



1150010019



IQ

T/UNICAMP C256c

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

"Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por Soraya Jericó de Carvalho e Aprovado pela comissão Julgadora."

Campinas, 20 de julho de 1988

Inês Joeques

02

10019



C253C

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO
DE BAIXO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO**

Soraya Jericó de Carvalho

Tese de Mestrado

Prof. Dra. Inês Joeques

orientadora

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

"O equilíbrio e o caos estão em mim como
consequência do humano que sou. Resta-me
abrir os meus braços, arriscar os meus
passos e dançar a minha dança"

Adilson

aos meus pais

AGRADECIMENTOS

- mesmo que a finalidade seja a formação científica, o período do mestrado é, antes de mais nada, uma fase da vida; agradeço à Inés, acima de tudo pela amizade e respeito demonstrados nos momentos pessoais mais difíceis, e pela orientação neste trabalho.
- ao CNPq, FAPESP e Pró-Reitoria da UNICAMP pelas bolsas concedidas.
- à Prof. Dra. Iris Torriani pela obtenção dos difratogramas de raios-X.
- à Prof. Dra. Leni Akcelrud e à Marly G. Lachtermacher pela obtenção dos cromatogramas de permeação em gel.
- ao Ricardo A. Costa pelo espectro FTIR, colega de turma da graduação e mestrado, e conterrâneo, mais que um amigo, um irmão.
- ao Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli por todas as facilidades concedidas para o uso de seus equipamentos.
- aos funcionários (em especial os da biblioteca) e professores do Instituto, tanto pela ajuda no trabalho quanto pelo convívio agradável.
- aos meus amigos e aos colegas de laboratório.
- ao Everaldo pela confecção dos desenhos, e ao Laurindo pela montagem da Tese.

AGRADECIMENTOS

- mesmo que a finalidade seja a formação científica, o período do mestrado é, antes de mais nada, uma fase da vida; agradeço à Inês, acima de tudo pela amizade e respeito demonstrados nos momentos pessoais mais difíceis, e pela orientação neste trabalho.
- ao CNPq, FAPESP e Pró-Reitoria da UNICAMP pelas bolsas concedidas.
- à Prof. Dra. Iris Torriani pela obtenção dos difratogramas de raios-X.
- à Prof. Dra. Leni Akcelrud e à Marly G. Lachtermacher pela obtenção dos cromatogramas de permeação em gel.
- ao Ricardo A. Costa pelo espectro FTIR, colega de turma da graduação e mestrado, e conterrâneo, mais que um amigo, um irmão.
- ao Prof. Dr. Marco-Aurélio De Paoli por todas as facilidades concedidas para o uso de seus equipamentos.
- aos funcionários (em especial os da biblioteca) e professores do Instituto, tanto pela ajuda no trabalho quanto pelo convívio agradável.
- aos meus amigos e aos colegas de laboratório.
- ao Everaldo pela confecção dos desenhos, e ao Laurindo pela montagem da Tese.

INDICE

	Pag.
1. Introdução	1
1.1. Propriedades gerais de polímeros sintéticos	1
1.1.1. Polímeros sintéticos	1
1.1.2. Blendas: aspectos gerais	2
1.1.2.1. Parafilm	4
1.2. Ceras	6
1.2.1. Ceras de petróleo	7
1.2.1.1. Ceras parafínicas sintéticas	9
1.3. Degradação fotooxidativa	10
1.4. Aditivos	12
1.4.1. Antioxidantes	13
1.5. Propriedades térmicas e mecânicas de polímeros	14
1.5.1. Características térmicas - temperaturas de transição	14
1.5.2. Propriedades mecânicas	16
1.5.2.1. Viscoelasticidade	16
1.5.2.2. Processos de deformação	18
1.6. Cristalinidade de polímeros	19
1.7. Forças intermoleculares	20
1.8. Parâmetros de solubilidade	22
1.8.1. Métodos de determinação de parâmetros de solubilidade em polímeros	24
1.8.2. Usos e aplicações	25
1.9. Termodinâmica de polímeros em solução	27

1.9.1. Princípios básicos	27
1.9.2. Soluções de macromoléculas - teoria de Flory-Huggins	28
1.10. Distribuição de massa molar	31
1.10.1. Definição de massa molar média	31
1.10.2. Polidispersidade	34
1.10.3. Teoria de Mark-Houwink	35
1.11. Métodos utilizados na determinação de massa molar	36
1.11.1. Viscosimetria	37
1.11.2. Cromatografia de permeação em gel	38
1.11.3. Osmometria de pressão de vapor	39
1.12. Fundamentos dos métodos instrumentais usados	41
1.12.1. Análise térmica	41
A. Análise termogravimétrica	41
B. Calorimetria diferencial de varredura	41
1.12.2. Espectrofotometria no infravermelho	42
1.12.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN de ^{13}C)	44
1.12.4. Difração de raios-X	45
1.13. Objetivos	47
2. Parte Experimental	49
2.1. Separação dos componentes do Parafilm com solventes orgânicos	49
2.1.1. Determinação quantitativa dos componentes de baixo peso molecular presente no Parafilm	49
2.1.2. Separação dos componentes do filme remanescente por precipitação seletiva	50

2.2. Caracterização do material amarelo presente no resíduo (I) extraído do Parafilm	52
2.3. Identificação dos componentes do Parafilm	52
2.3.1. Espectrofotometria no IV	52
2.3.2. Espectroscopia RMN de ^{13}C	53
2.3.3. Análise térmica	53
2.4. Exposição à radiação UV	53
2.5. Difrátogramas de raios-X	54
2.6. Ensaio mecânicos	54
2.7. Medidas de densidade	55
2.8. Exposição dos filmes a vapores de solventes	56
2.9. Determinação de massa molar	57
2.9.1. Medidas viscosimétricas	57
A. Preparo das soluções	57
B. Medidas de viscosidade	57
2.9.2. Cromatografia de permeação em gel	58
2.9.3. Osmometria de pressão de vapor	59
3. Resultados	60
3.1. Determinação quantitativa dos componentes presentes	60
3.2. Identificação dos componentes do Parafilm	60
3.2.1. Espectrofotometria no IV	60
3.2.2. Espectroscopia RMN de ^{13}C	63
3.2.3. Análise térmica	64
3.3. Degradação fotooxidativa	65
3.4. Grau de cristalinidade	65
3.5. Ensaio mecânicos	67
3.6. Densidade	69

3.7. Exposição dos filmes a vapores de solventes	71
3.8. Determinação de massa molar	73
3.8.1. Medidas viscosimétricas	73
3.8.2. Osmometria de pressão de vapor	76
3.8.3. Cromatografia de permeação em gel	76
4. Discussão	78
4.1. Características dos componentes do Parafilm	78
4.1.1. Resíduo (I)	78
4.1.2. Resíduo (II)	79
4.1.3. Resíduo (III)	80
4.1.4. Resíduo (IV)	81
4.1.5. Antioxidante	81
4.2. Separação dos componentes por precipitação seletiva	83
4.3. Parafilm	84
4.4. Espectroscopia RMN de ^{13}C	85
4.5. Medidas de densidade e grau de cristalinidade	87
4.6. Ensaio de estabilidade	90
4.6.1. Exposição do Parafilm à radiação UV	90
4.6.2. Intumescimento	92
4.7. Ensaio mecânicos	93
4.8. Massas molares médias	95
4.9. Características dos componentes presentes no Parafilm	98
4.10. Perspectivas	100
5. Conclusão	102
6. Figuras	104
7. Referências	119

Título: CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO DE BAIXO GRAU DE POLIMERIZAÇÃO

Por: Soraya Jericó de Carvalho
Orientadora: Prof. Dra. Inés Joeques

RESUMO

Filmes poliméricos de polietileno de baixo grau de polimerização, comercializados com o nome de Parafilm "M" foram estudados.

Os componentes do Parafilm foram separados por extração por solventes (acetona e tolueno) e precipitação seletiva (tetraidrofurano e metanol), e caracterizados através de: IV, RMN, DSC e raios-X.

A composição percentual foi medida gravimetricamente: polioisobutileno (35%), polietileno de baixo grau de polimerização (15%), parafina mais cristalina (26%) e parafina com menor conteúdo cristalino (24%).

As massas molares médias do filme e dos seus componentes separados foram determinadas. Obtiveram-se valores de massa molar média viscosimétrica para o Parafilm (56 kg mol^{-1}) e para o polioisobutileno ($1,41 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$). Osmometria de pressão de vapor forneceu valores de massa molar média numérica (M_n) para a parafina amorfa ($0,430 \text{ kg mol}^{-1}$) e para a parafina cristalina ($0,390 \text{ kg mol}^{-1}$). Cromatografia de permeação em gel forneceu o valor de M_n para o polietileno de baixo grau de polimerização (31 kg mol^{-1}).

O grau de cristalinidade do Parafilm normal e estirado mecanicamente foi determinado, sendo 46 e 58%, respectivamente. A densidade do filme é de $0,9045 \text{ g/ml}$. Ensaio de estabilidade foram realizados; o Parafilm, exposto a radiação UV, fotodegrada-se: após apenas 3 horas de exposição foi detectado o aparecimento de carbonilas e duplas ligações. A estabilidade do Parafilm ao ataque por solventes foi estudada; após 48 horas de contato com os vapores, observou-se boa inércia química e diferentes graus de intumescimento, dependendo do solvente.

Medidas da estabilidade mecânica dos filmes foram feitas; a tensão média de ruptura do Parafilm, quando estirado mecanicamente, é $6,1 \text{ Nm}^{-2}$. Quando o filme é submetido a degradação fotooxidativa, a tensão média de ruptura diminui consideravelmente, sendo de $1,9 \text{ Nm}^{-2}$.

Discutem-se as propriedades do filme, correlacionando-as com as características dos componentes.

ABSTRACT

Commercial films containing low degree of polymerization polyethylene (LDPPE), namely Parafilm "M", were studied.

The Parafilm components were separated by solvent extraction (acetone and toluene) and selective precipitation (tetrahydrofuran and methanol), and characterized through IR, NMR, DSC and X-ray diffraction.

The percent compositions of the film were measured gravimetrically: polyisobutylene (35%), low degree polymerization polyethylene (15%), paraffin wax with high crystallinity (26%) and paraffin wax with low crystallinity (24%).

The molecular weight averages of film and of the separated components were determined. Viscosity average molecular weight of the Parafilm and of the polyisobutylene were 56 kg mol^{-1} and $1,41 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$, respectively. Vapor-phase osmometry provided values of number average molecular weight (M_n) for the low crystallinity paraffin ($0,430 \text{ kg mol}^{-1}$) and for the high crystallinity paraffin ($0,390 \text{ kg mol}^{-1}$). Gel permeation chromatography provided the value of M_n for the low degree polymerization polyethylene (31 kg mol^{-1}).

Crystallinity, as determined by X-ray diffraction, is 46% in bulk, increasing up to 58% when the films are stretched. The density of film, measured by picnometry, is $0,9045 \text{ g/ml}$. Experiments of stability were realized; the Parafilm, exposed to UV radiation, photodegrades after 3 hours of irradiation. The appearance of carbonyl groups and of double bonds were detected. The stability of Parafilm from attack by solvents was studied; after 48 hours in contact with the vapor a good chemical inertia and different degrees of swelling, depending of solvent, were observed.

Tensile measurements of films were examined. Average stress at failure of Parafilm, when strained, is $6,1 \text{ Nm}^{-2}$. When the film is photooxidized, the average stress at failure reduces to $1,9 \text{ Nm}^{-2}$.

A correlation between composition and properties of the film is discussed.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Propriedades gerais de polímeros sintéticos

1.1.1 - Polímeros sintéticos

A ciência dos polímeros tem crescido muito nos últimos anos. Modificações no processo de obtenção fornecem materiais cada vez mais específicos, para cada tipo de aplicação. A temperatura de processamento está relacionada com a classificação de polímeros; bem como seu comportamento mecânico. Os polímeros, com base no seu comportamento térmico e mecânico, podem ser divididos em três grandes grupos: termoplásticos, termofixos e elastômeros¹.

Termoplásticos são materiais lineares ou pouco ramificados. Estes materiais "amolecem" com aquecimento acima de suas temperaturas críticas (T_m ou T_g , definidas adiante na seção 1.5.1), e deformam irreversivelmente com alongamento superior a 1-2%². Acima deste valor de alongamento, o polímero encontra-se no estado plástico, e comporta-se como um líquido, com respeito ao ordenamento molecular (distribuição aleatória das moléculas) ou do ponto de vista reológico, apresenta um comportamento viscoelástico, isto é, o escoamento apresenta uma componente elástica independente do tempo e uma viscosa dependente do tempo. Com o resfriamento, o material adquire novamente as propriedades iniciais de termoplástico. Exemplos de termoplásticos são: polietileno, poliestireno e polipropileno comerciais.

Termofixos são polímeros com ligações covalentes cruzadas entre as moléculas das cadeias. Estas ligações se formam durante a reticulação do pré-polímero (oligômero) e são permanentes. Portanto, polímeros termofixos não se deformam significativamente com o aquecimento, a menos que sejam submetidos, simultaneamente, à tensão mecânica. Poliuretanas são exemplos típicos de termofixos.

Elastômeros (ou borrachas) caracterizam-se por conterem ligações cruzadas entre as cadeias. Uma das diferenças entre elastômero e termofixo é a maior massa molar dos materiais de partida do elastômero em relação a do termofixo. Outra diferença, é que a densidade de ligações cruzadas no elastômero é menor que no termofixo. A mobilidade relativa das cadeias do elastômero é grande, uma vez que as cadeias são entrelaçadas mecanicamente e, portanto, são facilmente deformáveis sob tensão mecânica, retornando a posição inicial quando cessa a tensão. A restituição espontânea dos elastômeros, quando se elimina a tensão mecânica, é atribuída à maior entropia conformacional obtida no estado inicial, em relação ao estado tensionado. Alguns exemplos são: políisobutileno, políisopreno e polibutadieno.

1.1.2 - Blendas: aspectos gerais

Mistura contendo dois ou mais tipos de moléculas poliméricas são conhecidas como blendas poliméricas, poliblendas ou simplesmente blendas.

Do ponto de vista termodinâmico, dois ou mais polímeros são miscíveis quando a energia livre de mistura for menor ou igual a zero. Neste caso teremos uma blenda com duas fases. Porém, se a energia livre de mistura de dois polímeros é positiva, mas próxima de zero, é possível fazer modificações nos polímeros individuais para aumentar a miscibilidade. Os métodos mais comuns são: modificação da unidade monomérica e copolimerização. Por exemplo, a modificação da unidade monomérica pode ser feita introduzindo grupos ácido em um polímero e básico no outro, através de fotoenxertia ou plasma³.

Geralmente usa-se o termo miscibilidade para definir a solubilidade de dois ou mais polímeros. O termo miscibilidade não implica que o grau de mistura molecular seja ideal, mas indica que o nível de mistura molecular é suficientemente grande para influenciar ou mudar as propriedades macroscópicas dos materiais isolados. Portanto blendas poliméricas miscíveis comportam-se como um polímero de fase única⁴. Por outro lado, o termo compatibilidade entre materiais poliméricos é usado indistintamente pelos tecnólogos para denominar misturas miscíveis ou imiscíveis termodinamicamente; desde que, o produto final apresente as propriedades desejadas⁵. Por isso, não é aconselhável usar o termo compatibilidade como sinônimo de miscibilidade⁶.

O interesse tecnológico em blendas poliméricas tem crescido muito nos últimos anos, devido às melhorias conseguidas em suas propriedades macroscópicas (mecânicas, elétricas e químicas) com relação às dos seus componentes puros e, também, por motivos econômicos. Exemplos do uso de blendas poliméricas são dados por Krause⁷.

Os polímeros usados para produzir blendas são termoplásticos, termofixos e elastômeros. Estas blendas fornecem compostos com propriedades mecânicas, elétricas e químicas diversificadas. Por exemplo, blendas de termoplásticos e elastômeros apresentam maior elongação à ruptura e resistência ao impacto, e menor resistência à tensão e elasticidade em relação ao componentes separados. A maioria dos elastômeros conhecidos não apresentam as propriedades individuais adequadas para fins comerciais, por isso, aproximadamente 75% dos elastômeros comerciais são misturados com outros elastômeros. Por exemplo: misturas de poli(estireno-co-butadieno) e borracha natural são usadas em pneus automobilísticos, pois reduzem o desgaste friccional. O produto da mistura de dois termoplásticos apresenta maior resistência ao impacto; além disso, estas blendas melhoram a processabilidade de plásticos de uma maneira econômica⁸.

1.1.2.1 - Parafilm

Uma classe particular de filmes de polímeros são os obtidos de polietileno de baixo grau de polimerização, os quais são comercializados com o nome de Parafilm "M".

Algumas características do Parafilm "M" usado neste trabalho são dadas no catálogo comercial da Primerica (ex-American Can Company): Parafilm "M" é um material semi-transparente, termoplástico, com excepcional elasticidade, alta flexibilidade, boa inércia química e permeabilidade. O filme é praticamente incolor, inodoro e insípido e tem, aproximadamente, 0,13

mm de espessura. O fabricante fornece ainda dados referentes a estabilidade ao ataque por solventes (nenhum efeito aparente no contato durante 24 horas com ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico, hidróxidos de sódio e amônio, solução de cloreto de sódio 20% e álcool isopropílico; uma coloração marron escura após 18 horas em solução de permanganato de potássio 5 e 0,1%) e permeabilidade a gases (O_2 : 150 cc/m²/24 horas e CO: 400 cc/m²/24 horas)⁹.

O material é altamente insensível à vapores, perda e absorção de umidade; entretanto, é permeável a gases, tornando-o ideal para o trabalho com meio de cultura, entre outros; tendo portanto, grande utilidade em laboratórios bioquímicos e farmacêuticos em geral. Estes filmes são utilizados em vedação e proteção para tubos e frascos, e suporte em laboratórios químicos sobre vários instrumentos e objetos com superfície irregular.

Apesar da amplitude de seu uso, a literatura sobre Parafilm "M" é escassa e protegida por patentes. Apenas um trabalho da literatura fornece dados sobre a composição¹⁰ e um outro com alguns dados de permeabilidade a gases¹¹; entretanto, esta última referência não especifica o tipo do Parafilm estudado, embora encontre-se comercializado mais de um tipo¹².

1.2 - Ceras

Historicamente, ceras são substâncias com características semelhantes às da cera de abelha, pois a princípio, o termo cera foi utilizado para designar o favo do mel das abelhas. Quimicamente, ceras são ésteres de ácidos graxos e álcoois graxos monohidroxilados, bem como hidrocarbonetos de cadeias longas. Sob o prisma físico, ceras são sólidos hidrofóbicos que possuem deformabilidade sob trabalho manual à temperatura ambiente¹³. Existe uma grande quantidade de substâncias naturais ou sintéticas com propriedades de ceras.

As ceras podem ser classificadas em naturais (vegetal, animal, mineral e de petróleo) e sintéticas (obtidas a partir de matéria prima não cerosa). Ceras são usadas em muitas indústrias para uma grande variedade de aplicações tais como recobrimento de papelão (caixas de leite), polidores, isolantes elétricos, papel carbono, têxteis, couros, farmacêuticos, adesivos de fusão ("hot-melt"), etc¹⁴. A utilização de ceras em polímeros é baseada na melhoria de processamento e propriedades conferidas à mistura¹⁵.

A variação das propriedades das ceras reflete no interesse comercial das mesmas, como por exemplo, fácil compatibilidade com outras ceras ou polímeros com caráter apolar, adsorção e absorção, elasticidade, flexibilidade, estrutura cristalina, mudança de volume com a temperatura, condutividade térmica, viscosidade, entre outras. A importância relativa destas propriedades depende do uso para o qual a cera é indicada. Assim, a dispersibilidade

está associada a capacidade de molhar e dispersar pigmentos, ou mesmo dissolvê-los, aumentando a concentração das tintas; a emulsificabilidade com água é uma propriedade importante das ceras quando estas se destinam à fabricação de lustradores de pisos ou móveis, e cremes aquosos para produtos farmacêuticos.

Dentro do amplo espectro que compõem as ceras naturais, as propriedades das ceras de petróleo são de particular interesse neste estudo.

1.2.1 - Ceras de petróleo

Muitos dos compostos contidos no petróleo são hidrocarbonetos. O petróleo é composto, basicamente, de hidrogênio (11 a 14%) e carbono (83 a 87%), embora contenha pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio e oxigênio. A partir do seu refino obtêm-se óleos lubrificantes. Ceras parafínicas e microcristalinas são subprodutos da manufatura destes óleos lubrificantes¹⁶. Estas ceras diferem quanto a composição, propriedades físicas, e forma cristalina do sólido, resultando em diferenças marcantes nas propriedades conferidas a polímeros e outras formulações industriais.

Ceras parafínicas são sólidos constituídos basicamente de hidrocarbonetos saturados de cadeia longa linear com pequena quantidade de ramificações, tais como grupos metila; ceras microcristalinas são misturas de hidrocarbonetos ramificados e hidrocarbonetos alquilcicloalifáticos (naftênicos), bem como moléculas de cadeia linear¹⁷.

Ceras parafínicas podem ser obtidas a partir de destilação a pressão atmosférica, enquanto que ceras microcristalinas decompõem-se quando o processo é tentado, e são obtidas por cristalização por solvente a partir do resíduo da destilação¹⁶.

As ceras parafínicas geralmente são brancas, apresentam baixa viscosidade e ponto de fusão em 50-60°C; enquanto que as microcristalinas são amareladas, tem alta viscosidade e ponto de fusão maior que 65°C. A massa molar média das ceras parafínicas também é menor (0,280 a 0,560 kg mol⁻¹) que a das microcristalinas (0,450 a 0,800 kg mol⁻¹). A norma explicativa da nomenclatura de Bruxelas baseia-se nas diferentes propriedades para classificação das ceras comerciais¹⁸.

O exame microscópico mostra que ceras parafínicas tem cristais grandes e bem formados (em forma de bastonetes e agulhas), quando cristalizadas a partir da cera fundida e de solventes. Ceras microcristalinas formam pequenos cristais irregulares a partir da cera fundida, mas nenhum cristal bem formado a partir de qualquer tipo de solvente. Devido ao fato dos cristais serem relativamente pequenos, estas ceras, no estado sólido, tem aparência amorfa¹⁷.

As ceras parafínicas quando aquecidas apresentam duas temperaturas de transição de fase: ortorrômbica-hexagonal e hexagonal-líquida; enquanto que as ceras microcristalinas apresentam somente uma transição sólido-líquido. Estas mudanças estruturais podem ser acompanhadas por espectrofotometria no infravermelho¹⁹ e calorimetria diferencial de varredura^{20, 21}.

Além das aplicações citadas na seção 1.2, ceras parafínicas são utilizadas como antiozonantes, lubrificantes e amaciantes de superfícies de borrachas, isolantes elétricos, melhoradores da moldabilidade de poliolefinas¹⁷, entre outros.

1.2.1.1 - Ceras parafínicas sintéticas

Ceras parafínicas sintéticas podem ser produzidas através de reação de Fischer-Tropsch. O processo Fischer-Tropsch consiste na compressão de gás de síntese (uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono de composição variada²²) a 7 atm em presença de um catalisador de Co, a 185-205°C, produzindo cera, óleo hidrocarboneto, água e hidrocarboneto gasoso (CH_4)¹⁵⁻¹⁷.

