews, 63: 443-460, 1963.
- [105] Costa, R. A. et alii. Polyethylene adhesion: pretreatment with potassium permanganate. Journal of Applied Polymer Science, no prelo.
- [106] Rubira, A. F. et alii. Polyethylene and polypropylene surface modification by impregnation with manganese (IV)

UNID
PRO
DO
TI
C

oxide. Colloids and Surfaces, 15: 63-73, 1985.

- [107] Basin, V.. Advances in understanding the adhesion between solid substrates and organic coatings. Progress in Organic Chemistry, 12: 213-250, 1984.
- [108] Park, C. H. et alii. Thermodynamic study on molecular association of some organic dyestuffs in aqueous solution. Thermochimica Acta, 80: 131-136, 1984.
- [109] Wolf, B. A. & Krämer, H.. Phase separation of flowing polymer solutions studied by viscosity and by turbidity. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 18: 789-794, 1980.
- [110] Großkurth, K. P.. Processing induced changes in morphology and mechanical properties of moulded amorphous polymers. ref. [3], p. 183-190.
- [111] ref. [10], V. 1, Cap. 15, p. 528-532.
- [112] Dees, J. R. et alii. Journal of Applied Polymer Science, 18: 1053-1067, 1974.
- [113] Baszkin A. & Ter-Minassian-Saraga. Effect of temperature on the wettability of oxidized polyethylene films. Polymer, 15: 759-760, 1974.