O ponto de fusão das ceras parafínicas sintéticas varia entre 87 e 90°C. A massa molar média destas ceras é, aproximadamente, 0,750 kg mol⁻¹.

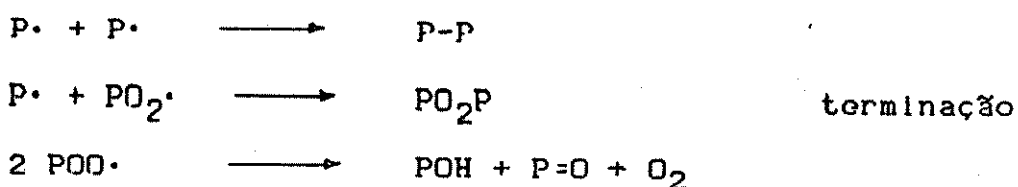
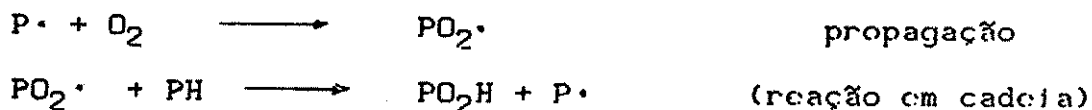
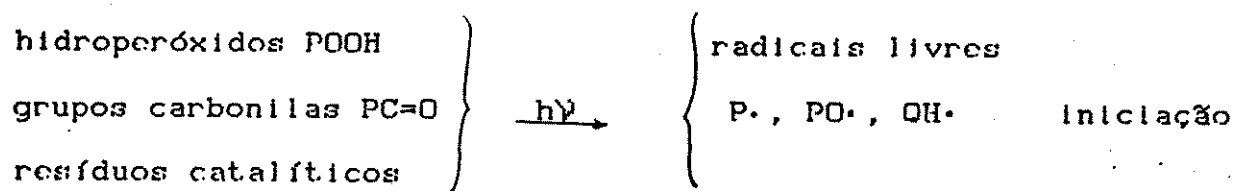
Ceras parafínicas obtidas sinteticamente são mais duras que as ceras parafínicas derivadas do petróleo. As cadeias de hidrocarbonetos saturadas são lineares, com pequena quantidade de ramificações. Estas ceras têm tendência a formar monocristais, os quais são evidentes quando fraturadas, tendo ainda, aparência lustrosa.

As ceras parafínicas, obtidas pelo processo Fischer-Tropsch, podem apresentar transições de fase extremamente complexas. A distinção entre estas ceras e as obtidas do petróleo é feita por calorimetria diferencial de varredura²⁰.

Ceras parafínicas sintéticas são usadas em formulações de velas (como opacificantes, por serem brancas), inibem os efeitos da luz solar sobre borrachas vulcanizadas, e apresentam constante dielétrica e resistência elétrica superiores às das ceras de petróleo. Estas ceras são compatíveis com parafinas sintéticas; a mistura apresenta maior dureza e ponto de fusão^{16, 17}.

1.3 - Degradação fotooxidativa

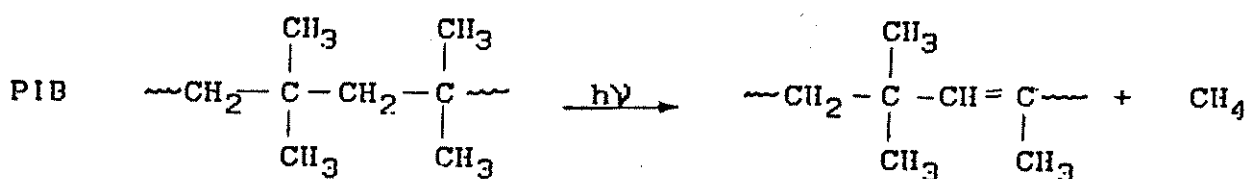
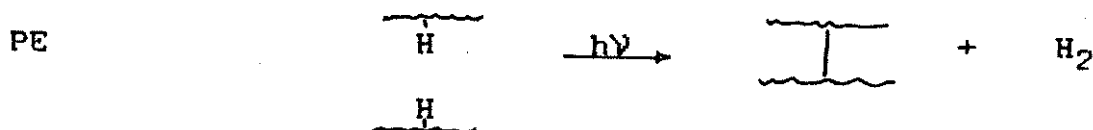
Quando materiais poliméricos são expostos à luz em presença de oxigênio, processos de degradação do polímero ocorrem, causando uma deterioração de suas propriedades físicas. A degradação do polímero pode levar à cisão das cadeias, formação de ligações cruzadas, e/ou descoloração. O processo global é denominado foto-oxidação, e pode ser esquematizado pelo seguinte mecanismo²³:



onde PH representa uma molécula polimérica.

A degradação do polímero pode se iniciar via formação de radicais livres e oxidação por peróxidos. Os radicais reagem com o oxigênio e produzem radicais peróxido. Este radical peróxido abstrai um hidrogênio lábil produzindo um hidroperóxido e outro radical livre que propaga o ciclo, oxidando o polímero. O ciclo termina quando os radicais se combinam entre si para formar produtos estáveis.

A irradiação de polímeros pode romper ligações químicas da cadeia principal do polímero, bem como ligações entre os átomos da cadeia principal e substituintes a ela ligada. A cisão das cadeias leva à fragmentação da molécula do polímero em moléculas de tamanhos menores e deterioração de suas propriedades (mecânicas, elétricas, etc). Outro processo que pode ocorrer durante a degradação é a formação de ligações cruzadas. O fator determinante do processo que irá ocorrer durante a incidência de radiação é o tamanho dos grupos laterais; a formação de ligação cruzada é inibida por efeitos de impedimento estérico²⁴. Exemplos destes mecanismos são apresentados na degradação de polietileno -PE- (predominam ligações cruzadas) e polisobutileno -PIB- (predominam cisões nas cadeias)²⁵:



1.4 - Aditivos

Aditivos são substâncias que são dispersas em pequenas quantidades na matriz polimérica ou dissolvidas no polímero²⁶, para modificar seu comportamento durante o processamento, melhorar as propriedades dos produtos finais, além de estender e manter o tempo de utilização de polímeros ou blendas; sem contudo, afetar a constituição ou configuração das macromoléculas. Pode-se dividir os aditivos em dois grandes grupos^{26, 27}:

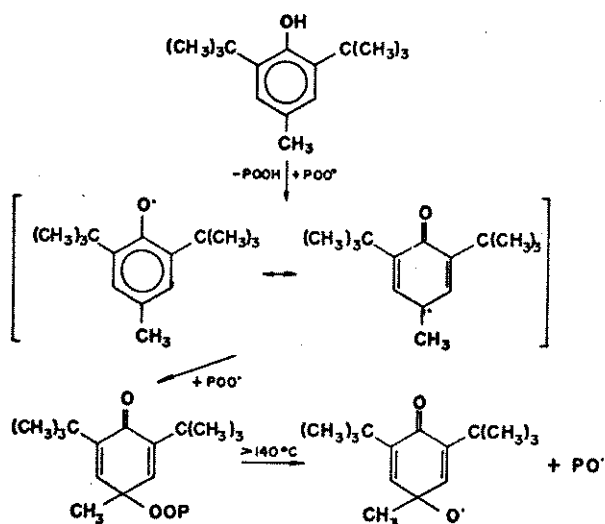
1. Aditivos que modificam propriedades mecânicas, elétricas e químicas, melhorando a processabilidade e/ou aparência dos polímeros: plastificantes, enchimentos (cargas), agentes nucleantes, agentes antiestáticos, corantes e agentes copulantes.
2. Aditivos que têm um efeito protetor ao envelhecimento e degradação de polímeros: antioxidantes, estabilizantes térmicos, absorvedores UV e inibidores de chama.

O grau de dispersão de um aditivo na matriz polimérica está relacionado com a aplicação do produto final. Plastificantes são adicionados em termoplásticos ou elastômeros para torná-los mais flexíveis e melhorar a processabilidade; neste caso, uma solução termodinamicamente estável é necessária. Por outro lado, um grau de dispersão limitado, o qual resulta em um sistema microeterogêneo (2 fases), é necessário para produzir condutores elétricos a partir de polímeros com cargas (negro de fumo condutor).

1.4.1 - Antioxidantes

Antioxidantes são compostos que reagem diretamente com os radicais peróxidos e com hidroperóxidos, mostrados na seção 1.3. Estes compostos podem inibir a formação de hidroperóxidos ou promover sua decomposição de modo que poucos radicais livres sejam formados. Alternativamente, antioxidantes podem reagir com os radicais hidroperóxidos, formando produtos estáveis, minimizando a propagação²⁸.

Os compostos mais comuns utilizados para interromper a reação em cadeia, provocada pela fotooxidação, são os fenóis e aminas impedidas estericamente. Um antioxidante largamente utilizado na tecnologia de elastômeros e termoplásticos é o di-*t*-butil-*p*-cresol (também conhecido como butilato de hidróxido tolueno -BHT-) o qual elimina dois radicais livres por molécula²⁷



Há uma grande variedade de substâncias que podem ser utilizadas como antioxidantes^{28, 29}. O uso de dois ou mais antioxidantes pode aumentar a proteção à deterioração do material através de uma ação sinérgica³⁰.

O desempenho de um antioxidante é afetado pela sua atividade intrínseca (inibir algum intermediário da degradação fotooxidativa), volatilidade, e a miscibilidade ou solubilidade do antioxidante na matriz polimérica. A dissolução de compostos de baixo peso molecular em polímeros difere daquela em líquidos de baixo peso molecular³¹. Em polímeros há irregularidades morfológicas, ou seja, presença de cristallitos, fibrilas, etc, e irregularidades topológicas, por exemplo, várias cadeias poliméricas ligadas ao acaso, as quais compõem sua região amorfa. Nesta região amorfa, o acúmulo de antioxidante é favorecido^{31,32}, pois, nestas regiões a densidade é menor que a da região cristallina e, portanto, existe um volume livre maior para a molécula de antioxidante ocupar³³.

1.5 - Propriedades térmicas e mecânicas de polímeros

1.5.1 - Características térmicas - temperaturas de transição

O comportamento térmico de polímeros, ou seja, a mudança de propriedades como uma função da temperatura é de extrema importância. Este comportamento monitora as condições de processamento e fabricação, bem como a seleção do uso adequado do produto final.

Termodinamicamente, a temperatura de fusão (T_m) é a temperatura na qual as camadas cristallinas estão em equilíbrio

com o estado fundido amorfo. Esta transição de fase, também chamada de transição termodinâmica de primeira ordem (fig.1a), é definida como uma descontinuidade na primeira derivada da energia de Gibbs³⁴; ou seja, ocorre variação brusca na entalpia (H), entropia (S) e volume (V):

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

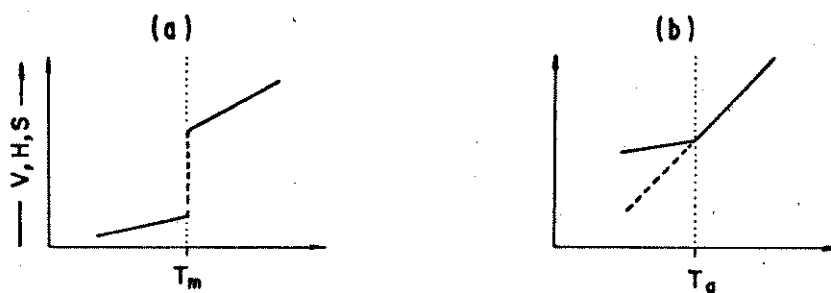


Figura 1 - Representação esquemática de transições térmicas : a) temperatura de fusão como um processo termodinâmico de primeira ordem, b) transição vítrea³⁴.

A distribuição de massa molar e o tamanho dos cristais alteram o valor da temperatura de fusão; portanto, o que se observa no caso de polímeros é uma faixa de temperatura. O valor de T_m é o do ponto de fusão do maior cristalito fundido, que é o ponto em que desaparecem os últimos traços de cristalinidade.

O movimento Browniano dos segmentos de uma cadeia polimérica ocorre em virtude das rotações ao redor de ligações simples na cadeia principal de um polímero amorfo. A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura mínima na qual as rota-

ções são livres ao redor das ligações. Abaixo desta temperatura as rotações cessam devido à barreira de energia intramolecular, existindo apenas distorções temporárias das ligações de valência primárias. A transição vítrea não é uma transição termodinâmica autêntica desde que não há equilíbrio entre ambos os lados do ponto de transição vítreo³⁴ (fig.1b). Na prática, a T_g pode ser definida como sendo a temperatura abaixo da qual um polímero é vítreo (quebradiço) e acima da qual é um elastômero.

O valor de T_g pode ser obtido por diferentes métodos³⁵. Estas medidas tem especial importância no estabelecimento da miscibilidade de polímeros³⁵. Uma blenda miscível apresentará um único valor de T_g , intermediário entre os valores de T_g dos componentes separados; a imiscibilidade é revelada em blendas que apresentam mais de uma transição vítrea. Em tais blendas, a T_g associada com cada componente é evidente.

1.5.2 - Propriedades mecânicas

1.5.2.1 - Viscoelasticidade

O entrelaçamento das cadeias poliméricas resulta em um estado de alta entropia. Quando há um deslocamento dos segmentos das cadeias, em consequência de uma tensão externa, desta posição de "equilíbrio" para uma nova conformação, a entropia do sistema diminui. Consequentemente, após relaxação da tensão, a distribuição mais provável das conformações reaparece. Este comportamento é denominado entrópico-elástico². Se a ten-

são permanece por longos períodos de tempo, o entrelaçamento das cadeias desaparece e a substância flui. Materiais com comportamento entrópico-elástico e viscoso são chamados de viscoelásticos.

Os polímeros possuem propriedades tanto de sólidos, os quais apresentam alta resistência a deformação, quanto de líquidos, os quais tem sua moléculas deslocadas irreversivelmente em relação umas as outras quando submetidos a tensão, sendo por isso, denominados de materiais viscoelásticos. O componente elástico é dominante em sólidos, e portanto quando o material é submetido a uma tensão (força por unidade de área $\cdot \sigma \cdot$), ocorrerá uma elongação do mesmo (extensão por unidade de comprimento $\cdot \epsilon \cdot$), proporcional à tensão aplicada, como previsto pela lei de Hooke:

$$\sigma = E \epsilon \quad (2)$$

O componente viscoso é dominante em líquidos, e segue a lei de Newton (eq.3) a qual prevê uma proporcionalidade entre a tensão aplicada e a velocidade da elongação ($d\epsilon/dt$):

$$\sigma = \eta d\epsilon/dt \quad (3)$$

Sendo assim, a deformação viscoelástica do material é a soma da deformação elástica e viscosa:

$$\epsilon_{total} = \epsilon_{elástica} + \epsilon_{viscosa} \quad (4)$$

A viscoelasticidade é dependente do tempo e da temperatura. Existem quatro regiões de viscoelasticidade²:

1. região vítrea Hookeana, onde os movimentos das cadeias são restritos; 2. região viscoelástica, onde a deformação do polímero

é reversível, mas dependente do tempo; 3. elasticidade semelhante a elastômeros, onde ocorre mobilidade dos segmentos; 4. região de fluido viscoso, onde deformação irreversível ocorre nas cadeias poliméricas.

1.5.2.2 - Processos de deformação

Curvas de tensão-elongação e elongação à ruptura possibilitam a classificação de materiais poliméricos, devido ao fato de apresentarem diferentes comportamentos quando submetidos a tensão. Estas diferenças estão relacionadas com propriedades intrínsecas do material, tais como cristalinidade e viscoelasticidade. Geralmente, esta medida é feita com um dinamômetro, na qual se controla a tensão à elongação e ruptura².

A figura 2 mostra exemplos de diagramas de tensão-elongação para diferentes tipos de materiais.

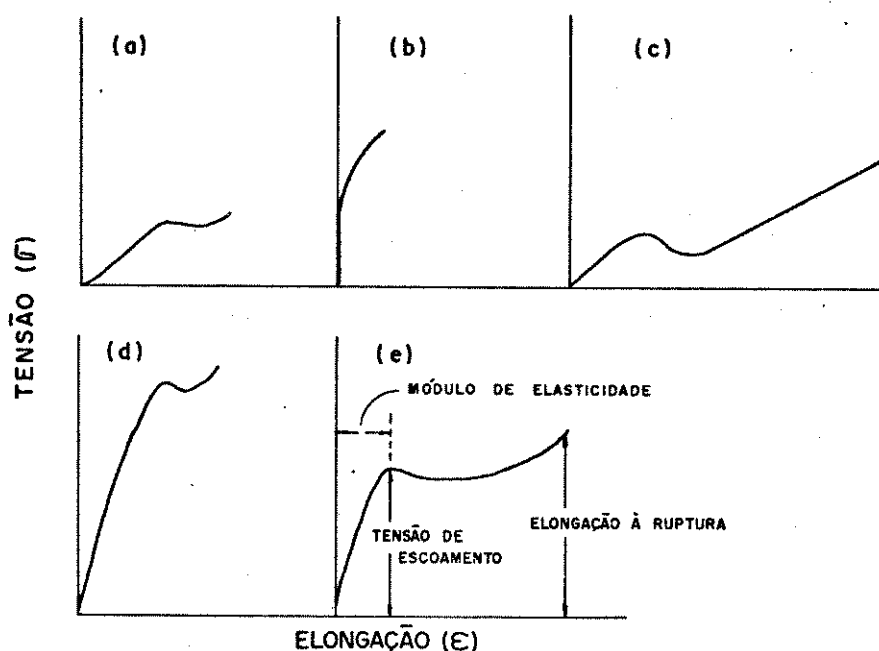


Figura 2 - Curvas de tensão (σ) em função da elongação (ϵ) para diferentes polímeros³⁶.

A curva (a) é típica de materiais moles e fracos, como o PIB que apresenta baixo módulo de elasticidade, baixo ponto de escoamento, e moderada dependência do tempo para elongação. A classe (b) incluem polímeros duros e quebradiços, como poliestireno o qual apresenta alto módulo de elasticidade, ponto de escoamento indefinido, e pouca elongação antes da ruptura. Entretanto, polímeros da classe (c) são moles e tenazes, como PVC plastificado, tendo baixo módulo de elasticidade, boa elongação, e ponto de escoamento bem definido. PVC rígido é classificado como duro e rígido (d). Estes polímeros tem alto módulo de elasticidade e alta tensão de escoamento. A curva para duros e tenazes (e), tal como ABS copolímero, mostra elongação moderada anterior ao ponto de escoamento seguida de uma elongação não reversível³⁶.

1.6 - Cristalinidade de polímeros

Materiais poliméricos diferem dos compostos por moléculas pequenas na extensão e perfeição da cristalização, devido ao tamanho, complexidade e irregularidade das moléculas poliméricas³⁷. Os polímeros podem apresentar-se em total desordenamento, vários graus e tipos de ordenamento mono e bidimensional, e até, em alto grau de ordenamento tridimensional. Dependendo da quantidade de material polimérico contidos na região amorfa ou cristalina, este polímero será denominado amorfo ou cristalino. Polímeros cristalinos contém, em geral, de 20 a 50% de conteúdo

amorfo. Quanto maior a cristalinidade, maior a dureza, densidade, rigidez, e resistência à solventes, enquanto que domínios amorfos atribuem maleabilidade, flexibilidade, e fácil processabilidade em temperaturas abaixo de T_m . Filmes poliméricos são opacos quando contém grande conteúdo cristalino, devido à interferência entre a luz e os cristalitos, e transparentes quando apresentam alto conteúdo amorfo.

1.7 - Forças Intermoleculares

A coesão das moléculas de uma determinada substância é função das forças atrativas entre as mesmas. As forças intermoleculares de interesse no estudo da energia coesiva dos líquidos e macromoléculas são:

A. Interações dipolo instantâneo-dipolo induzido³⁹

Este tipo de interação é chamada de forças de dispersão de London, ou simplesmente, forças de dispersão. A origem das forças de dispersão é a dissemetria instantânea dos elétrons de uma molécula, polarizando a nuvem eletrônica em moléculas vizinhas, e induzindo dipolos momentâneos de polaridade oposta, resultando em atração intermolecular. Embora as moléculas continuem a mudar a direção do dipolo, uma molécula tende a seguir a outra, e o efeito atrativo médio não é zero. As forças de dispersão aumentam rapidamente com o peso molecular, ou mais exatamente, com o volume molecular.

B. Interações dipolo-dipolo³⁸

Interação dipolo-dipolo, também conhecida por forças de Keeson, ocorrem entre dois dipolos permanentes quando estão separados por distâncias superiores às suas próprias dimensões geométricas. Dizemos então, que temos uma força de coesão intermolecular por interação dipolo-dipolo.

C. Pontes de hidrogênio³⁸

A interação por pontes de hidrogênio pode ser considerada uma manifestação extrema da interação dipolo-dipolo. Por definição, pontes de hidrogênio é uma segunda ligação formada com outro átomo por um átomo de hidrogênio covalentemente ligado:



onde A e B são átomos mais eletronegativos que o H, e R é um grupo contendo um átomo eletronegativo.

Os grupos funcionais polares capazes de interagir por pontes de hidrogênio são:

- i) aceptores de prótons (ésteres, cetonas, éteres, aldeídos).
- ii) doadores de prótons (moléculas parcialmente halogenadas).
- iii) aceptores e doadores de prótons (amidas, aminas, álcoois, ácidos carboxílicos).

1.8 - Parâmetros de solubilidade

O conceito de parâmetro de solubilidade foi introduzido por Hildebrand³⁹ para a caracterizar a força de interação entre as moléculas de um líquido e permite prever a miscibilidade de dois líquidos. Posteriormente, Scatchard incorporou o conceito de densidade de energia coesiva (DEC)⁴⁰. Este conceito levou à definição do parâmetro de solubilidade (δ) como a raiz quadrada da razão entre a energia de vaporização e o volume molar do líquido:

$$\delta = (\Delta E_v/V)^{1/2} \quad (5)$$

O quadrado de δ é denominado densidade de energia coesiva. O parâmetro de solubilidade é proporcional às forças de dispersão entre as moléculas que compõem o líquido.

Duas substâncias são solúveis quando a solução tem menor energia livre (ΔG) que os componentes puros:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (6)$$

A entropia de mistura, ΔS , é geralmente positiva, mas para prever a solubilidade de duas substâncias é necessário analisar o termo entálpico, ΔH . Quando o termo é negativo, ou positivo e menor que $T\Delta S$, a mistura ocorrerá. A entalpia de mistura de soluções binárias (líquido 1 + líquido 2) pode ser rigorosamente calculada a partir dos parâmetros de solubilidade, no caso de dois líquidos apolares, pela equação:

$$\Delta H = (\delta_1 - \delta_2)^2 V \phi_1 \phi_2 \quad (7)$$

De acordo com a teoria das soluções regulares, a melhor solubilidade mútua é obtida quando os parâmetros de solubilidade são iguais ($\Delta H = 0$) pois, para estas soluções ΔH é sempre positivo⁴¹.

Para sistemas que apresentam além das interações dispersivas, interações polares, van Arkel⁴² sugeriu um modelo bidimensional para a descrição do parâmetro de solubilidade. Considerando que a energia coesiva pode ser dividida em parcelas: a polar (E_a) e a apolar (E_d):

$$E \approx E_a + E_d \quad (8)$$

Dividindo ambos os lados da eq.8 pelo volume molar do solvente, obtemos:

$$E/V = E_a/V + E_d/V \quad ; \quad \delta^2 = \delta_a^2 + \delta_d^2 \quad (9)$$

Hansen⁴³ definiu a energia total de interação como a soma das interações dispersiva (E_d), dipolar (E_p) e de pontes de hidrogênio (E_h), através da equação:

$$\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2 \quad (10)$$

Com estas considerações, a teoria de soluções regulares pode ser estendida para abranger sistemas bem mais complexos do que aqueles constituídos apenas por dois líquidos.

Valores das diferentes contribuições interativas (dispersivas, dipolares e de pontes de hidrogênio) ao parâmetro de solubilidade total de alguns polímeros e solventes encontram-se tabulados em Handbooks⁴⁴. A partir de diagramas de solubilidade de um polímero em diferentes líquidos com parâmetro de solubilidade conhecidos, é possível seleccionar bons solventes para um dado polímero. Em sistemas onde ocorrem interações ácido-base a teoria de Hansen é falha⁴⁵.

1.8.1 - Métodos de determinação de parâmetros de solubilidade em polímeros

O parâmetro de solubilidade de uma substância pode ser obtido por diferentes métodos. Para um líquido que apresenta forças intermoleculares de van der Waals (dispersivas e dipolares) e cujo o vapor se comporta como gás ideal, o parâmetro de solubilidade pode ser obtido por medidas de calorimetria, através da relação:

$$\delta^2 = \frac{\Delta E_v}{V} = \frac{\Delta H_v}{V} - \frac{RT}{V} \quad (11)$$

Este método não pode ser aplicado para a determinação da densidade de energia coesiva de polímeros, visto que estes decompõem antes de passar para o estado de vapor. Os métodos mais usados para estas determinações são o grau de intumescimento e a viscosidade intrínseca⁴⁴.

Olabisi e Simha⁴⁵ desenvolveram uma relação entre a pressão interna (P_i) e δ ,

$$\delta^2 = P_i = (\partial E / \partial V)_T = T\alpha/\beta \quad (12)$$

onde α é o coeficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) e β é a compressibilidade (cm^3/cal). Tanto o parâmetro de solubilidade como seu coeficiente de temperatura dependem fortemente do coeficiente de expansão térmica, α , tornando-o uma propriedade importante na determinação do comportamento de fase em sistemas com δ similar. Para alguns polímeros estes valores encontram-se tabelados em Handbooks⁴⁷.

Os parâmetros de solubilidade podem também ser calculados através de cromatografia gasosa inversa, opalescência crítica, tensão superficial, temperatura de transição vítrea (T_g) índice de refração, entre outros⁴⁸.

Além dos métodos experimentais, o parâmetro de solubilidade de polímeros pode ser obtido através de cálculos teóricos, desde que se suponha que as energias de atração intermolecular, ou energias coesivas de átomos ou grupos de átomos constituintes da molécula são aditivas. O cálculo aproximado pode ser feito pela eq.13⁴⁹. A boa concordância entre o valor de δ de líquidos calculado a partir da somatória de incrementos da energia coesiva e os valores obtidos experimentalmente, confirmam a aditividade da energia de interação intermolecular⁴⁹.

$$\delta = \rho \sum F_i / M \quad (13)$$

onde ρ é a densidade, F_i é a constante de atração molar dos grupos e M é a massa molar.

1.8.2 - Usos e aplicações

O mecanismo de solubilização e a possibilidade de prever a solubilidade das substâncias sempre ocuparam posição de destaque nos estudos físico-químicos. Há muito tempo que trazemos a idéia de que semelhante dissolve semelhante. Contudo, o que é entendido como semelhante não é claro. Substâncias com polaridade similar, medida por momento de dipolo, podem não ser semelhantes. O momento de dipolo indica a polaridade de uma certa ligação, e não a polaridade da molécula, não podendo, portanto,

Quando a energia de interação intermolecular (forças dispersivas, interação dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio) de um material é similar à de um dado solvente, este irá dissolver, intumescer ou adsorver sobre o material. O parâmetro de solubilidade (δ) reflete as interações intermoleculares e determina, em muitos casos, qual processo ocorrerá.

O conceito de parâmetro de solubilidade pode ser usado para interpretar relações envolvidas na miscibilidade de líquidos, solubilidade de polímeros, compatibilidade de polímeros, adsorção sobre superfícies sólidas, fenômeno de dispersão, solubilidade de materiais orgânicos e inorgânicos em líquidos orgânicos, entre outros.

O parâmetro de solubilidade tem sido utilizado para o estudo de muitos sistemas em indústrias de revestimento, na influência da escolha do solvente para uma boa dispersão de pigmentos, etc.; e em indústrias de borracha onde o intumescimento por solventes de borrachas curadas seja fator determinante para sua aplicação. Estes parâmetros de solubilidade somente, não são indicação suficiente de compatibilidade ou incompatibilidade de substâncias. Porém, parâmetros de solubilidade combinados com outros dados e medidas físicas permitem uma solução simples e direta de muitos problemas industriais.

A grande vantagem do uso do parâmetro de solubilidade é sua capacidade de caracterizar sistemas, usando somente propriedades dos componentes puros; nenhum parâmetro do sistema combinado é necessário.

1.9 - Termodinâmica de polímeros em solução

1.9.1 - Princípios básicos

Uma solução é ideal quando as forças de interação entre todas as moléculas são idênticas. Se existem dois componentes A e B, as forças intermoleculares entre A e A, B e B, e A e B são todas iguais. Para uma solução ideal, $\Delta H = 0$.

$$\Delta G = -T\Delta S = -RT\sum x_i \ln x_i \quad (14)$$

onde x_i é a fração molar.

Uma das maneiras de se discutir as propriedades de soluções não-ideais é em termos dos seus desvios em relação a idealidade, desvios associados a interações específicas (dipolares, pontes de hidrogênio ou interações ácido e base de Lewis). Estes desvios podem ser medidos a partir das funções termodinâmicas de excesso:

$$\Delta^E G = \Delta G - \Delta^I G = \Delta G - RT\sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta^E S = \Delta S - \Delta^I S = \Delta S + R\sum x_i \ln x_i$$

$$\Delta^E H = \Delta H$$

$$\Delta^E V = \Delta V$$

onde o índice E e I supracitado representa excesso e ideal, respectivamente.

Em termos destas funções, outros três tipos de soluções podem ser classificadas de acordo com os desvios da idealidade em:

i) atérmica - a entalpia de mistura é igual a zero e a entropia é diferente da ideal: $\Delta^E H = 0$; $\Delta^E S \neq 0$.

ii) regular - a entalpia de mistura tem um valor finito, mas a entropia de mistura é igual a ideal: $\Delta^E H \neq 0$; $\Delta^E S = 0$.

iii) real - a entalpia e entropia de mistura são diferentes da ideal: $\Delta^E H \neq 0$; $\Delta^E S \neq 0$.

O conceito de solução regular, introduzido por Hildebrand⁵¹, tem-se mostrado útil na formulação da teoria de soluções de macromoléculas.

1.9.2 - Soluções de macromoléculas - teoria de Flory-Huggins

O primeiro tratamento para se calcular a entropia de mistura de moléculas de cadeia longa foi feita simultânea e independentemente por Flory⁵² e Huggins⁵³, usando o modelo de rede (lattice) para mistura de líquido.

Estes autores consideram que uma molécula de polímero em solução comporta-se como uma cadeia com um grande número de segmentos, cujos os tamanhos são iguais à dimensão das moléculas do solvente; cada segmento ocupa um "sítio" na "rede" e segmentos adjacentes devem ocupar "sítios" adjacentes.

Considerando que há n_1 moles do solvente, n_2 moles do polímero e m segmentos na molécula do polímero, podemos descrever a fração de volume (Φ) do solvente e do polímero como⁵⁴:

$$\Phi_1 = n_1 / (n_1 + n_2 m) \quad \text{e} \quad \Phi_2 = n_2 m / (n_1 + n_2 m) \quad (15)$$

Flory e Huggins mostraram que se um polímero e um solvente são misturados sem nenhum efeito energético, isto é, a entalpia de mistura é igual a zero, a mudança na energia livre de Gibbs é atribuída a entropia de mistura combinatorial:

$$\Delta G_{12} = -T\Delta S_{12} = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (16)$$

onde a fração de volume substitui a fração molar (x) no termo logaritmo da entropia de mistura de moléculas pequenas com tamanhos iguais.

Considerando-se que a entropia do sistema não difere da combinatorial e que é independente da concentração, propõe-se:

$$\Delta H = \phi_1 \phi_2 (X_1 + X_{2m}) \chi RT \quad (17)$$

onde a entalpia de mistura é a diferença entre as entalpias da solução e as dos componentes puros. Assim, para uma solução regular binária, contendo um polímero:

$$\Delta G/RT = X_1 \ln \phi_1 + X_2 \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 (X_1 + X_{2m}) \chi \quad (18)$$

χ é chamado parâmetro de interação de Flory. Este parâmetro de interação adimensional reflete o valor das forças intermoleculares entre as moléculas em um sistema particular polímero-solvente. Para soluções atômicas, χ deveria ser zero. Contudo, evidências experimentais tem mostrado que χ é dependente da concentração, temperatura, peso molecular; e ainda que este parâmetro tem contribuições entálpicas e entrópicas^{55a}:

$$\chi = \chi_S + \chi_H \quad (19)$$

onde χ_S é a contribuição da entropia de excesso e χ_H é da entalpia de excesso. Flory mostrou que um polímero é completamente miscível em um solvente quando $\chi < 1/2$; quando $\chi = 1/2$, o $\Delta^E G$ é igual a zero. A temperatura na qual esta condição se estabelece é chamada temperatura teta (θ) de Flory, definida pela razão entre o termo entálpico e entrópico:

$$\theta = KT/\psi \quad (20)$$

Nesta condição, a solução de polímero apresenta um comportamento pseudo-ideal, pois os efeitos energéticos ($\Delta^E H$) e entrópicos ($\Delta^E S$) se compensam.

Temperaturas teta de Flory são associadas com as temperaturas críticas de dissolução (T_c) apresentadas por todas as soluções de polímeros. A temperatura crítica para separação de fases é:

$$T_c = \theta / (1 + CM^{-1/2}) \quad (21)$$

onde M é a massa molar do polímero e C é uma constante relacionada com ψ para o sistema polímero-solvente. Quando M se aproxima de infinito, T_c aproxima-se de θ , ou seja, θ é a temperatura mais baixa (mais alta^{55b}) na qual um polímero de tamanho infinito pode ser completamente miscível com o líquido. Abaixo (acima) da temperatura θ , a cadeia polimérica se contrai, pois as interações polímero-polímero são maiores que as polímero-solvente. Em temperatura acima (abaixo) de θ há uma expansão das cadeias poliméricas, pois a interação polímero-solvente é predominante.

A teoria de Flory-Huggins é baseada em uma série de suposições questionáveis: consideram-se iguais os tamanhos dos

segmentos do polímero e das moléculas do solvente, distribuição uniforme dos segmentos do polímero na rede, distribuição aleatória das moléculas e uso das frações de volume ao invés da fração de área de superfície. Com toda sua simplicidade, a teoria de Flory-Huggins pode ser usada para predizer o comportamento de equilíbrio entre fases líquidas contendo um polímero, bem como o ponto de névoa, o qual está exatamente abaixo (acima) da temperatura crítica de solução onde as duas fases coalescem. O parâmetro de interação de Flory pode ser usado para classificar solventes para polímeros do ponto de vista termodinâmico em três tipos: bom, pobre e teto.

Um desenvolvimento termodinâmico similar pode ser feito para sistemas polímero-polímero⁵⁴.

1.10 - Distribuição de massa molar

1.10.1 - Definição de massa molar média

O conceito de massa molecular, definido como a massa de uma molécula da substância referida à 1/12 parte da massa de um átomo do isótopo de ^{12}C , não é um parâmetro adequado para sistemas poliméricos, devido ao alto grau de heterogeneidade molecular. Para tais sistemas, convém o uso do conceito massa molar, que é definida como a massa de um mol da substância.

Devido a natureza aleatória do processo de síntese de polímeros, o produto obtido é uma mistura de moléculas de

diferentes tamanhos, compreendendo uma distribuição de massas molares que dão origem a massas molares médias diferentes, por serem definidas de diferentes modos.

A distribuição de massa molar é influenciada pelo mecanismo de polimerização. Tipicamente, duas distribuições podem ser descritas a partir de processos de polimerizações distintos⁵⁷: a distribuição de Poisson e a distribuição mais provável. Estas distribuições foram recentemente descritas por Rodriguez⁵⁸. Neste trabalho, são apresentadas simulações de ambas as distribuições, simplificando assim, a visualização e o entendimento da distribuição de massas molares.

A curva de distribuição de massas molares indica as proporções de todas as espécies presentes na amostra, fornecendo uma caracterização quase completa do sistema heterogêneo. Porém a maioria das técnicas experimentais de medida de massa molar disponíveis, fornecem valores de massas molares médias diferentes.

Uma média pode ser definida em termos de um fator massa, p , e da propriedade sobre a qual está sendo calculada a média, Q , pela expressão⁵⁹:

$$Q_p = \frac{\sum p_i Q_i}{\sum p_i} \quad (23)$$

Para calcular a massa molar média numérica (M_n) de um polímero contendo N moléculas temos o fator peso N_i que é o número de moléculas com grau de polimerização i , e M_i que é a massa molar da molécula em questão,

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (24)$$

Esta média pode ser obtida por métodos que determinem o número de moléculas presentes em uma dada massa de polímero, por exemplo, osmometria de pressão de vapor⁶⁰.

O peso total de moléculas com massas individuais M_i é denominado W_i . O número e o peso das moléculas poliméricas de grau de polimerização i são relacionados por:

$$W_i = N_i M_i / N_A \quad (25)$$

onde N_A é a constante de Avogrado. Sendo assim, a massa molar média em peso (M_w) é definida por:

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (26)$$

a qual pode ser obtida por técnicas de espalhamento de luz⁶¹, por exemplo.

Através dos parâmetros de distribuição de número e peso, podemos definir uma série de massas molares médias, pela equação:

$$M = \frac{\sum N_i M_i^{n+1}}{\sum N_i M_i^n} \quad (27)$$

Quando $n=3$ e $n=4$, a eq.27 fornece M_z e M_{z+1} , respectivamente. Estas médias adquirem maior significado físico quando se deseja analisar tamanhos de sólidos e pigmentos⁶². A M_z pode ser determinada através de experimentos de sedimentação⁶³.

Na prática, para sistemas poliméricos, medidas diretas fornecem M_n , M_w e M_v . Esta última é dita massa molar mé-

dia viscosimétrica (M_v), e é obtida através de medidas de viscosidade de soluções diluídas, para qual o expoente na eq.27 é uma função de solvente e temperatura (seção 1.10.3).

1.10.2 - Polidispersidade

Muitos polímeros naturais são monodispersos; porém, os polímeros sintéticos são geralmente polidispersos, ou seja, consistem de uma mistura de moléculas com a mesma composição química mas com várias massas molares.

A largura e assimetria de uma curva de distribuição de massas molares (fig.3) podem ser representadas pelos parâmetros definidos como massas molares médias. A relação entre as médias é $M_z > M_w > M_n$, com a igualdade ocorrendo somente se todas as espécies na amostra tiverem a mesma massa molar (sistema monodisperso). Consequentemente, a razão M_w/M_n é uma medida do grau de polidispersidade da amostra. Estas massas molares médias são influenciadas por finais opostos de uma população sendo uma medida estatística da largura da distribuição¹².

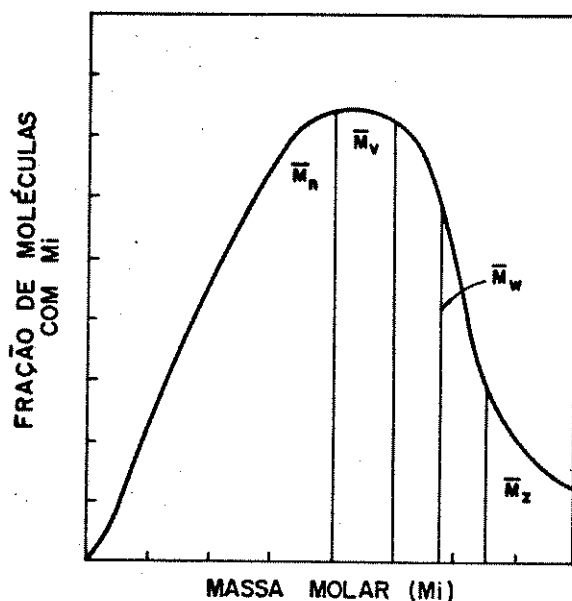


Figura 3 - Curva genérica de distribuição de massa molar⁶⁴

1.10.3 - Teoria de Mark-Houwink

Medidas de viscosidade de soluções diluídas fornecem um parâmetro interessante em sistemas contendo um polímero em um dado solvente: a viscosidade intrínseca $[\eta]$. Staundinger propôs uma relação, sobre embasamento empírico, entre a viscosidade intrínseca e a massa molar média de um polímero. A forma mais geral para essa relação é expressa pela equação de Mark-Houwink⁶⁴:

$$[\eta] = KM_v^a \quad (28)$$

onde a constante de proporcionalidade K é característica do polímero e do solvente e o exponencial a é uma função da forma do polímero (enovelamento) na solução.

Quando o expoente na equação de Mark-Houwink é igual a 1, a massa molar média obtida por medidas de viscosidade (M_v) é igual a M_w . Contudo, o valor para comportamento pseudo ideal é 0,5 (solvente θ); geralmente os valores de a encontram-se entre 0,5 e 0,8 em soluções de polímeros. Sendo assim, o valor de M_w é geralmente maior que M_v ⁴⁴.

Medidas viscosimétricas não fornecem valores absolutos de M como é o caso de outras técnicas, consequentemente, os parâmetros K e a da equação de Mark-Houwink são geralmente obtidos a partir de medidas de viscosidade de frações de polímeros com estreita faixa de distribuição de massas molares, previamente medidas por outros métodos. A M_v é mais próxima do valor de M_w que de M_n , e por esta razão, prefere-se fazer a calibração das massas molares das frações através da técnica de espalhamento de luz do que por osmometria.

1.11 - Métodos utilizados na determinação de massa molar

Existe uma grande variedade de métodos utilizados para determinação de massa molar de polímeros sintéticos. Neste trabalho foram utilizados viscosimetria, cromatografia de permeação em gel e osmometria de pressão de vapor. Os princípios destes métodos são apresentados a seguir:

1.11.1 - Viscosimetria

Viscosimetria é um método largamente utilizado para a obtenção da massa molar média de polímeros, devido à rapidez e facilidade de obtenção dos dados experimentais. O método baseia-se no aumento da viscosidade de um líquido pela adição de pequenas quantidades do polímero⁴⁵.

Determina-se a viscosidade de soluções de diferentes concentrações, η , e do solvente puro, η_0 . A razão entre elas é denominado viscosidade relativa, η_r :

$$\eta_r = \eta/\eta_0 \quad (29)$$

Este valor menos 1 é chamado de viscosidade específica, η_{sp} . A viscosidade específica dividida pela concentração (C) é denominada viscosidade reduzida, η_{red} :

$$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0)/\eta_0 \quad \text{e} \quad \eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (30)$$

Devido à não idealidade das soluções, η_{sp}/C é dependente da concentração. Para se obter o valor corrigido de viscosidade intrínseca reduzida, constrói-se um gráfico de η_{sp}/C em função da concentração resultando em uma linha reta que permite extrapolação à concentração zero, obtendo-se assim, a viscosidade intrínseca, $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C \quad (31)$$

O mesmo resultado deve ser obtido se extrapolamos o gráfico de viscosidade inerente, $\ln \eta_r/C$ em função de C.

A viscosidade intrínseca é relacionada com o massa molar da amostra pela equação de Mark-Houwink (eq.28).

A precisão, baixo custo e simplicidade do método viscosimétrico faz com que seja largamente empregado para caracterizar altos polímeros lineares⁶⁶, proteínas e ácidos nucleicos⁶⁷.

1.11.2 - Cromatografia de permeação em gel

A maior aplicação de cromatografia em análises de polímeros é no estudo de distribuição de massa molar por cromatografia de permeação em gel (GPC), também denominada de filtração em gel.

O método baseia-se na eluição de uma solução polimérica (fase móvel) através de uma coluna cromatográfica empacotada com partículas porosas de um material formador de gel (fase estacionária). A difusão das moléculas pela estrutura porosa é governada pelo tamanho dos poros e das moléculas. O tempo de retenção das diferentes espécies varia inversamente com o tamanho molecular. Moléculas pequenas permeiam preferencialmente as partículas do gel, enquanto que moléculas maiores ficam excluídas dos poros e são eluídas primeiro⁶⁸.

O material formador de gel deve ter as seguintes características: a) ter forte afinidade pelo solvente, b) baixa afinidade pelo polímero, e c) o gel deve ser suficientemente rígido para suportar o empacotamento na coluna e o fluxo do solvente⁶⁸. Exemplos de materiais que satisfazem as condições acima são: agarose (Sephарose), dextranas reticuladas (Sephadex), poliácridamida (Bio-gel), vidro poroso (Bio-glass) e géis de poliestireno (Styragel).

O aparelho de GPC pode ser acoplado a um computador contendo dados referentes à calibração com um padrão. Ao terminar o experimento obtém-se as massas molares médias e sua distribuição⁶⁹. A técnica de GPC é utilizada também para determinação de ramificações de polímeros⁷⁰⁻⁷¹, plastificantes presentes nas amostras de polímeros e estereoespecificidade de copolímeros⁷².

Uma das limitações do método é o fato da separação ser feita com base no tamanho molecular, embora os resultados sejam interpretados em termos de massa molar. Para homopolímeros lineares, a dificuldade de se fazer uma calibração absoluta é contornada por uma calibração em termos de volume hidrodinâmico. Para polímeros ramificados, usa-se a técnica de calibração universal. A interpretação dos resultados, neste caso, deve ser feita, primeiramente, em termos de tamanhos moleculares, podendo ou não estar relacionada com a distribuição de massa molecular.

1.11.3 - Osmometria de pressão de vapor

A massa molar média numérica de compostos poliméricos, de baixa massa molar, pode ser obtida através de métodos baseados nas propriedades coligativas, abaixamento de pressão de vapor, elevação de ponto de ebulição (ebulíometria), diminuição do ponto de congelamento (crioscopia) e pressão osmótica (osmometria de membrana).

A osmometria de pressão de vapor é uma medida indireta do abaixamento da pressão de vapor, sendo um método útil para determinação de amostras de baixo peso molecular.

Nesta técnica, gotas do solvente e da solução contendo a amostra, são colocadas em um compartimento termicamente isolado, próximas a dois termistores equiparados. A atmosfera está saturada de vapor do solvente. O potencial químico do solvente nas duas gotas não é igual. A pressão de vapor do solvente na solução é abaixada pela presença do soluto, e portanto, a velocidade de evaporação das moléculas do solvente a partir da solução é menor que a partir do solvente puro; causando uma diferença de temperatura na evaporação.

A diferença de temperatura é prevista pela termodinâmica, através da combinação da lei de Raoult e a equação de Clapeyron. A equação simplificada é:

$$\frac{\Delta T}{C_2} = \frac{RT^2}{L_1 \rho_s} \frac{1}{M_n} = K_e \frac{1}{M_n} \quad (\text{para } C_2 \rightarrow 0) \quad (32)$$

onde L_1 é o calor latente de vaporização do solvente, ρ_s é a densidade do solvente, K_e é determinado por calibração com substância de peso molecular conhecido, e M_n é a massa molar média da amostra.

Este método é aplicável a qualquer polímero solúvel cuja a massa molar não exceda o limite de sensibilidade do aparelho (em torno de 20 kg mol^{-1}). Todas as moléculas que não são voláteis contribuem para o valor de M_n . O método é, portanto, sensível a impurezas de baixo peso molecular⁷³.

1.12 - Fundamentos dos métodos instrumentais usados

1.12.1 - Análise Térmica

As técnicas termoanalíticas empregadas neste trabalho são:

A. Análise termogravimétrica⁷⁴

Análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica analítica para determinação da mudança de peso de uma amostra como uma função da temperatura. A mudança de peso da amostra pode ser registrada com a amostra mantida a temperatura alta constante, ou mais comumente, variando a temperatura (aumentando a uma velocidade constante).

B. Calorimetria diferencial de varredura⁷⁴

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica que permite o acompanhamento de transições de fases ou reações químicas através da observação do calor absorvido ou liberado. A técnica mede a energia diferencial requerida para manter a temperatura da amostra igual à temperatura do material referência. Assim sendo, quando ocorre uma transição de fase endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada por um aumento de energia a ela fornecida; mantendo a diferença de temperatura nula entre a amostra e a referência. Como esta energia fornecida é igual à energia absorvida na transição de fase, a medida calorimétrica da energia de transição é obtida através da determinação do fluxo de calor, via um sensor externo acoplado.

Esta medida é comparada com um material referência de calor específico conhecido.

Esta técnica é utilizada para medidas de temperatura de transição, calor específico ou calor de reação para todos os materiais não voláteis, ou materiais que não envolvem quantidades significativas de produtos voláteis na reação. A faixa de temperaturas de trabalho é de -100 a 600°C, mas medidas abaixo da temperatura ambiente requerem acessórios para resfriamento.

1.12.2 - Espectrofotometria no infravermelho

A espectrofotometria no infravermelho (IV), em conjunto com outras técnicas espectrais, é amplamente utilizada na determinação de estruturas moleculares. Informações diretas sobre a presença de grupos funcionais são imediatamente obtidas pela análise do espectro IV, e comparações de espectros IV de substâncias desconhecidas com o de compostos conhecidos, fornecem subsídios empíricos para identificação de substâncias.

As estruturas moleculares apresentam dois tipos de vibrações: estiramento e deformação⁷⁵. Para que uma molécula absorva radiação eletromagnética na região do IV, é necessário que haja uma alteração no seu momento de dipolo. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética. Moléculas simétricas, as quais mantêm o centro de simetria durante a vibração,

não produzem alteração do seu momento de dipolo, e são inativas no IV⁷⁵.

A absorção de radiação infravermelha pelas moléculas provoca transições entre os diversos níveis vibracionais, aos quais se encontra associado um conjunto de níveis rotacionais. Os espectros no IV aparecem com uma série de bandas ao invés de linhas muito próximas correspondentes aos níveis rotacionais separados. Nos líquidos, devido às fortes interações intermoleculares, ocorre o alargamento das linhas rotacionais de forma a se fundirem numa única banda larga de vibração-rotação. Nos sólidos, geralmente, as moléculas não apresentam rotação e o que se observa no espectro IV são apenas as transições correspondentes aos níveis vibracionais, podendo resultar em bandas estreitas ou largas, dependendo das interações e diversidades dos ambientes nos quais os osciladores estão envolvidos.

Em polímeros, a espectrofotometria no IV é utilizada para identificação, acompanhamento de experimentos (degradação, modificação de superfícies, etc.), determinação do conteúdo amorfo, e determinação quantitativa de grupos terminais na cadeia polimérica. Nos últimos anos, com a introdução no mercado de espectrofotômetro IV com transformada de Fourier (FTIR), a análise de materiais poliméricos opticamente densos e manipulações espectrais tornaram-se possíveis⁷⁶.

1.12.3 - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13 (RMN de ^{13}C)

Os prótons e neutrons, contidos nos núcleos dos átomos, tem seus próprios spins. O momento angular destes spins é descrito em termos de número de spins (I). Em alguns núcleos, com $I=1/2$, o movimento da carga nuclear, distribuída esférica e uniformemente sobre o eixo nuclear, gera um dipolo magnético⁷⁷.

Na ausência de um campo magnético externo, todas as orientações de um spin nuclear são equivalentes. Contudo, na presença de um campo magnético (B_0), o núcleo deverá orientar-se devido ao seu próprio campo magnético gerado pelo spin. Existem duas orientações possíveis (de acordo com a fórmula $2I+1$), alinhado e contrário ao campo magnético:

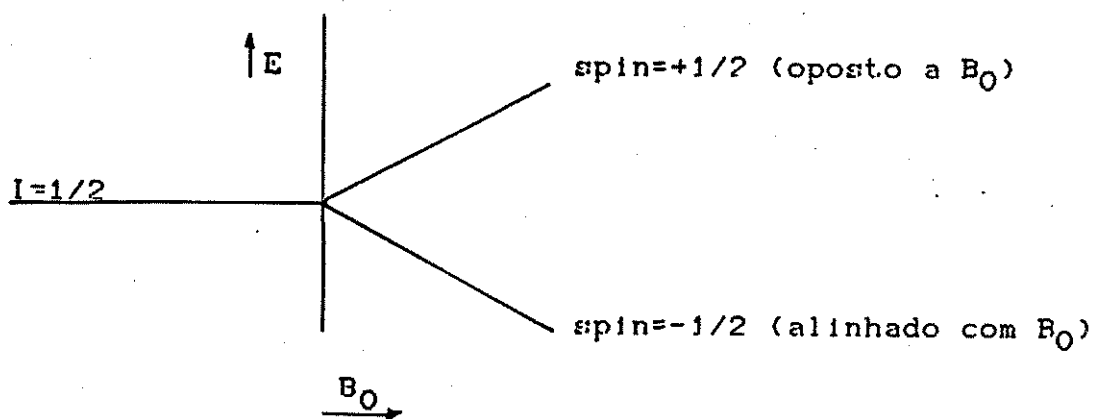


Figura 4 - Dois níveis de energia para um núcleo com spin igual a $1/2$ em um campo magnético, B_0 .

A diferença de energia entre os dois estados de spin populados é zero em campo zero, e aumenta linearmente com o campo. O fenômeno de RMN ocorre quando os spins dos núcleos pre-

sentos no estado de energia mais baixo entram em ressonância, com a frequência de um segundo campo aplicado (B_1), e passam para o nível de maior energia ($-1/2 \rightarrow +1/2$). A frequência do campo B_1 corresponde a diferença de energia entre os dois estados, $\Delta E = h\nu_0$.

O núcleo de ^{12}C não é magneticamente ativo ($I=0$), mas o núcleo de ^{13}C tem $I=1/2$. A abundância natural de ^{13}C é 1,1% relativo ao ^{12}C , e portanto, as amostras para obtenção dos espectros devem ser relativamente concentradas. Através dos deslocamentos químicos e das multiplicidades dos sinais, decorrentes dos acoplamentos entre ^{13}C e ^1H , apresentadas nos espectros RMN de ^{13}C , pode-se obter informações sobre os tipos de carbonos (primários, secundários, etc) presentes em uma dada amostra.

A técnica tem sido utilizada, recentemente, para determinação de massa molar de polímeros⁷⁸⁻⁸⁴.

1.12.4 - Difração de raios-X

Quando um feixe de raios-X incide sobre um material cristalino, contendo cristais com arranjos tridimensionais de átomos, ocorre uma combinação de efeitos de espalhamento e interferência, a qual é denominada difração de raios-X. A distância entre os planos adjacentes de átomos nos cristais deve ser da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda (λ) dos raios-X ($0,7$ a $2,0 \text{ \AA}$), para que ocorra a difração. A direção dos raios-X difratados é dada pela equação de Bragg³⁷:

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (37)$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de Bragg (fig.5), n é um número inteiro.

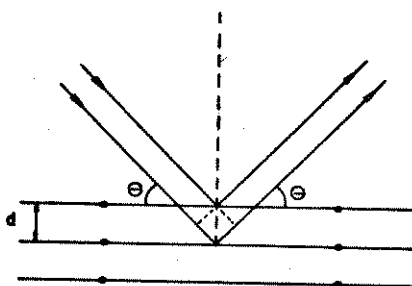


Figura 5 - A reflexão de raios-X por um conjunto de planos atômicos³⁷.

A probabilidade de duas substâncias diferentes formarem cristais com distâncias interplanares idênticas, é mínima. Portanto, a difração de raios-X resultante de cada amostra é característica, fazendo com que esta técnica seja de grande utilidade para determinação de estrutura.

Com polímeros, a intensidade das reflexões cristalinas, em um difratograma de raios-X, é diretamente proporcional a fração de massa das regiões cristalinas; o mesmo ocorrendo quanto às regiões amorfas. As áreas sob estas curvas são proporcionais, portanto, ao espalhamento de raios-X pelas regiões contendo os cristalitos e amorfas. O método é muito utilizado para calcular o grau de cristalinidade do polietileno (fig.6) e de outros polímeros³⁷.

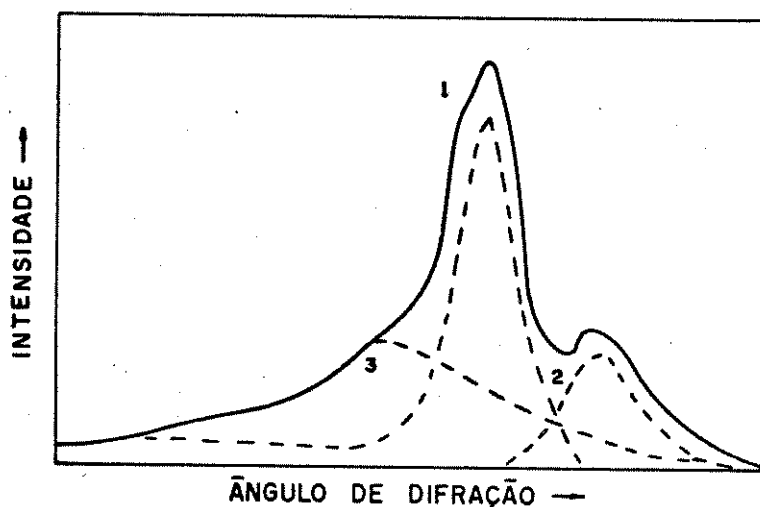


Figura 6 - Difratoograma de raios-X de polietileno: 1) curva resultante, 2) curva de dispersão para cristalitos, 3) curva de dispersão para regiões amorfas³⁷.

1.13 - Objetivos

Polímeros comerciais carecem de caracterização, o que limita seu campo de aplicação e pode, até, levar ao uso inadequado. Filmes poliméricos comerciais são exemplos típicos de materiais fabricados para atender uma necessidade específica do mercado, cujas aplicações a médio prazo são estendidas a outros campos em função do número reduzido de tipos comercializados.

Este trabalho descreve a caracterização de filmes poliméricos comerciais. As características estudadas são:

- Composição química
- Propriedades mecânicas
- Estabilidade química e fotoquímica

Parafilm "M" foi escolhido para este estudo porque é largamente utilizado em laboratórios de pesquisa, sendo que a literatura não descreve sequer sua composição química.

Também, trata-se de um material importado sem similar nacional; a caracterização pode facilitar o desenvolvimento de filmes semelhantes no país.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Parafilm "M" Laboratory Film (referido no texto como Parafilm e/ou filme) é marca registrada da Primerica, ex-American Can Company; foi adquirido no mercado e utilizado diretamente.

Os reagentes e solventes utilizados foram de grau P.A.

2.1 - Separação dos componentes do Parafilm com solventes orgânicos

2.1.1 - Determinação quantitativa dos componentes de baixo peso molecular presentes no Parafilm

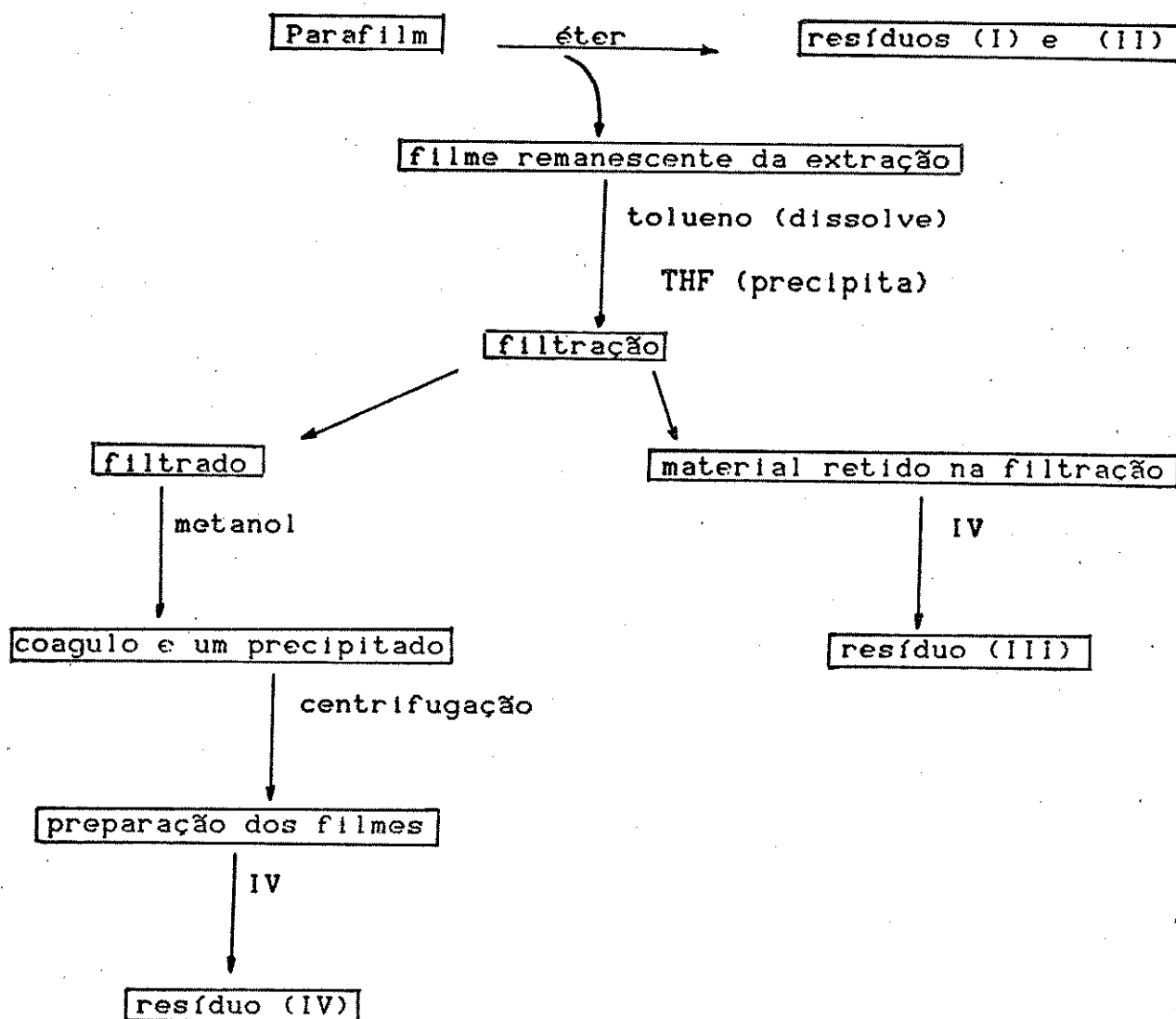
Um grama de Parafilm, previamente picotado, é colocado em um balão de fundo redondo de 250 ml. Adiciona-se 100 ml de éter etílico ao balão. Um sistema de refluxo é montado, e o éter é aquecido, usando-se uma manta de aquecimento. O refluxo é mantido por 1 hora. A solução é congelada por uma noite e o precipitado presente é removido por filtração³². O filtrado é coletado em um frasco, previamente pesado, e o éter removido por evaporação em banho maria. O frasco com seu conteúdo é secado até peso constante, a 100°C. Os resíduos obtidos da evaporação, no frasco (I) e no papel de filtro (II), são caracterizados por espectrofotometria no IV por transmissão e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

2.1.2 - Separação dos componentes do filme remanescente por precipitação seletiva

Dissolve-se o filme remanescente, isto é, o filme que resta após a extração dos componentes de baixo peso molecular, em 100 ml de tolueno sob refluxo. Adiciona-se 30 ml de tetraidrofurano (THF). Após o resfriamento da mistura em geladeira, filtra-se a mistura. Adiciona-se excesso de THF, no filtrado, para assegurar precipitação completa. Acrescenta-se em seguida, 20 ml de metanol à solução, formando-se um coágulo no seio da solução a qual se torna turva. Este coágulo é separado com uma espátula e a solução é centrifugada; preparam-se filmes a partir do coágulo e do precipitado obtido.

A preparação dos filmes é feita com a dissolução do precipitado a quente. Com uma pipeta, coloca-se uma pequena quantidade da solução no centro de uma placa de vidro, a qual é colocada em um dessecador para evaporação do solvente. Estes filmes são caracterizados por espectrofotometria no IV por transmissão.

Esquema da separação



2.2 - Caracterização do material amarelo presente no resíduo (I) extraído do Parafilm

A observação visual do aparecimento de cor amarela no resíduo (I), extraído do Parafilm, levou-nos a tentativa de separação e identificação da substância corante que supomos seja um antioxidante.

O resíduo (I) é dissolvido em tolueno, adiciona-se uma solução de hidróxido de sódio 0,1 M, agita-se a solução em um funil de separação, e separa-se a fase orgânica. Adiciona-se ácido clorídrico 0,1 M no funil de separação, após agitação, adiciona-se tolueno, e separa-se a fase orgânica.

O segundo extrato orgânico é evaporado e o material ceroso resultante é fundido e colocado em janela de NaCl, obtém-se em seguida o espectro no IV por transmissão.

2.3 - Identificação dos componentes do Parafilm

2.3.1 - Espectrofotometria no IV

Os materiais cerosos (resíduos I, II, e III) extraídos do Parafilm são misturados com KBr na proporção de 1:100, sendo prensadas a 16000 psi; obtendo-se as pastilhas. Os espectros no IV por transmissão das pastilhas de KBr, dos filmes preparados com o resíduo (IV) separado do filme (seção 2.1.2), e do Parafilm são obtidos, usando-se um espectrofotômetro JASCO modelo

A-202. Espectros no IV por refletância do Parafilm são obtidos, usando-se prisma KRS (5x2x0,5 mm). O ângulo da radiação incidente com a normal à superfície é igual a 45°.

Os espectros do antioxidante presente no resíduo I são obtidos, usando-se um espectrofotômetro FTIR PERKIN-ELMER.

2.3.2 - Espectroscopia RMN de ^{13}C

As amostras de Parafilm, resíduo (I) e filme remanescente da extração são dissolvidos em clorofórmio; espectros RMN de ^{13}C são obtidos usando-se um espectrofotômetro RMN VARIANT XL 100.

2.3.3 - Análise Térmica

Análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) são realizadas com amostras de Parafilm, resíduos (I), (II), e (III), usando-se um analisador térmico DuPont modelo 1090, em atmosfera de nitrogênio. As medidas de DSC são feitas a uma velocidade de aquecimento de 10°/min., em panela de alumínio tampada.

2.4 - Exposição à radiação UV

As amostras de Parafilm são expostas à radiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão Philips, modelo HPLN

de 125 W, adaptada com uma camisa de vidro, a uma distância de, aproximadamente, 10 cm.

Após tempos de exposição de 3, 6, 12, 24, 52, 72, 96, 192, e 296 horas, são obtidos os espectros na região do IV, usando-se um espectrofotômetro JASCO modelo A-202, tendo como referência um filme não submetido à radiação.

2.5 - Difrátogramas de raios-X

A cristalinidade das amostras de Parafilm, Parafilm submetido a tração mecânica e resíduos (I), (II), (IV) são determinadas por difração de raios-X, usando-se um difratômetro Philips PW-140 (Instituto de Física da Unicamp). A radiação usada é Cu-K gerada a 40 KV e 20 mA.

A relação entre as áreas dos picos dos difratogramas, conseguidos entre 5 e 30° (2 θ), é usada para determinar a cristalinidade dos filmes poliméricos⁸³. As áreas dos picos são determinadas com um planímetro PZO Warszawa.

2.6 - Ensaios mecânicos

Os filmes, irradiados e não irradiados, são submetidos a ensaios mecânicos de estiramento, segundo as normas da ASTM⁸⁴, usando-se um dinamômetro Emic modelo MEN-500, com cela de carga de 20 N.

Os corpos de prova são cortados com dimensões de 50 mm de comprimento por 12 mm de largura. A espessura média dos filmes é igual a 0,13 mm.

As forças de ruptura são obtidas através dos registros gráficos de força em função do deslocamento (elongação do filme).

2.7 - Medidas de densidade

A determinação da densidade de materiais poliméricos é feita por picnometria⁸⁵, usando-se um picnômetro de boca larga. O picnômetro, previamente limpo com mistura sulfocrômica e enxaguado com água destilada, é seco e pesado, alternadamente, até obter peso constante. Preenche-se o picnômetro com água bidestilada, pesando-o novamente. Prepara-se uma solução 1% de lauril sulfato de sódio e transfere-se para o picnômetro que é pesado a seguir. O filme cortado em tiras (peso superior a 7% do peso da solução) é colocado no picnômetro com a solução de detergente, pesando-se a mistura. Antes de cada pesagem devem ser eliminados os filmes líquidos e as bolhas de ar formados nas paredes e entre as tiras do filme, respectivamente, pois estes acarretam erros na pesagem. As amostras são deixadas na sala de balança, antes de cada pesagem, durante 30 minutos para que se estabeleça equilíbrio térmico.

2.8 - Exposição dos filmes a vapores de solventes

Os filmes são expostos aos vapores dos líquidos: metanol, clorofórmio, tetracloreto de carbono, acetona, 1-4 dioxano, ácido acético, anidrido acético, isopropanol, benzeno, tetraidrofurano, nitrobenzeno e água. Estes líquidos são previamente destilados.

Em erlenmeyers de capacidade de 125 ml, são colocados 50 ml de solvente. Estes frascos são tampados com rolhas de borracha furadas até o meio, nas quais são adaptados ganchos de vidro (Fig.7). Os frascos são mantidos fechados durante 24 horas para garantir atmosfera saturada. Colocam-se os pedaços de Parafilm, previamente pesados, nos ganchos de vidro; os filmes permanecem em contato com os vapores dos solventes por 48 horas, sendo então novamente pesados.

Não foi feita termostatização durante estes experimentos, sendo a temperatura ambiente de $27 \pm 2^\circ\text{C}$.

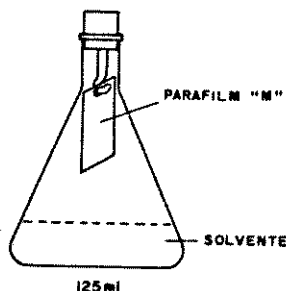


Figura 7 - Esquema da montagem experimental utilizada para manter os filmes expostos a vapores de solventes

2.9 - Determinação de massa molar

2.9.1 - Medidas viscosimétricas

A. Preparo das soluções

Pedaços de Parafilm são pesados e transferidos para balões volumétricos de 25 ml. Adiciona-se 15 ml de p-xileno à temperatura ambiente. Os balões volumétricos, contendo o solvente e o Parafilm, são agitados por 2 dias a 35°C. A solução é aquecida a 75°C e agitada durante 30 minutos, em seguida, completa-se o volume com o solvente à mesma temperatura. De modo análogo, são preparadas as soluções do resíduo (III).

O solvente utilizado para o preparo das soluções do resíduo (IV) é o cicloexano. A temperatura de preparo da amostra é 25°C.

B. Medidas de viscosidade

Viscosidades são determinadas utilizando-se um viscosímetro de Ostwald, tipo Cannon-Fenske⁸⁶ (fig. 8). O viscosímetro é colocado na posição vertical em banho termostatizado a 75±1°C. As soluções preparadas como descrito no item A, são transferidas para o viscosímetro e mantidas em repouso por 10 minutos. As soluções são aspiradas, com auxílio de uma trompa d'água, acima da marca de referência superior do viscosímetro. O tempo de escoamento é obtido pela passagem entre as duas marcas

de referência (superior e inferior) do viscosímetro. Para cada solução são feitas duas medidas de escoamento.

O banho termostatzado nas medidas das soluções do resíduo (IV) é mantido a $30 \pm 1^\circ\text{C}$.

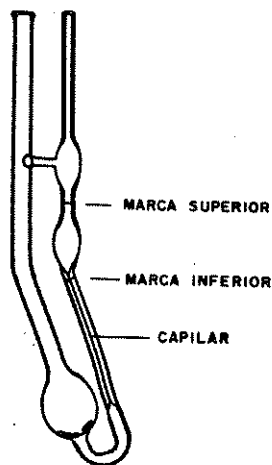


Figura 8 - Viscosímetro capilar Cannon-Fenske usado para medidas de viscosidade de soluções diluídas.

2.9.2 - Cromatografia de permeação em gel

A massa molar média do resíduo (III) e do componente de alto peso molecular presente no Parafilm é determinada por cromatografia de permeação em gel, usando-se um cromatógrafo de permeação em gel WATERS GPC 150 C (CENPES - Rio de Janeiro).

O solvente utilizado para o experimento é 1,2,4-triclorobenzeno; a amostra é aquecida a 140°C para solubilização, sendo introduzido, previamente às medidas, BHT como antioxidante.

Dos cromatogramas obtém-se M_n , M_w e M_z , viscosidade intrínseca e grau de polidispersão.

2.9.3 - Osmometria de pressão de vapor

As massas molares médias dos componentes de baixo peso molecular extraídos do filme (resíduos I e II) são determinadas por osmometria de pressão de vapor, usando-se um osmômetro de pressão de vapor KNAUER.

O solvente utilizado no experimento é tolueno, o padrão é benzil (difenil- α,β -dicetona) a temperatura da cela é 50°C, e o tempo de gota é 2 minutos.

Dos coeficientes lineares das retas $\Delta t/C$ em função da concentração, obtém-se a massa molar média das substâncias⁸⁷.

3. RESULTADOS

3.1 - Determinação quantitativa dos componentes presentes no Parafilm

A composição percentual em massa dos componentes do filme, medida gravimetricamente, resultou nos seguintes valores médios: resíduo (I) 24,0%, resíduo (II) 26,0%, resíduo (III) 15,0%, e resíduo (IV) 35,0%.

Os três primeiros componentes apresentaram-se como sólidos cerosos, sendo que o resíduo (I) tem uma coloração amarela acentuada, indicando que outra substância foi extraída simultaneamente, enquanto que os resíduos (II) e (III) são branco e cinza, respectivamente. O filme obtido a partir do quarto componente é transparente e elástico.

3.2 - Identificação dos componentes do Parafilm

3.2.1 - Espectrofotometria no infravermelho

As bandas observadas nos espectros no IV do Parafilm, por transmissão e refletância, não diferem substancialmente, sendo que neste último, algumas bandas são atenuadas (fig.12 e 13).

Nestes espectros observam-se todas as bandas referidas na Tabela 1, sendo ainda observadas as seguintes bandas: dublete em $1360-1380\text{ cm}^{-1}$ (intensas), 1225 cm^{-1} (intensa) com ombro em 1250 cm^{-1} , e um dublete em $920-950\text{ cm}^{-1}$ de média intensidade.

O dublete em $1360-1380\text{ cm}^{-1}$ surge do modo de deformação simétrico de grupos metila geminais, tais como iso-propil e terc-butil.

A banda em 1225 cm^{-1} com ombro em 1250 cm^{-1} confirma a presença do grupo t-butil, sendo atribuídas ao modo vibracional do esqueleto, ou um "rocking" em fase, do grupo t-butil. A intensidade de ambas varia dependendo do grupo R ligado ao t-butil, sendo que, quando R é ramificado nas vizinhanças do grupo t-butil, a intensidade da banda em 1250 cm^{-1} é menor que a da banda em 1225 cm^{-1} ⁸⁸.

As bandas de absorção entre $920-950\text{ cm}^{-1}$ ocorrem para muitos alcanos ramificados, atribuídas a grupos t-butil e iso-propil ⁸⁹.

Os espectros no IV por transmissão dos resíduos (I) e (II) extraídos (procedimento descrito na seção 2.1.1), encontram-se nas figs. 16 e 17. Estes espectros apresentaram bandas em 2980, 2940, 2870, 2650, 1465, 1375, 730, e 720 cm^{-1} , características de grupos metila (CH_3) e metileno (CH_2) (vide Tab.1) ⁹⁰.

O espectro do resíduo (I) apresenta apenas uma banda centrada em 720 cm^{-1} (fig.16); enquanto que, o espectro do resíduo (II) apresenta um dublete em $720-730\text{ cm}^{-1}$ (fig.17).

Tabela 1 - Bandas de absorção do polietileno⁹⁰

nº de onda (cm ⁻¹)	atribuição
2958	estiramento assimétrico em grupos metila
2920	estiramento assimétrico em grupos metileno
2880	estiramento simétrico em grupos metila
2858	estiramento simétrico em grupos metileno
2735	grupos metila
2678	grupos metileno
1470 } 1465 } 1463 }	deformação de grupos metileno perpendicular ao eixo da cadeia
1458	deformação de grupos metila
1375	deformação simétrica de grupos metileno
1372 } 1355 } 1340 } 1300 }	deformação de grupos metileno
890	"rocking" de grupos metila
730	"rocking" de grupos metileno perpendicular
720	à direção da cadeia

As bandas que aparecem entre 1260 e 800 cm^{-1} (fig.16) podem ser atribuídas a um antioxidante, o qual é extraído junto com o resíduo (I). Não foram atribuídas todas as bandas de absorção do espectro do antioxidante (fig.19), porém a banda em 3610 cm^{-1} é característica de estiramento da ligação O-H em compostos fenólicos. A banda mais fraca em 3645 cm^{-1} tem a mesma frequência de grupo OH em 2,6-ditercbutilfenol⁹⁴.

O espectro no IV por transmissão do material retido na filtração, descrito em 2.1.2, resíduo (III), encontra-se na figura 20. O espectro apresenta as mesmas bandas descritas acima, características de grupos CH_2 e CH_3 , sendo que as bandas na região de $720\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ encontram-se desdobradas, formando um duplete.

O espectro no IV por transmissão do filme, resultante da separação descrita em 2.1.2, resíduo (IV), é mostrado na figura 21. Este espectro apresenta bandas nas mesmas regiões do espectro no IV do Parafilm, atribuídas no início deste item, com exceção das bandas em 720 e 730 cm^{-1} referentes a "rocking" de grupos metileno perpendicular à direção da cadeia.

3.2.2 - Espectroscopia RMN de ^{13}C

As posições dos deslocamentos químicos observados no espectro RMN de ^{13}C do Parafilm são⁹²: $38,2\text{ ppm}$ (relativo a carbono quaternário, Co), $31,3\text{ ppm}$ e $29,8\text{ ppm}$ referentes a grupos CH_3 e CH_2 , respectivamente. O espectro RMN de ^{13}C do resíduo (I) da extração apresenta os deslocamentos químicos nas se-

guintes posições: 30,2 e 29,8 ppm (CH_2), 22,8 ppm (Co) e 18,5 ppm (relativo a carbono terciário, CH). Já o espectro RMN de ^{13}C do filme remanescente da extração, descrita em 2.1.1, apresenta deslocamentos químicos nas seguintes posições: 38,2 ppm (Co), 31,3 ppm (CH_3), 29,7 ppm (CH_2), e 24,0 ppm (CH).

3.2.3 - Análise Térmica

O termograma de TGA do Parafilm evidencia perda de massa no intervalo de 200 a 500°C, com decomposição total. O termograma mostra uma mudança de inclinação na curva, a aproximadamente 340°C (fig.26).

O termograma de DSC do Parafilm apresenta um pico intenso em 60°C com um ombro a 45°C, e um pico de média intensidade a 100°C (fig.27a).

Os termogramas de DSC dos resíduos (I) e (II) são semelhantes. Estes apresentam um pico de maior intensidade a 59°C e um outro pico de menor intensidade a 43°C (fig.27b e 27c, respectivamente). O pico que aparece na fig.27b, em 20°C pode estar relacionado com a substância amarela extraída junto com o extrato (I).

O termograma de DSC correspondente ao terceiro componente isolado apresenta uma banda larga centrada em 105°C, e uma banda pouco intensa a 83°C (fig.27d).

3.3 - Degradação fotooxidativa

Os espectros no IV por transmissão, fig.30, obtidos por diferença entre os filmes expostos a radiação UV e o filme controle, apresentaram bandas de absorção a 3450 cm^{-1} (ν_{OH}), 3075 cm^{-1} (ν_{CH}), 1770 , 1720 e 1705 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), 1635 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$) e 905 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-C}}$)⁷¹.

As bandas de absorção a 3075 , 1635 e 905 cm^{-1} foram atribuídas a presença de duplas ligações. As bandas de absorção entre 1800 e 1700 cm^{-1} foram atribuídas a carbonilas de diferentes grupos funcionais do tipo éster, ácidos carboxílicos, cetonas e/ou aldeídos. A banda de absorção a 3450 cm^{-1} , características de O-H, pode ser devida a presença de grupos carboxila.

3.4 - Grau de cristalinidade

Quando se deseja informação quantitativa sobre cristalinidade de materiais contendo frações amorfas e cristalinas, a relação entre a massa destas frações pode ser determinada através da fórmula⁸³:

$$\frac{M_c}{M_a} = \frac{1,8 I_c}{I_a} \quad (34)$$

onde I_c e I_a são as áreas sob os picos cristalino e amorfo, respectivamente, no difratograma de raios-x da amostra. O fator 1,8 corrige as intensidades para polarização, ângulo de difração, efeitos de temperatura, e densidade.

Os difratogramas de raios-X do Parafilm, normal e estirado, encontram-se na fig.31. O difratograma apresenta picos cristalinos em 23,6, 21,4 e 6,3° (2θ), e uma banda amorfa cujo o máximo é em 14,3° (2θ).

O conteúdo amorfo do material pode ser dado por:

$$\%A = \frac{100}{1 + M_c/M_a} \quad (35)$$

Substituindo os valores referentes às áreas sob as curvas dos picos amorfo e cristalino, dos difratogramas de raios-x do Parafilm, fig. 31, nas equações 34 e 35, temos:

Parafilm

$$\frac{M_c}{M_a} = \frac{1,8 (5,13)}{10,96} = 0,843$$

$$A = 54,3\%$$

Parafilm estirado à ruptura

$$\frac{M_c}{M_a} = \frac{1,8 (4,18)}{5,55} = 1,36$$

$$A = 42,4\%$$

Os difratogramas de raios-X dos resíduos I e II encontram-se nas figs.33 e 34, respectivamente. Estes difratogramas apresentam picos cristalinos em 23,6 e 21,4° (2θ). O difratograma do resíduo IV encontra-se na fig.32. Neste difratograma observa-se uma banda amorfa cujo o máximo está em 14,3° (2θ), e um pico cristalino de baixa intensidade em 7,8° (2θ).

3.5 - Ensaios mecânicos

Os resultados dos ensaios de tração encontram-se na Tabela 2. A velocidade de separação das garras é de 500 mm/min, a separação inicial das garras (l_i) é 50 mm, e o deslocamento necessário para atingir 0,4 N é considerado como L_o.

A porcentagem de elongação (E) pode ser calculada através da seguinte relação:

$$E = \frac{L_f - L_o}{L_o} \times 100 \quad (36)$$

onde L_f = comprimento à ruptura

L_o = comprimento inicial

Tabela 2 - Dados obtidos dos ensaios de tração do Parafilm "M"

Lo (mm)	Lf (mm)	$\bar{\sigma}$ (N m ⁻²)	E (%)
55,9 51,4*	286,7 58,3*	5,97 1,77*	412,9 13,4*
51,4 51,6*	276,3 53,4*	6,53 1,70*	437,5 3,49*
55,7 51,2*	289,9 54,8*	5,52 2,28*	420,5 7,03*
52,7	302,9	6,38	474,8
50,9	258,7	5,57	408,3
51,7	262,3	5,90	407,3
52,5	277,6	5,95	428,8
51,4	289,8	6,17	463,8
51,9	286,1	6,08	451,3
54,6	324,9	6,87	495,0
51,5	235,0	5,10	356,3
52,4	255,9	6,95	483,8
52,7±1,7	283,0±23,7	6,08±0,54	436,7±41,3**

Lo = comprimento do filme estirado 2% do valor de ruptura coesiva

Lf = comprimento à ruptura

$\bar{\sigma}$ = tensão máxima à ruptura

* filmes expostos à 267 horas de irradiação

** valores médios e os desvios correspondentes

3.6 - Densidade

A Tabela 3 contém os valores resultantes das pesagens do picnômetro (média de três medidas). A densidade da água é 0,9978 g/ml à 22°C.

Tabela 3 - Valores experimentais das medidas de densidade. Média de três medidas.

picnômetro	massa (g)
vazio	32,0850
com água	57,5770
com solução	57,5850
com solução e 2,3053 g de Parafilm	57,3462

Cálculo de densidade:
$$D = \frac{M}{V} \quad (37)$$

onde: D = densidade

M = massa

V = volume

Substituindo os valores da Tabela 3 na eq.37, temos:

$$V_{\text{picnômetro}} = \frac{25,49}{0,9978}$$

$$V_{\text{picnômetro}} = 25,55 \text{ ml}$$

De modo análogo, obtemos:

$$D_{\text{solução}} = 0,9981 \text{ g/ml}$$

$$\text{massa da solução com Parafilm} - \text{massa do Parafilm} = \text{massa da solução}$$

Substituindo, novamente, os valores de densidade e massa da solução de lauril sulfato de sódio a 1% na eq.37, temos:

$$V_{\text{solução}} = 23,00 \text{ ml}$$

$$\text{volume do Parafilm} = \text{volume do picnômetro} - \text{volume da solução}$$

Substituindo os valores de massa e volume do Parafilm na equação (40), obtemos a densidade do mesmo:

$$D = 0,9045 \text{ g/ml}$$

3.7 - Exposição dos filmes à vapores de solventes

O coeficiente de intumescimento do filme, submetido a vapores de líquidos é definido pela equação⁹⁷:

$$Q = \frac{M - M_0}{M_0} \times \frac{1}{D} \quad (38)$$

onde: M = massa do filme após sorção

M₀ = massa inicial do filme

D = densidade do líquido

Estes coeficientes de intumescimento foram calculados, e são apresentados na fig.11 como função do parâmetro de solubilidade dos líquidos, conhecido também como parâmetro de Hildebrand -6-.

A Tabela 4 apresenta os resultados das medidas experimentais, referidas na seção 2.8.

Tabela 4 - Dados relativos aos experimentos de intumescimento do Parafilm: densidade dos líquidos (D), parâmetros de Hildebrand (δ) e coeficiente de intumescimento (Q). Tempo de sorção: 48 horas; T = 27±2°C.

solvente	M ₀ (g) *	M (g) *	D (g/ml)	$\delta(10^{-4})^{**}$ (J ^{-1/2} m ^{-3/2})	Q (m ³ Kg ⁻¹)
metanol	0,135	0,136	0,792	2,96	9,35
clorofórmio	0,146	***	1,489	1,90	
tetracloreto de carbono	0,143	***	1,594	1,76	
isopropanol	0,150	0,152	0,785	2,35	17,0
acetona	0,148	0,153	0,791	2,02	42,7
dioxano	0,146	0,162	1,048	2,05	104
ácido acético	0,133	0,135	1,049	2,07	14,3
anidrido acético	0,099	0,100	1,081	2,11	9,34
água	0,145	0,144	1,000	4,79	(-6,90)
tetraidrofurano	0,137	0,138	0,887	1,85	8,23
nitrobenzeno	0,146	0,150	1,04	2,05	26,3
benzeno	0,142	***	0,879	1,88	

* valores médios de duas medidas;

** parâmetros de Hildebrand obtidos da literatura^{43, 44};

*** não foi possível pesar devido ao grande intumescimento.

3.8 - Determinação de massa molar

3.8.1 - Medidas viscosimétricas

Os dados obtidos das medidas viscosimétricas do Parafilm encontram-se na Tabela 5.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ pode ser obtida a partir da extrapolação do gráfico de viscosidade inerente $(\ln \eta_r / C)$ ou viscosidade reduzida (η_{sp}/C) em função da concentração para $C \rightarrow 0$. Um valor mais confiável do intercepto é obtido pela extrapolação de ambas as retas em um mesmo gráfico⁶⁰. O valor obtido pode ser usado para determinar a massa molar média viscosimétrica (M_v) do polímero através da equação de Mark-Houwink⁶⁴:

$$[\eta] = K M_v^a \quad (28)$$

onde K e a são constantes. Da literatura⁶⁶ obtemos para o polietileno de baixa densidade os seguintes parâmetros: o solvente é p-xileno, a 75°C, $K = 135 \cdot 10^{-3}$ (ml/g), $a = 0,63$, faixa de massa molar de 2000 a 76000. Estes valores foram utilizados para o resíduo (III) e Parafilm.

Tabela 5 - Dados referentes às medidas de viscosidade do Parafilm

C (g/100ml)	tempo (s)	$\eta_r = t/t_0$ *	η_{sp}/C **	$\ln \eta_r / C$
0,31	932	1,45	1,44	1,19
0,25	873	1,36	1,42	1,21
0,21	833	1,30	1,43	1,25
0,15	773	1,21	1,41	1,28
0,097	722	1,12	1,28	1,21
0,075	706	1,10	1,34	1,27

* tempo de escoamento do solvente (t_0) igual a 642 s

** $\eta_{sp}/C = \eta_r - 1$

Pelo gráfico da figura 9 obtemos $[\eta]$ igual a 1,32 100ml/g.

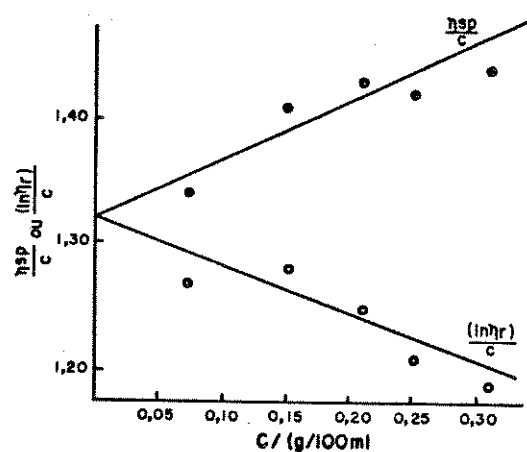


Figura 9 - Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para Parafilm em p-xileno, a 75°C.

Substituindo os valores na eq.28, temos:

$$1,32 \text{ (100ml/g)} = 135 \cdot 10^{-3} \text{ (ml/g)} M_v^{0,63}$$

$$M_v = 55771$$

$$M_v \approx 56 \text{ kg mol}^{-1}$$

Dados de viscosidade do resíduo (III), obtidos nas mesmas condições do Parafilm, forneceram:

$$0,57 \text{ (100ml/g)} = 135 \cdot 10^{-3} \text{ (ml/g)} M_v^{0,63}$$

$$M_v = 14,7 \text{ kg mol}^{-1}$$

Para o resíduo (IV), as medidas viscosimétricas foram feitas em cicloexano, a 30°C, $K = 26,5 \cdot 10^{-3} \text{ (ml/g)}$, a igual a 0,69, faixa de massa molar de 500 a 1260000⁶³. Pelo gráfico da fig.10 obtemos $[\eta]$ igual a 4,54 100ml/g.

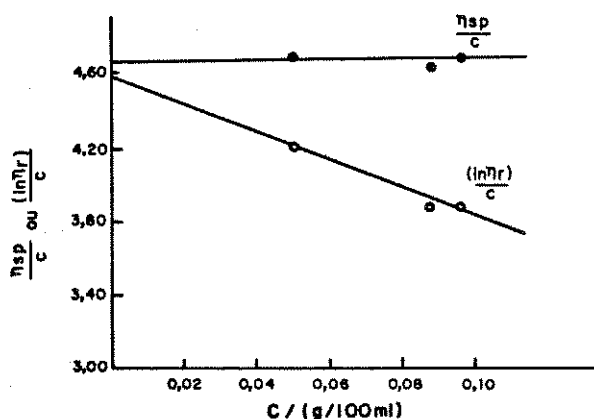


Figura 10 - Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o resíduo IV em cicloexano, a 30°C.

A partir dos dados de viscosidade e aplicando a eq.28, temos:

$$4,65 \text{ (100ml/g)} = 26,5 \cdot 10^{-3} \text{ (ml/g)} M_v^{0,69}$$

$$M_v = 1,41 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$$

3.8.2 - Osmometria de pressão de vapor

Com os dados obtidos das medidas de osmometria de pressão de vapor traça-se o gráfico de $\Delta t/C$ em função da concentração. O coeficiente linear das retas correspondente aos valores de K das amostras sendo que K_{cal} é obtido, de modo análogo, com os dados referentes às medidas do padrão. Os valores obtidos são $K_{cal} = 2392$, $K_{amostra}$ igual a 5,51 e 6,20 para os resíduos (I) e (II), respectivamente. A massa molar média (M_n), pode ser obtida através da equação:

$$M_n = \frac{K_{cal}}{K_{amostra}} \quad (39)$$

As massa molares médias dos resíduos (I) e (II) são 0,430 e 0,390 kg mol^{-1} , respectivamente.

3.8.3 - Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os cromatogramas de GPC do Parafilm e do resíduo III encontram-se nas figs. 36 e 37, respectivamente. O cromatograma do Parafilm, fig.36, apresentou três bandas: uma banda mul-

to bem resolvida, relativa a espécies de alto peso molecular (1), e as outras duas, com baixa resolução, relativas a espécies de baixo peso molecular (2).

As bandas atribuídas a espécies de baixo peso molecular (relativo) não foram usadas para o cálculo de massas molares médias (M), pois estas encontram-se sobrepostas.

Os cálculos referentes a banda 1, forneceram os seguintes parâmetros de caracterização:

$$M_w = 511 \text{ kg mol}^{-1} \quad M_n = 111 \text{ kg mol}^{-1} \quad M_z = 1,29 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$[\eta] = 4,86 \quad \text{grau de polidispersão: } \frac{M_w}{M_n} = 4,61$$

O cromatograma do resíduo III, fig.37, apresentou duas bandas, sendo que a fração de menor peso molecular do componente 1 sobrepõe-se ao início da distribuição do componente 2. Os cálculos foram feitos considerando as bandas juntas e separadas. O valor de M_n para as bandas 1 e 2, separadamente, é 31 e 2,5 kg mol^{-1} , respectivamente sendo de 5,3 e 1,2 o grau de polidispersão. O valor de M_n considerando ambas as bandas como uma única banda é 8,5 kg mol^{-1} ; neste caso, o grau de polidispersão é 15.

4. DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização dos componentes do Parafilm

4.1.1 - Resíduo (I)

O espectro no IV por transmissão do primeiro componente isolado, extraído com éter (procedimento descrito em 2.1.1) do Parafilm encontra-se na fig.16. Este espectro é praticamente indistinguível do espectro no IV por transmissão de parafinas comerciais (fig.18). A intensidade das bandas de absorção a 720 e 730 cm^{-1} é proporcional à quantidade de material existente em domínios cristalinos e amorfos e a domínios puramente cristalinos, respectivamente⁹⁰. A baixa resolução da banda em 730 cm^{-1} dos espectros do material extraído (resíduo I) e da cera parafínica comercial pode ser atribuída ao alto conteúdo amorfo do material extraído.

O aspecto e o cheiro do resíduo (I) são, também, muito semelhantes as das ceras parafínicas. Porém, ceras parafínicas são brancas ou levemente amareladas¹⁷, e o resíduo (I) apresenta uma coloração amarela acentuada, indicando que uma outra substância foi extraída junto com o material. As bandas que aparecem entre 1260 e 800 cm^{-1} (fig.16) referem-se a esta substância, cuja natureza é discutida na seção 4.1.5.

O termograma de DSC do resíduo (I) apresenta dois picos: um deles refere-se a uma transição sólido-sólido, e ocorre

antes da transição sólido-líquido mostrada pelo segundo pico^{19, 24}. A temperatura de fusão observada no termograma coincide com o valor apresentado no termograma de cera parafínica comercial (fig.28), no qual o pico de maior intensidade corresponde a fusão cristalina; enquanto que o pico de menor intensidade é atribuído a uma transição sólido-sólido²⁰. Comparando-se os termogramas de DSC do resíduo (I), parafina comercial, e os termogramas da literatura^{20, 24}, conclui-se que o produto da extração contém apenas parafina (hidrocarbonetos de cadeia longa C_{20} a C_{40}), excluindo a presença de parafina microcristalina, a qual é mais ramificada, contendo hidrocarbonetos maiores (C_{35} a C_{60}). Além disso, a curva de DSC de parafina microcristalina apresenta-se como um único pico mais largo²⁴. O pico em $18^{\circ}C$ que aparece no termograma do resíduo (I) (fig.28b), provavelmente refere-se a substância extraída conjuntamente com a cera, responsável também, pela coloração amarela.

4.1.2 - Resíduo (II)

O espectro no IV por transmissão do resíduo (II) (o qual permanece no papel de filtro após a extração quantitativa, descrita em 2.1.1), encontra-se na fig.17. Quando comparamos este espectro com o espectro no IV do polietileno de baixa densidade (PEBD), fig.23, notamos que não há diferenças significativas entre os mesmos. O aspecto, cheiro e cor branca do resíduo (II) são, contudo, semelhantes aos das ceras parafínicas. O termograma de DSC do resíduo (II) é, também, semelhante ao resíduo (I) e cera parafínica comercial (fig.27c e 28,respec.).

Podemos identificar este material como sendo uma outra cera parafínica presente no Parafilm. A distinção entre ambos (resíduos I e II) deve ser apenas quanto ao grau de cristalinidade, visto que estas apresentam solubilidade diferente em um mesmo solvente de extração (éter etílico). É sabido que a solubilidade diminui quando forças de interação fortes estão presentes, e portanto, materiais cristalinos são frequentemente solúveis somente em temperaturas elevadas³⁶.

Pela análise dos espectros no IV notamos que o resíduo(I) apresenta uma única banda centrada em 720 cm^{-1} ; um duplete em $720\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ é observado para o resíduo (II) (figs. 16 e 17, respec.), o que indica haver conteúdos diferentes em domínios amorfos e cristalinos nas duas parafinas⁹⁰. Os difratogramas de raios-X destas ceras parafínicas são discutidos em 4.4.

4.1.3 - Resíduo III

O espectro no IV por transmissão do resíduo III encontra-se na fig.20. Quando se compara este espectro com o espectro no IV do PEBD (fig.23), observa-se que são semelhantes. Comparando-se o espectro no IV de ceras parafínicas e de polietileno comerciais (fig.18 e 24, respec.) notamos que os mesmos são praticamente indistinguíveis.

O termograma de DSC apresenta uma única endoterma de fusão (fig.27d), com a temperatura de fusão coincidente com o valor indicado na literatura para cera de polietileno⁹⁴. Muitas

ceras de polietileno apresentam curvas de DSC com uma endoterma simples de fusão, contrariamente às duas endotermas apresentadas pelas ceras parafínicas, provavelmente devido ao fato de que para hidrocarbonetos com cadeias maiores que 40 carbonos, a transição cristalino-cristalino não é observada. Porém há exceções, como mostra o termograma de uma cera de polietileno comercial (fig.29) e algumas outras ceras⁹⁴.

4.1.4 - Resíduo (IV)

O resíduo (IV) foi o único, dos quatro componentes extraídos, com o qual foi possível obter um filme. O espectro no IV por transmissão deste filme encontra-se na fig.21. As atribuições feitas para as bandas de absorção neste espectro, na seção 3.2.1, e a comparação do mesmo com o espectro do polisobutileno (fig. 22) obtido da literatura⁹⁵, nos levam a concluir tratar-se de polisobutileno.

4.1.5 - Antioxidante

O espectro no IV por transmissão do resíduo (I), após extração ácido-base, encontra-se na fig.19. As primeiras tentativas de obtenção deste espectro resultaram em bandas características apenas de cera parafínica. Após tentativas de separar o antioxidante da parafina, através de extrações ácido-base, o espectro resultante apresentou outras bandas, antes não identificadas.

Inicialmente, devido a coloração amarela do composto, supôs-se que o antioxidante fosse do tipo amínico. Sendo assim, uma extração ácido-base seria capaz de separar o antioxidante da parafina. Porém, a extração não foi capaz de separar completamente a parafina da substância. Uma tentativa de reagir o segundo extrato orgânico (seção 2.2) com um agente copulante para formar um composto azo colorido, que é um método de determinação colorimétrica de antioxidantes amínicos⁹⁶, não apresentou resultados satisfatórios. Este fato pode indicar que o antioxidante não é amínico; ou a ineficácia da extração ácido-base impediu a reação com o agente copulante.

A espectroscopia RMN de ^1H foi realizada com o extrato (I), sendo que o espectro apresentou apenas um pico intenso na posição 1,3 ppm, que corresponde a ressonância do grupo metilênico⁹⁷. Não foi detectado nenhum pico em regiões mais altas. Cromatografia de camada delgada foi realizada na tentativa de separar os componentes^{98,99}, porém os resultados não foram satisfatórios.

A banda que aparece em 3610 cm^{-1} no espectro IV (fig.19), característica de estiramento O-H em compostos fenólicos, e a banda em 3645 cm^{-1} , característica de estiramento O-H fenólico impedido estericamente, leva-nos a suposição que o antioxidante seja do tipo fenólico. Evidências mais conclusivas sobre a estrutura dependem da realização de outros experimentos.

A presença do antioxidante no extrato (I) é uma evidência que essa parafina tem maior conteúdo amorfo que a parafina obtida no extrato (II), visto que aditivos dissolvem prefe-

rencialmente na fase amorfa de poliolefinas^{31, 33}. Isto corrobora os resultados de infravermelho (seção 4.1.1)

4.2 - Separação dos componentes por precipitação seletiva

As primeiras tentativas de separação dos componentes foram realizadas, utilizando-se um extrator Soxhlet, e acetona como solvente. A acetona apresenta um alto coeficiente de intumescimento no Parafilm (Tab.4). Porém, obtivemos apenas um produto de extração, a parafina amorfa. Tendo identificado este componente, procuramos, na literatura⁸², um método de separação quantitativa da parafina. Esta extração (seção 2.1.1) resultou em duas parafinas, amorfa e cristalina, devido as diferenças de solubilidade no solvente da extração.

A literatura corrente não relata um processo de separação específico para o sistema PE:PIB. O filme, remanescente do processo da extração das parafinas, é constituído basicamente destes compostos. Várias misturas de solventes foram utilizadas, na tentativa de separar os dois polímeros; não obtendo contudo, resultados satisfatórios.

O THF é citado na literatura¹⁰⁰ como um bom solvente para PIB. As primeiras tentativas de separação com esse solvente resultaram em dois produtos, PIB puro e uma mistura de PIB:PE (23: 77), fig.25. Estas quantidades relativas foram calculadas através do método espectrofotométrico de determinação do teor de PIB em misturas físicas PE:PIB⁸². O controle mais rigoroso da

temperatura resultou, finalmente, na separação completa dos componentes.

A diferença entre os parâmetros de solubilidade do PIB e PE é muito pequena, 1,57 e 1,66 ($10^{-4} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$) respectivamente. Estes valores provêm de contribuições apolares, sendo a contribuição polar igual a zero nestes polímeros¹⁰¹.

O parâmetro de solubilidade do THF é $1,85 \cdot 10^{-4} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$ ¹⁰², sendo este valor resultante das contribuições de forças apolares ($\delta_d=1,33$), dipolo-dipolo ($\delta_p=1,10$) e pontes de hidrogênio ($\delta_h=0,67$), calculado segundo a equação de Hansen (eq.23).

Comparando-se o valor total do parâmetro de solubilidade, esperar-se-ia que o PE fosse mais solúvel em THF que o PIB. Contudo, o grau de cristalinidade do PE é bem maior que o do PIB; e ainda, considerando-se que as interações realmente significativas são as forças dispersivas, é razoável supor que THF e PIB tenham maior afinidade, devido a proximidade destes parâmetros.

4.3 - Parafilm

A composição do Parafilm, descrita na literatura¹⁰, é uma mistura de parafina, polietileno de baixo grau de polimerização (PE de BGP) e polibutileno. O polibutileno é usado para alterar propriedades mecânicas do polietileno¹⁰². Entretanto, o espectro obtido da literatura para a mistura de polietileno e poliisobutileno⁹⁵ é muito semelhante ao espectro do Parafilm (fig.14

e 12, respec.). Isto não é observado quando se comparam os espectros do Parafilm e o obtido da literatura para o polibutileno⁹⁵ principalmente quanto as bandas de absorção na região de 2300 a 950 cm^{-1} (fig.15). Notamos que o polibutileno não deve conter um número substancial de grupos metila geminais, responsáveis pelo desdobramento da banda em 1360-1380 cm^{-1} , presentes no espectro do Parafilm (fig.12), tão pouco deve haver um número substancial de carbonos quaternários, os quais foram identificados nos espectros RMN de ^{13}C (seção 4.4).

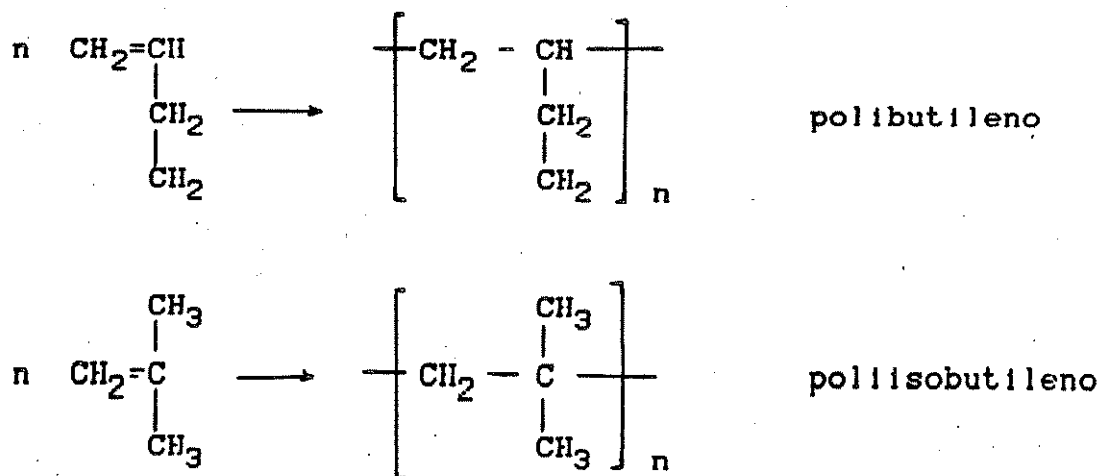
Os termogramas de DSC obtidos do Parafilm, fig.27a, mostram que há mistura de dois ou mais componentes. Apresentam-se, um pico característico de ceras parafínicas, com duas endotermas de fusão, e uma endoterma de fusão simples, na região de fusão prevista para o PE. Infelizmente, não foi possível obter os termogramas à temperaturas mais baixas, e portanto, não podemos distinguir, através da T_g , se trata-se de uma blenda miscível ou imiscível.

A mudança de inclinação na curva de TGA, fig.26, também é outro indicativo de que há uma mistura de pelo menos dois componentes.

4.4 - Espectroscopia RMN de ^{13}C

No espectro RMN de ^{13}C do Parafilm podem-se identificar carbonos quaternário (C_0), secundário (CH_2) e primário (CH_3), indicando que o filme contém hidrocarbonetos ramificados. A ausência de picos com desdobramento dublete, atribuíveis a carbono

terciário (CH), indica ser o polibutileno (PIB) um dos componentes do filme, contrariamente ao descrito na literatura¹⁰, visto que este tipo de polímero não contém grupamentos CH:



Entretanto os espectros RMN de ^{13}C do resíduo (I) e do filme remanescente da extração, o qual deve conter apenas PE de BGP e PIB, contém carbono terciário além dos demais; indicando que tanto o PE de BGP quanto a parafina presentes no Parafilm são ramificados. O espectro RMN de ^{13}C do PEBD apresenta, também, carbonos C_0 , CH, CH_2 e CH_3 ⁷⁸. O não aparecimento de carbono terciário no espectro RMN de ^{13}C do Parafilm deve estar relacionado com a baixa concentração do grupo CH, resultando em um sinal fraco no espectro, quando na presença de grandes quantidades de outros carbonos.

4.5 - Medidas de densidade e grau de cristalinidade

Medidas de densidade de polietileno de alta densidade (PEAD) foram realizadas por outros autores¹⁰³; notou-se que quando a massa do polímero era inferior a 7% da massa da solução, os valores de densidade encontrados foram maiores que 1,00. Evidentemente, o valor é incorreto, visto que o PEAD em água permanece na superfície. Por essa razão, a massa do filme utilizada nas medidas de densidade é superior a 9% da massa da solução.

O surfactante utilizado nas medidas de densidade tem a função de diminuir a tensão superficial entre a água e o polímero, diminuindo o ângulo de contato entre o sólido e a solução, minimizando assim os erros do experimento. O primeiro surfactante utilizado foi o TRITON X-100, porém a solução em contato com o filme tornou-se amarelada, indicando provavelmente, extração de algum componente do Parafilm. O valor de densidade obtido destas medidas foi inferior ao resultante das medidas indicadas na seção 3.6. Assim, substituímos o TRITON X-100 por lauril sulfato de sódio, que não apresentou interação visível com o Parafilm.

A presença de grupos laterais em cadeias poliméricas pode influenciar em pelo menos duas propriedades: densidade e cristalinidade. A densidade é afetada, pois o aumento do número de ramificações aumenta o volume da macromolécula, diminuindo a densidade do polímero. Simultaneamente, o grande número de ramificações dificulta o ordenamento do material, diminuindo o grau de cristalinidade.

O PEBD e PEAD são exemplos desta influência do número de ramificações. O PEBD contém uma quantidade significativa de cadeias laterais, sendo portanto, menos cristalino que o PEAD, o qual não apresenta quantidade apreciável de grupos laterais, sendo praticamente linear¹⁰⁴.

A densidade do Parafilm, 0,9045 g/ml, é inferior ao do PEBD. Este fato pode ser um indicativo que o número de ramificações existente nas cadeias de hidrocarbonetos do Parafilm é grande, superior ao do PEBD. Entretanto, a densidade de uma blenda depende da superestrutura do material, não sendo possível estabelecer correlações diretas apenas com este dado.

O espalhamento de raios-X da região amorfa em PEBD tem um máximo em $19,5^\circ$ (2θ), enquanto que os picos cristalinos têm seus máximos em $21,4^\circ$ (2θ), para o plano 100, e $23,6^\circ$ (2θ), para o plano 200¹⁰⁵. Os difratogramas do Parafilm apresentam uma banda amorfa, cujo o máximo está em $14,3^\circ$ (2θ), com dois picos cristalinos coincidentes com os do PEBD (fig.31a). Este deslocamento da banda de difração da região amorfa pode ser associado ao fato do Parafilm ser uma mistura de polietileno com outros componentes.

O difratograma do PIB apresenta uma banda amorfa em $14,3^\circ$ (2θ), coincidente com a do Parafilm, e um pequeno pico em torno de $7,8^\circ$ (2θ), fig.32. O ruído é grande neste difratograma, e por isso, é difícil precisar a existência e localização exata deste pico. O difratograma do PIB, obtido da literatura, apresenta dois picos cristalinos em $28,4$ e $9,3^\circ$ (2θ)¹⁰⁶. O pico em $9,3^\circ$ (2θ) apresenta uma difração muito fraca quando o polímero é de alto peso molecular.

As duas ceras parafínicas extraídas apresentam picos cristalinos cujas posições coincidem com as dos picos cristalinos do PEBD (figs.33 e 34). Uma observação mais detalhada da base destes picos cristalinos, revela que a parafina obtida a partir da evaporação do éter (resíduo I) apresenta uma pequena banda amorfa sob os picos cristalinos (fig.33), indicando um maior conteúdo amorfo. Este fato corrobora os dados dos espectros IV que apresentam uma única banda centrada em 720 cm^{-1} (fig.16) em comparação ao dublete apresentado pela outra parafina (resíduo II) (fig.17), discutidos na seção 4.1.

Os difratogramas do Parafilm apresentam um outro pico cristalino em $6,3^\circ$ (2θ), fig.31a, o qual, surpreendentemente, diminui muito de intensidade relativa e muda sua forma (alargamento do pico) quando os filmes são estirados mecanicamente (fig.31b). O PEBD não apresenta pico nesta região¹⁰⁵, e sabe-se que a cristalinidade é influenciada por efeitos de orientação provocados por elongação em filmes poliméricos¹⁰⁷. O grau de cristalinidade do Parafilm é 46% e, quando o filme é submetido a estiramento mecânico, o ordenamento do conteúdo amorfo do material provoca um aumento de cristalinidade, passando a ter um grau de cristalinidade de 58%.

Ceras parafínicas e de polietileno cristalinas apresentam picos cristalinos entre 0 e 10° (2θ) para planos (001), (002) e (003); todas as ceras apresentam difrações fracas entre 35 e 45° (θ)¹⁰⁸. Não foi possível obter o difratograma de raios-X para

PE de BGP extraído do Parafilm, devido a dificuldade de colocá-lo uniformemente sobre o suporte de amostra do aparelho de difração. Porém, como o pico cristalino em $6,3^\circ$ (2θ) não aparece nos difratogramas dos outros componentes extraídos, atribuímos este pico ao PE de BGP.

4.6 - Ensaios de estabilidade

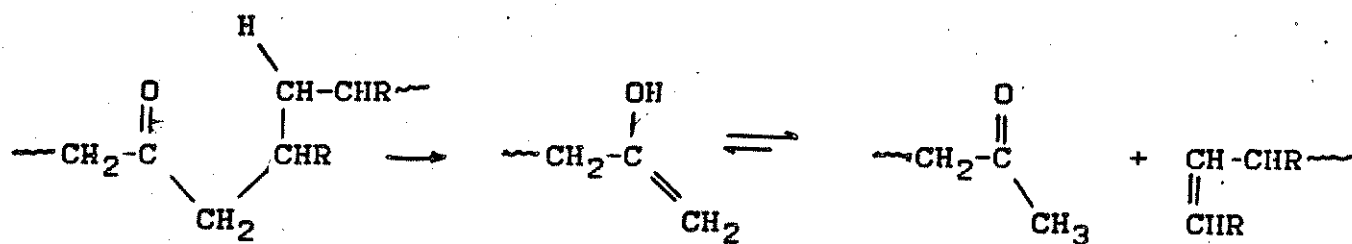
4.6.1 - Exposição do Parafilm à radiação UV

A principal causa da perda da resistência de muitos materiais poliméricos é o ataque fotooxidativo; que é uma ação conjunta do oxigênio atmosférico e da luz solar sobre sua estrutura química. Os comprimentos de onda do espectro solar, na faixa de 290 a 400 nm, são os principais responsáveis pela degradação de polímeros¹⁰⁹.

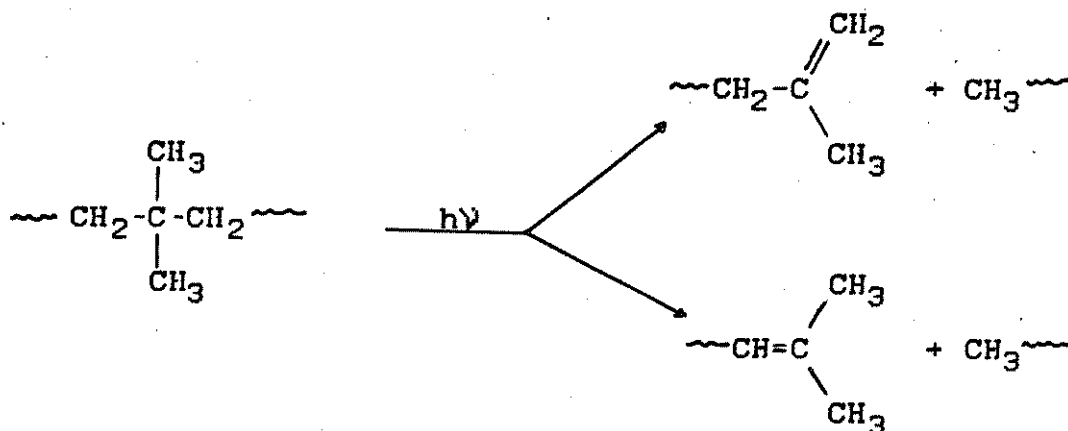
Como o Parafilm é um material utilizado basicamente sobre bancadas de laboratórios, permanecendo relativamente exposto à luz solar, há algum interesse em investigar seu comportamento frente à radiação neste intervalo de comprimento de onda.

Parafilm exposto à radiação UV fotodegrada-se; após apenas 3 horas de exposição, detectamos aparecimento de grupos carbonila e duplas ligações, através de espectrofotometria IV, sendo que bandas de absorção nesta região não haviam sido observadas antes da fotodegradação. O mecanismo de degradação com formação de insaturações é conhecido como Norrish tipo II. Consiste

na fotólise de grupos carbonila, sendo necessário haver grande quantidade de hidrogênio⁴¹⁰:



Estes produtos, de fotodegradação, são semelhantes aos obtidos de PEDD⁴¹¹. Poliisobutileno pode ser degradado através de reações de desproporção, características de grupos contendo substituintes α diferentes de hidrogênio⁴¹²:



O aparecimento de bandas de absorção na região de 2800 a 3000 cm^{-1} (fig.30), região característica de grupos metila (e metileno), deve ser devida aos subprodutos da degradação do PIB, contido no Parafilm.

4.6.2 - Intumescimento

As quantidades de líquidos sorvidas em Parafilm foram medidas gravimetricamente, e encontram-se na figura 11.

Alguns solventes intumesceram o Parafilm de tal modo que não foi possível pesá-lo novamente (Tab.4), e considerou-se com intumescimento tendendo a infinito.

Pela fig.11, notamos que a medida que a densidade de energia coesiva aumenta, diminui a quantidade sorvida destes líquidos pelo Parafilm.

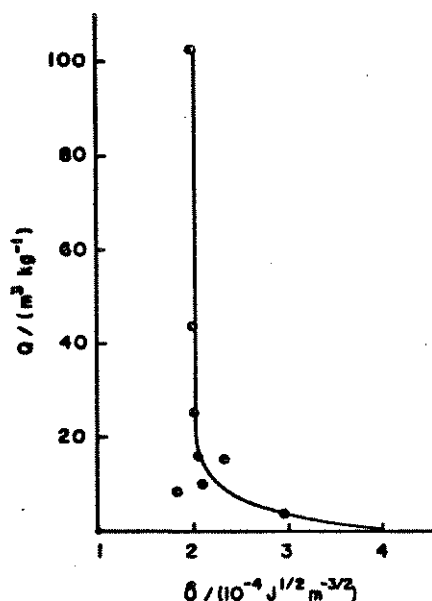


Figura 11 - Coeficientes de intumescimento de líquidos sorvidos em Parafilm como uma função dos seus parâmetros de solubilidade. $T = 27 \pm 2^\circ\text{C}$, 48 horas de contato com os vapores.

A curva Gaussiana predita por Gee et alii.⁴³ não é observada, devido a que os componentes poliméricos contidos

no Parafilm apresentam δ menor que os dos líquidos estudados. Os parâmetros de solubilidade do PE e PIB são 1,66 e 1,57 ($10^{-4} \text{ J}^{1/2} \text{ m}^{-3/2}$), respectivamente⁴⁴, portanto, observamos apenas o lado direito da curva.

O grau de cristalinidade do material afeta a quantidade de líquidos que são sorvidas em materiais poliméricos. Tentou-se obter os valores de intumescimento para o filme estirado, que apresenta uma cristalinidade maior, mas os resultados não foram satisfatórios: as quantidades sorvidas, calculadas para os filmes mais cristalinos foram maiores que para os menos cristalinos, o que não está de acordo com o esperado teoricamente, pois em polímeros cristalinos, as forças do retículo cristalino bem como as forças de interação polímero-polímero devem sobrepor-se aos efeitos de solubilização³⁴. Observou-se também, que havia discrepâncias significativas entre os valores obtidos para dois filmes no mesmo solvente (o experimento foi feito em duplicata). Por isso os dados não foram apresentados.

4.7 - Ensaios mecânicos

Os resultados dos ensaios mecânicos realizados com o Parafilm mostram que o filme exibe uma grande deformação antes da ruptura, chegando a atingir 7 vezes seu comprimento inicial (Tab. 2). A curva de força deformação do filme (fig.35a) não é comparável a nenhuma das curvas da fig.2. Este fato é consequência da natureza do material, ou seja, sendo uma mistura de elastômero

(amorfo) e materiais duros e quebradiços (ceras cristalinas), seu comportamento frente a uma tensão aplicada é intermediário entre os destes materiais.

A cristalinidade de um polímero é um fator importante na determinação das propriedades mecânicas dos produtos¹¹⁴. A tensão a ruptura diminui quando o filme é submetido a radiação UV. O filme torna-se quebradiço, sendo a curva de deformação completamente diferente da obtida antes da degradação (fig.35b). Esta mudança na deformação elástica observada no material, é devido a mudanças estruturais causada pela fotooxidação¹¹⁵. O polietileno quando fotooxidado tem a tendência de formar ligações cruzadas²⁵, enquanto que o polisobutileno tende a degradar-se com cisão nas cadeias²⁵.

Para moléculas de mesma massa molar, o aumento da densidade de ligações cruzadas deveria ser acompanhado por um aumento na elasticidade, visto que as ligações cruzadas são responsáveis pelo comportamento entrópico-elástico (apresentado na seção 1.5.2.2). Contudo, tem sido observado¹¹⁵ que efeitos de ligações cruzadas podem ser superados por uma cristalização adicional do polímero. Esta cristalização adicional (ou quimlocristalização secundária) é explicada assumindo-se que os segmentos das cadeias resultantes da fotooxidação, presentes na região amorfa, podem cristalizar-se, devido à sua mobilidade durante a exposição à radiação¹¹⁶.

A luz solar é a principal responsável pelos efeitos de im-temperismo em materiais poliméricos expostos ao ar livre; porém, poucos trabalhos tem sido feito com materiais envelhecidos natu-

ralmente¹¹⁷. Portanto, a correlação dos resultados obtidos entre o envelhecimento natural e através de radiação UV não está completamente estabelecida¹¹⁸; contudo, este último método tem a vantagem de reduzir o tempo do experimento.

4.8 - Massas molares médias

A primeira tentativa de determinação de massa molar das parafinas foi feita pelo método de Rast¹¹⁹, porém os resultados não foram satisfatórios.

Os resultados obtidos através de osmometria de pressão de vapor foram 0,430 e 0,390 kg mol⁻¹ para os resíduos (I) e (II), respectivamente. As cadeias carbônicas das parafinas, presentes no Parafilm, contém aproximadamente 28 a 30 átomos de carbono; e não são portanto, ceras microcristalinas (confirmando os dados de DSC).

Sabe-se que a massa molar de um composto, bem com a cristalinidade, influenciam na solubilidade do mesmo. A diferença de massas molares entre as parafinas não justifica a diferença de solubilidade em éter apresentada. Portanto, a diferença de solubilidade deve estar relacionada com a diferença de cristalinidade das mesmas (seção 4.5).

A faixa de concentração das soluções de Parafilm em p-xileno utilizada para medidas de viscosidade foi estabelecida a partir de resultados preliminares. A faixa de concentração ideal obtida está entre 0,5 e 0,05 g/dl, com viscosidades relativas de

1,77 a 1,08, respectivamente. Em polímeros, a faixa de concentração recomendada para este tipo de medida, encontra-se dentro dos limites por nós estabelecidos²⁰.

As retas de viscosidade específica e inerente em função da concentração são apresentadas na fig.9. A regressão linear destas retas fornece um coeficiente de correlação de 0,81, para a reta resultante dos dados de viscosidade aplicados à equação de Kraemer (viscosidade inerente, $\ln \eta_r/C$) e 0,79 para a reta referente a equação de Huggins (viscosidade reduzida, η_{sp}/C). Os coeficientes lineares obtidos por extrapolação $C \rightarrow 0$, praticamente coincidem no mesmo ponto, sendo 1,32 dl/g para $\ln \eta_r/C$ e 1,33 dl/g para η_{sp}/C . A viscosidade intrínseca foi a média destes coeficientes.

Para o cálculo da massa molar média viscosimétrica (M_v) a partir da viscosidade intrínseca foi admitido a seguinte hipótese: os parâmetros que definem a eq.28; K e a, para o PEBD são iguais ao do Parafilm, dissolvido no mesmo solvente e temperatura. O valor obtido foi igual a 56 kg mol^{-1} .

Com os mesmos cuidados experimentais, obtivemos as massas molares do PE, $M_v = 14,7 \text{ kg mol}^{-1}$, e PIB, $M_v = 1,41 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$. Polietileno com esse valor de massa molar é considerado polietileno de baixo grau de polimerização (PE de BGP). Estes compostos assemelham-se mais as ceras de polietileno que a PEBD, visto que o pico de fusão (T_m) no termograma de DSC encontra-se em 100°C , região prevista para cera de polietileno²⁴, entretanto para o PE varia entre 115 e 135°C , dependendo de sua densidade²⁴.

Dificuldades experimentais foram encontradas para solubilização da amostra de PIB. O problema foi solucionado com termostatização e agitação das amostras por aproximadamente 48 horas, antes de começar as medidas. Foram feitas medidas em tolueno e cicloexano, obtendo-se valores de viscosidade intrínseca de 2,04 e 4,64 dl/g, respectivamente; tendo sido utilizados para efeito de cálculo os dados obtidos com cicloexano. A viscosidade intrínseca em um solvente pobre é, em geral mais baixa que em um bom solvente e a dependência da temperatura também é mais pronunciada; os valores de viscosidade intrínseca obtidos confirmam os dados da literatura: o cicloexano é melhor solvente, para o PIB, que o tolueno¹²². O valor de viscosidade intrínseca encontrado, 4,64 dl/g, é coerente com o valor obtido para o PIB, no mesmo solvente à mesma temperatura por outros autores¹²², 4,75 dl/g e M_v igual $1,46 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$, para uma fração de PIB com massa molar de $1,26 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$.

O cromatograma de permeação em gel do Parafilm, fig.36, apresentou uma banda correspondente à espécie de alto peso molecular ($M_w = 511 \text{ kg mol}^{-1}$), a qual corresponde ao PIB. O valor de viscosidade intrínseca é 4,86, porém não foi possível obter o valor de M_v , pois a literatura não apresenta os valores de K e a para o PIB em 1,2,4-triclorobenzeno, que é o solvente utilizado no GPC. O valor de M_w está bem abaixo do valor obtido por medidas viscosimétricas ($M_v = 1,41 \cdot 10^3 \text{ kg mol}^{-1}$); e se calculássemos o valor de M_v , este seria menor ainda. O aparelho de GPC utilizado está calibrado para o PE linear, o qual apresenta um volume menor que a molécula de PIB. Portanto, nada podemos afirmar sobre o

significado do valor de M_w com respeito ao PIB; apenas que o tempo de eluição do PIB, nesta blenda, corresponde ao tempo de eluição de uma fração de PE com $M_w = 511 \text{ kg mol}^{-1}$.

Não foi possível calcular a massa molar dos componentes da banda 2 do cromatograma, devido a sobreposição das mesmas.

Após a separação dos componentes obtivemos o cromatograma de GPC do PE de BGP, fig.37. Os valores obtidos de M_n e o índice de polidispersão indicam haver uma mistura de PE que vai desde cera de polietileno ($2,5 \text{ kg mol}^{-1}$) até PE de baixo grau de polimerização (31 kg mol^{-1}). A mistura destes componentes apresenta um valor de M_n igual a $8,5 \text{ kg mol}^{-1}$.

O valor da massa molar viscosimétrica obtida por GPC é 89 kg mol^{-1} . Este valor é maior que o valor por nós obtidos; esta diferença pode estar relacionada com o problema de dessolubilização da amostra, acima citado, além do solvente, temperatura e técnicas serem diferentes.

4.9 - Características dos componentes presentes no Parafilm

Polímeros são geralmente misturados para obter produtos com características específicas. O Parafilm é um material de alta flexibilidade, excepcional elasticidade e boa inércia química; estas qualidades estão relacionadas com sua composição química.

Dos quatro componentes isolados, somente o PIB tem propriedades apropriadas para formação de filmes (devido ao alto peso molecular). Portanto, os outros três são modificadores de propriedades químicas e/ou mecânicas.

O PIB é um material amorfo, elástico e transparente. Devido à ausência de cristalinidade, baixa temperatura de transição vítrea (-70°C) e fracas forças intermoleculares, PIB é um elastômero; sendo baixa a estabilidade mecânica dos filmes obtidos de PIB puro. A mobilidade pode ser diminuída, ou eliminada, pela adição de PE¹⁰². PIB é usado em várias aplicações onde a inércia química e baixa permeabilidade a gases são desejadas; ainda, fornece elasticidade em blendas com ceras e outros polímeros¹²³.

O PIB proporciona elasticidade ao Parafilm. Porém, o Parafilm não se comporta como um elastômero: ao ser estirado não restitui à posição inicial. Esta característica pode estar relacionada com dois fatores: a presença de coras parafínicas e de polietileno, e ainda, o PIB pode cristalizar sob ação mecânica, o que colaboraria para aumentar o módulo de elasticidade do filme.

Polietileno e a cera parafínica cristalina, quando misturados com elastômero, tem a capacidade de aumentar a tensão a elongação e elongação à ruptura, bem como a resistência ao impacto. Além disso, são materiais relativamente inertes, o PE por exemplo, não é solúvel em nenhum solvente a temperatura ambiente. Estas propriedades estão de acordo com as características gerais do Parafilm.

Quando polietileno e polioisobutileno são misturados, a blenda resultante é um material particulado^{7,124}, característica de blendas incompatíveis. Contudo, a literatura também relata dados indicando uma mistura termodinamicamente estável¹²⁵. A parafina mais amorfa pode agir como plastificante, funcionando

como um "solvente amorfo" na mistura, melhorando a processabilidade da mesma. Observou-se ainda, que o antioxidante fenólico, isolado do filme, apresenta solubilidade preferencial na parafina amorfa.

4.10 - Perspectivas

O preço atual do rolo com 4 metros de Parafilm é Cz \$ 25000,00. Este é um preço muito alto para um material com uso tão amplo e frequente no nosso ambiente de trabalho e áreas correlatas. Este alto custo deve-se ao fato do material ser importado; visto que os materiais componentes do filme são baratos: elastômeros e sub-produtos do petróleo.

Adquirimos amostras de ceras parafínicas e de polietileno (CERALIT), e ainda uma amostra de PIB (Polysciences, Inc.), mas de massa molar muito baixa ($M_w = 11 \text{ kg mol}^{-1}$). O PE não é o mesmo utilizado na fabricação de Parafilm, pois apresenta duas endotermas de fusão no termograma de DSC, enquanto que o PE extraído do Parafilm contém uma única banda, figs.29 e 27d, respectivamente. Além disso, a massa molar fornecida pelo fabricante, 3 kg mol^{-1} , é inferior a do PE extraído. O PIB é de massa molar baixa e apresenta-se como um líquido muito viscoso; completamente diferente do PIB contido no Parafilm. Com esses materiais foi impossível obter um filme similar.

Acreditamos contudo, que seria possível substituir o PIB, o qual não é fabricado no Brasil¹²⁶, por um outro elastômero

com propriedades similares, e obter um filme semelhante ao Parafilm, com matéria prima e tecnologia nacionais.

CONCLUSÃO

O trabalho experimental apresentado nesta Tese permite caracterizar o filme de Parafilm "M" quanto a:

1 - Composição química:

Trata-se de uma blenda contendo PIB (35%, $M_v = 1,4 \cdot 10^3$ kg mol⁻¹); PE de BGP (15%, $M_n = 31$ kg mol⁻¹), parafina mais cristalina (26%, $M_n = 0,390$ kg mol⁻¹) e parafina com menor conteúdo cristalino (24%, $M_n = 0,430$ kg mol⁻¹). A blenda contém um antioxidante não identificado.

2 - Estabilidade:

O filme intumescce ligeiramente em dioxano, acetona, nitrobenzeno, isopropanol, ácido acético, metanol, anidrido acético e tetraidrofurano; e dissolve em clorofórmio, benzeno e tetracloreto de carbono, à temperatura ambiente.

A blenda fotodegrada rapidamente (3 horas) sob luz UV, $\lambda > 300$ nm; a degradação provoca diminuição substancial da ductilidade.

O filme sofre decomposição total a 480°C.

3 - Propriedades mecânicas

O filme é semicristalino; a cristalinidade está associada às parafinas e ao PE de BGP, e pode ser aumentada sensivelmente por orientação induzida através de estiramento.

O material é dúctil, apresentando alongação à ruptura maior que 400% e tensão de ruptura média de 6,0 Nm⁻².

Ademais, foi desenvolvido um método quantitativo de separação de misturas contendo PIB e PE de BGP. O método é simples e bastante reprodutível, obtendo-se separação completa a nível de espectrofotometria no infravermelho convencional.

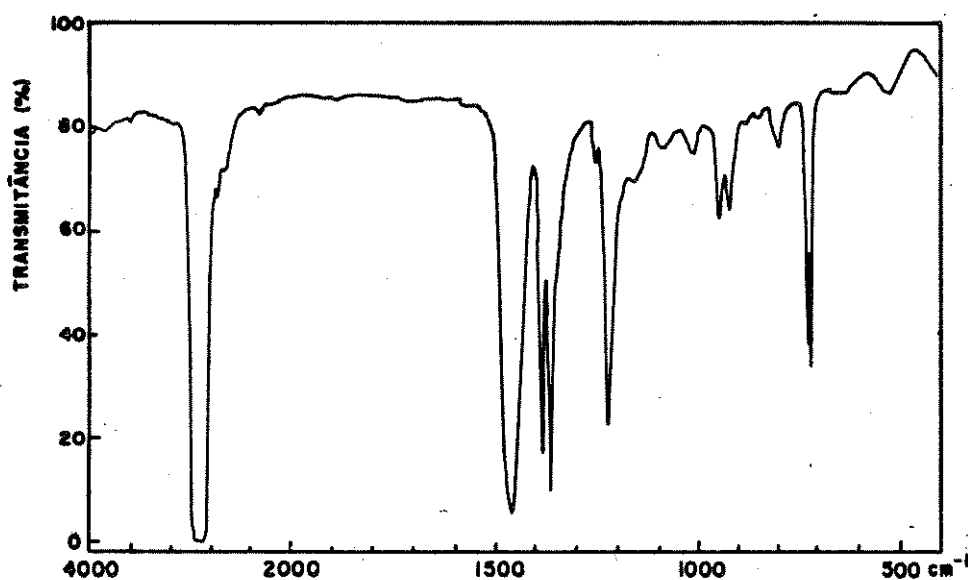


Figura 12 - Espectro no infravermelho por transmissão do Para-film.

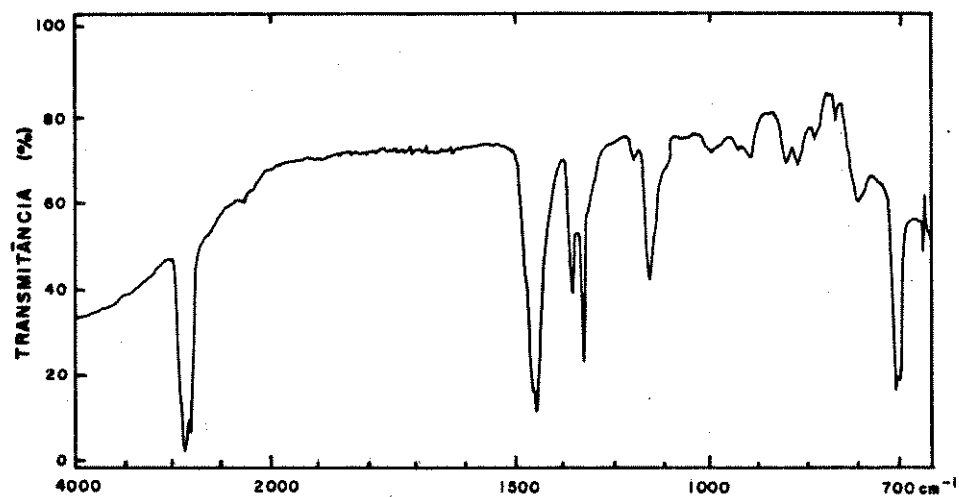


Figura 13 - Espectro no infravermelho por refletância do Para-film.

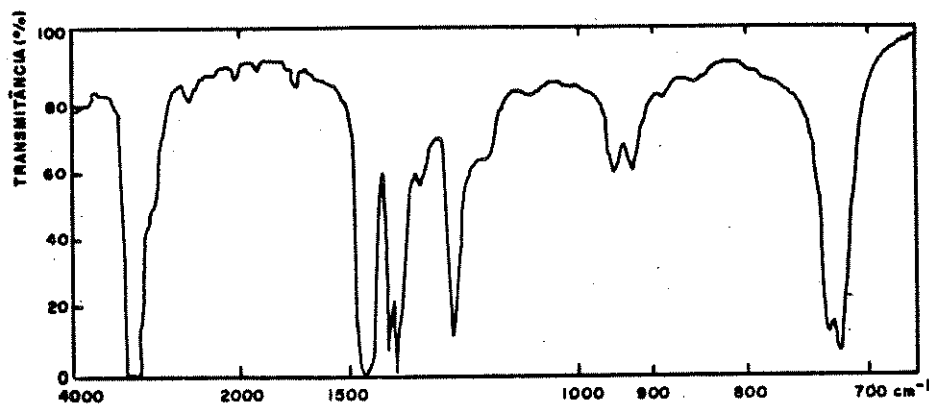


Figura 14 - Espectro no infravermelho por transmissão da mistura PE:PIB (75:25), por Haslam^{95b}.

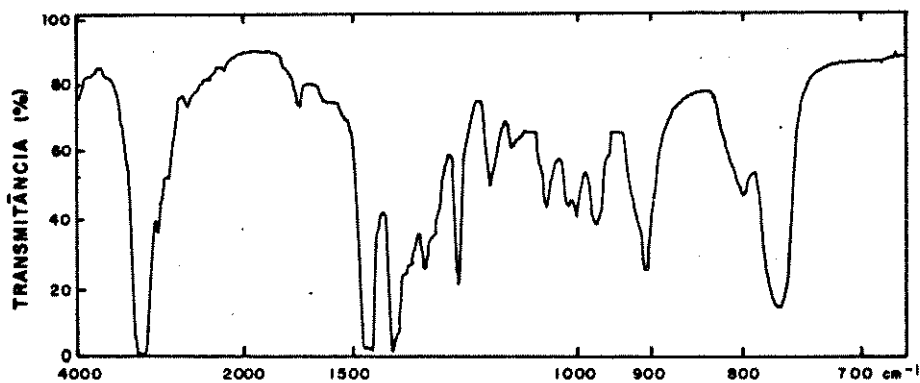


Figura 15 - Espectro no infravermelho por transmissão de polibutileno, por Haslam^{95c}.

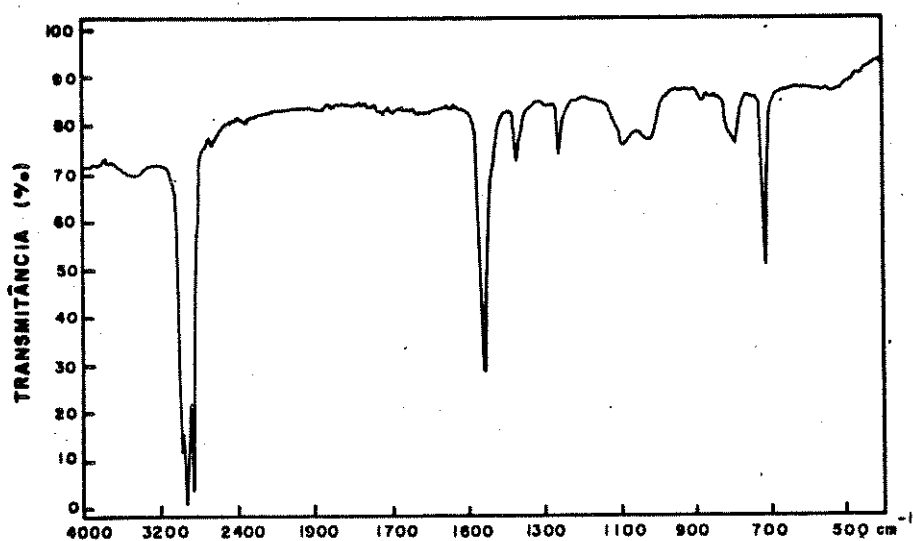


Figura 16 - Espectro no infravermelho por transmissão de cera parafínica isolada dos filmes, em pastilhas de KDr. Os picos entre 800 e 1260 cm^{-1} são atribuídos a antioxidante.

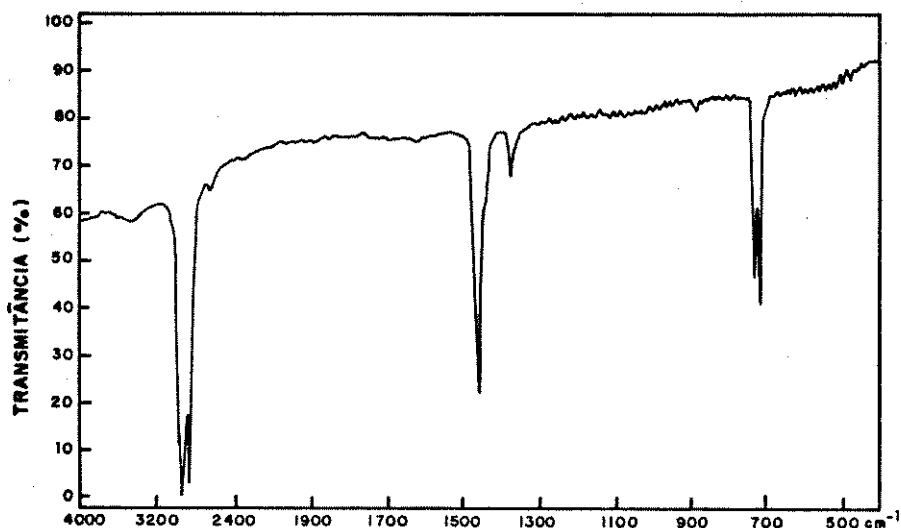


Figura 17 - Espectro no infravermelho por transmissão de cera parafínica mais cristalina isolada dos filmes, em pastilha de KDr.

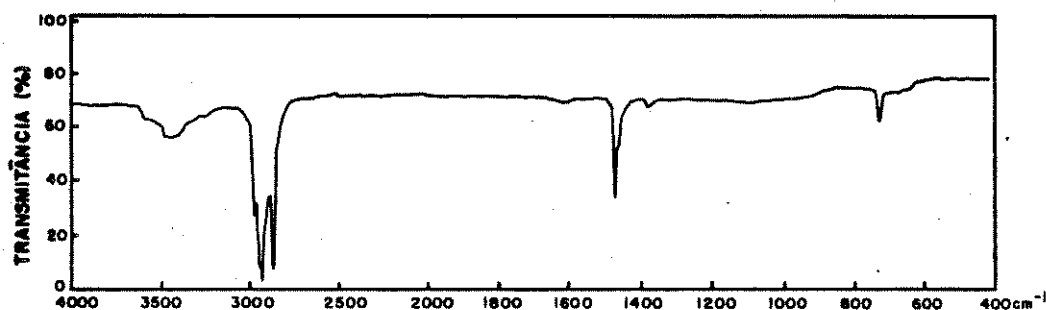


Figura 18 - Espectro no infravermelho por transmissão de cera parafínica comercial (CERALIT), em pastilha de KBr.

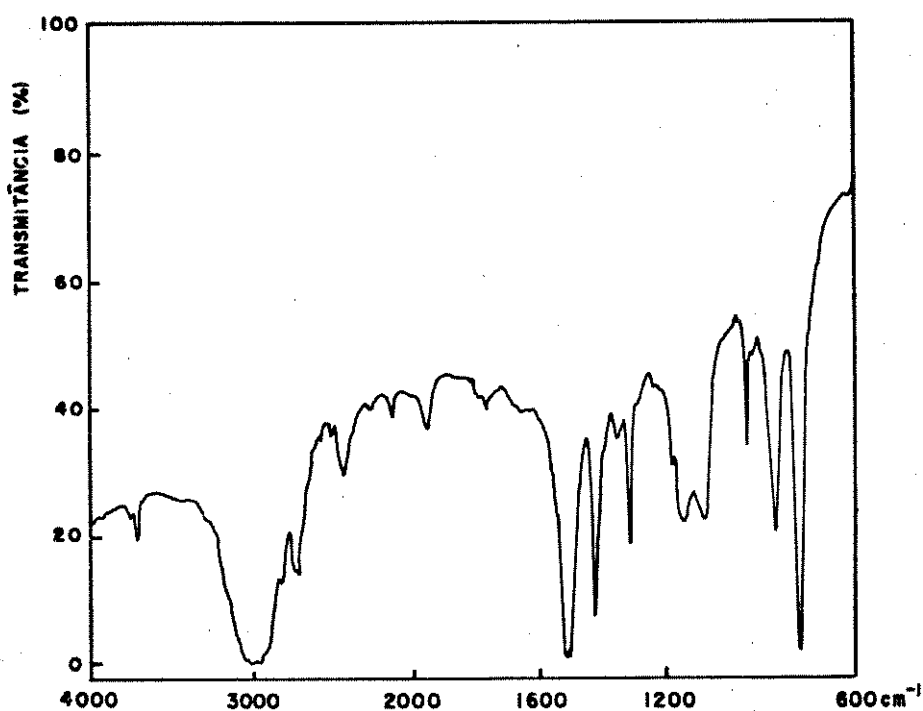


Figura 19 - Espectro no infravermelho por transmissão, com transformada de Fourier, do antioxidante presente no Parafilm.

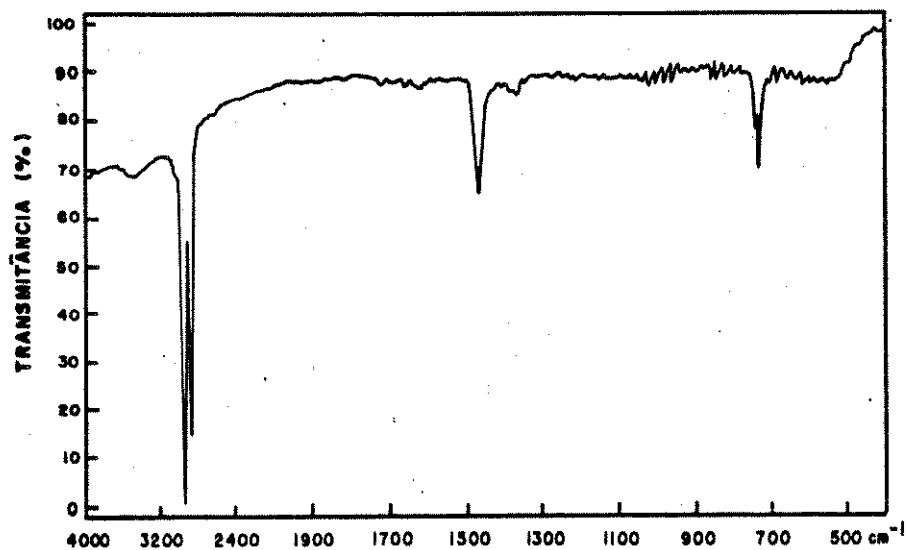


Figura 20 - Espectro no infravermelho por transmissão do polietileno de baixo grau de polimerização isolado dos filmes, em pastilha de KBr.

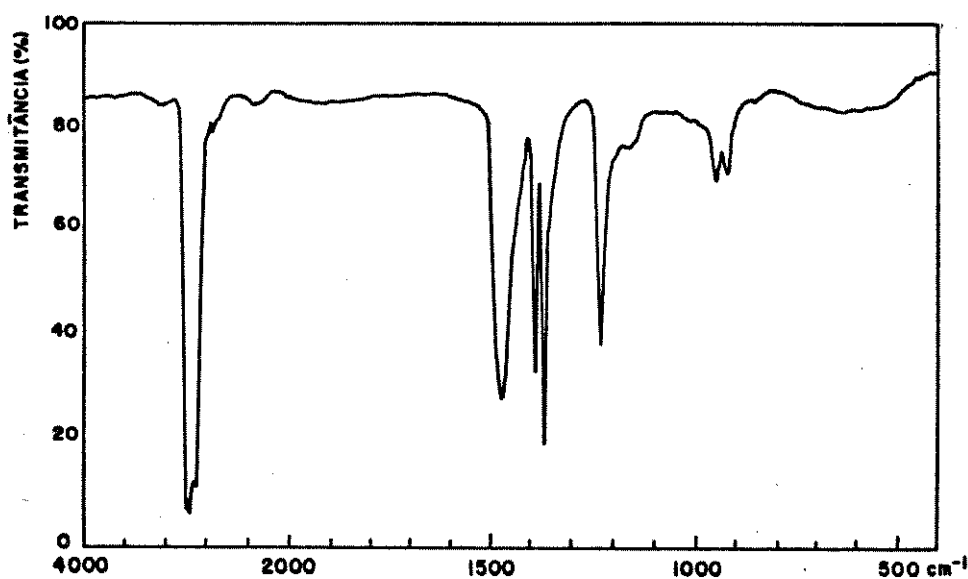


Figura 21 - Espectro no infravermelho do filme de políisobutileno isolado do Parafilm.

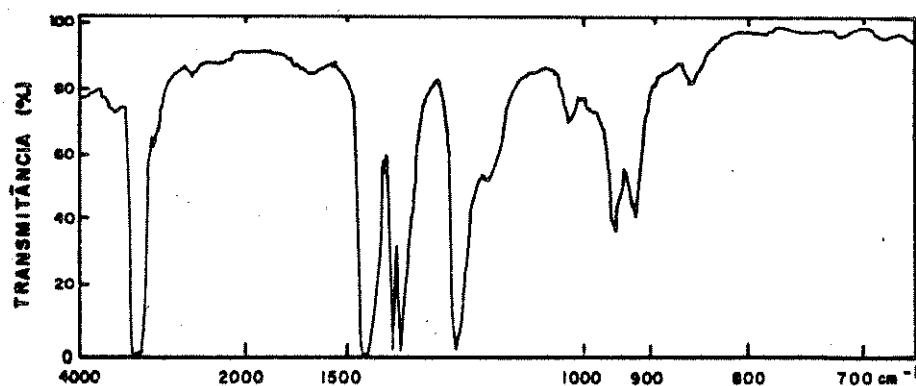


Figura 22 - Espectro no infravermelho por transmissão de políiso-
butileno, por Haslam^{95a}.

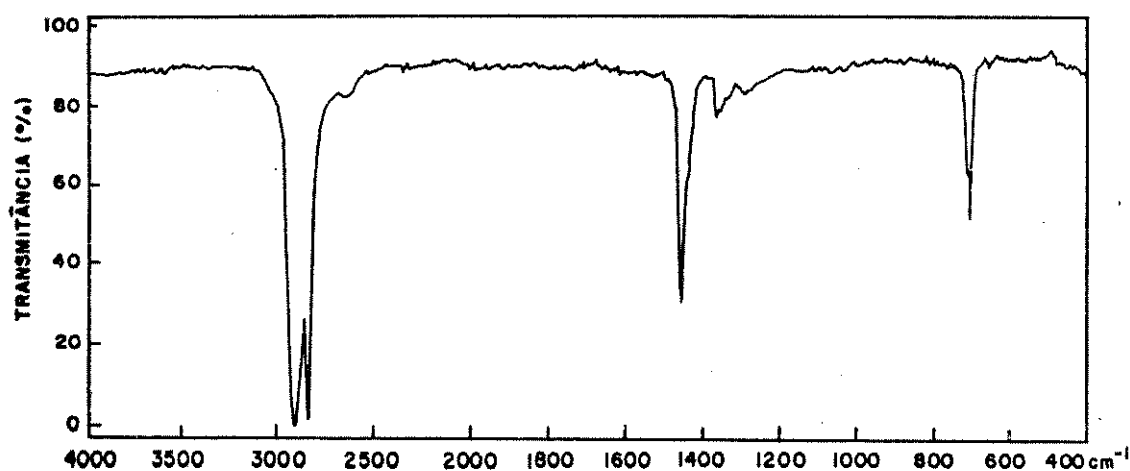


Figura 23 - Espectro no infravermelho por transmissão de filme
de polietileno de baixa densidade comercial (Poliole-
finas).

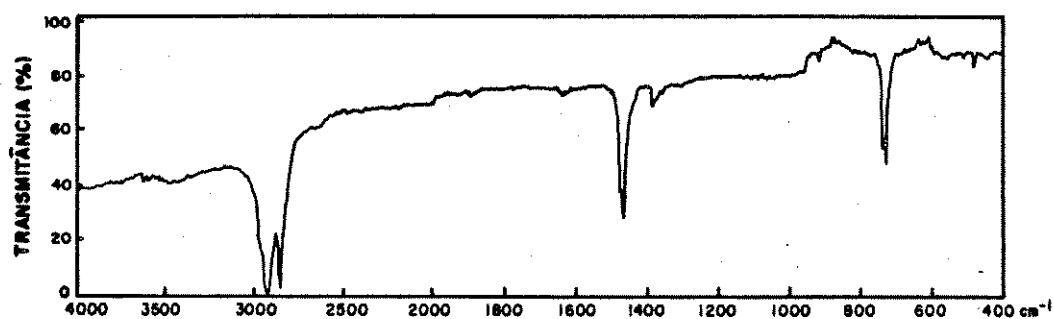


Figura 24 - Espectro no infravermelho por transmissão de cera de polietileno comercial (CERALIT), em pastilha de KBr.

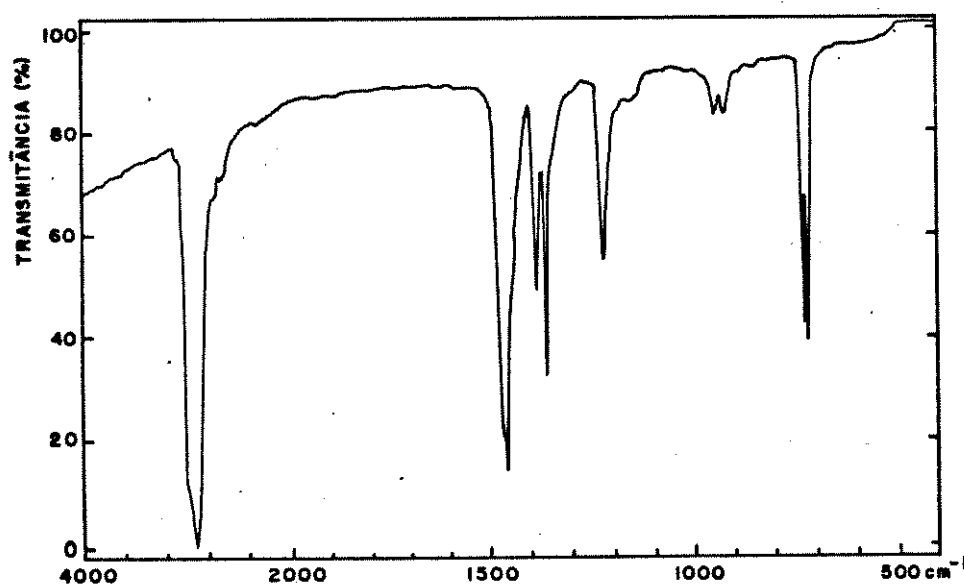


Figura 25 - Espectro no infravermelho por transmissão da mistura PE:PIB (77:23).

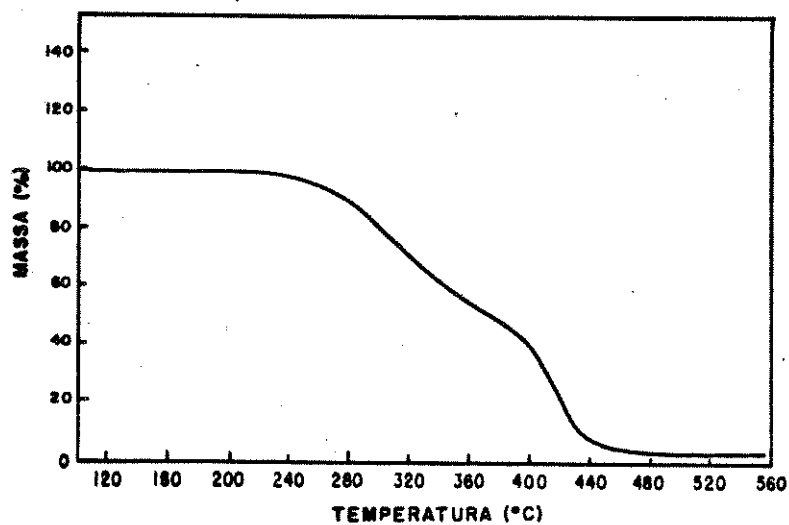


Figura 26 - Termograma de TGA do Parafilm. Velocidade de aquecimento: $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

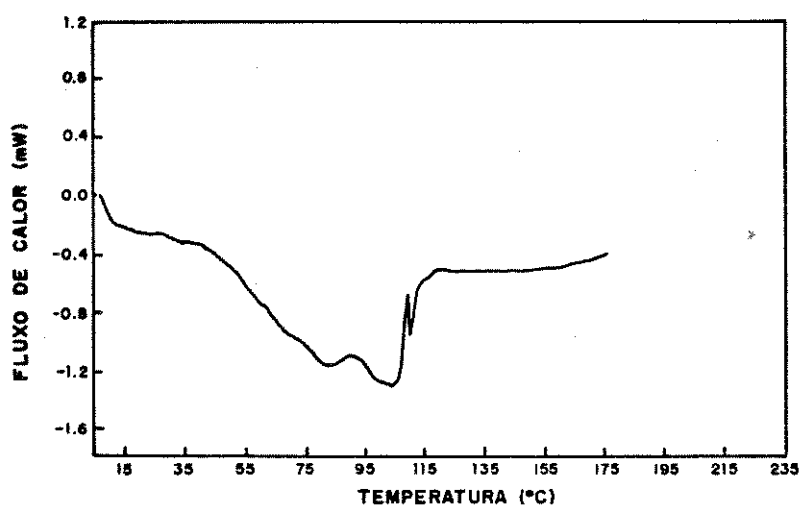


Figura 29 - Termograma de DSC de cera de polietileno comercial (CERALIT). Velocidade de aquecimento: $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

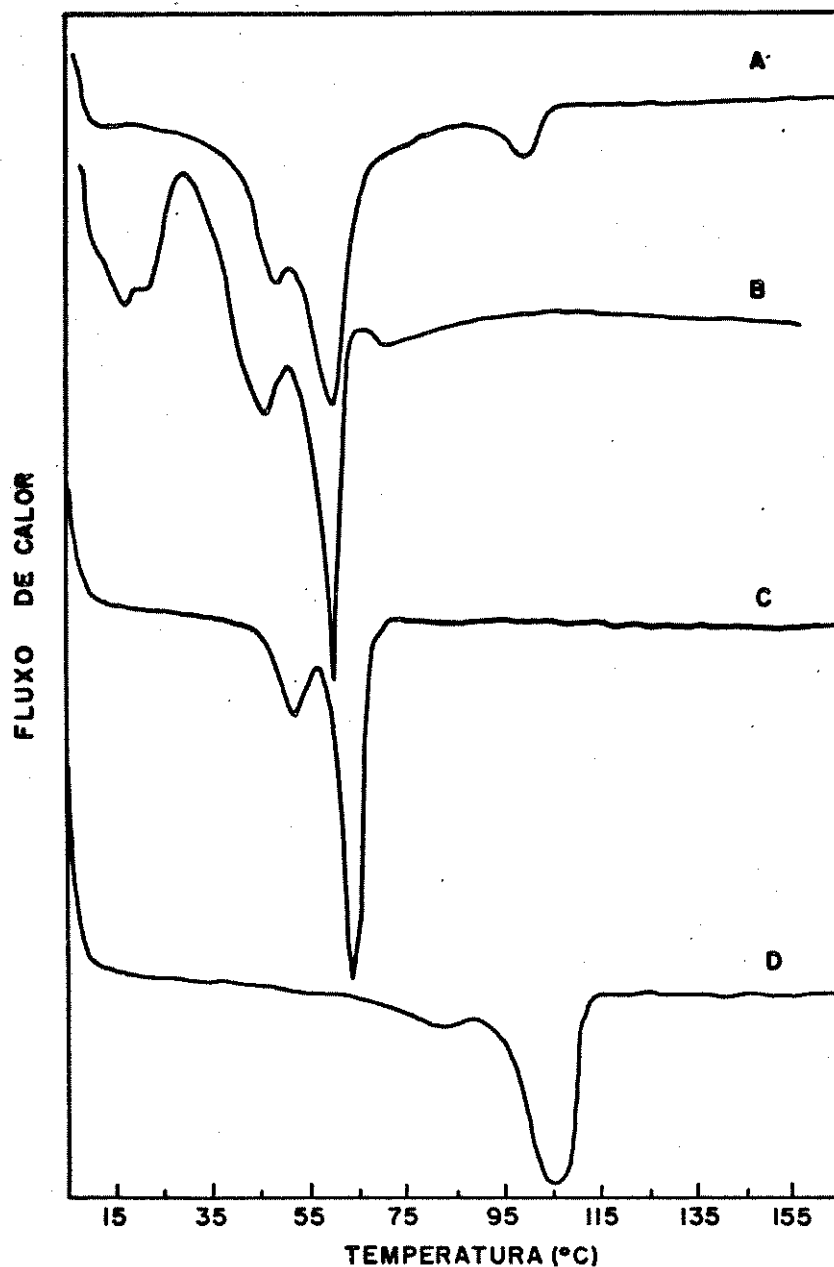


Figura 27 - Termogramas de DSC de: a) Parafilm; b) cera parafínica com menor conteúdo cristalino; c) cera parafínica mais cristalina e d) polietileno de baixo grau de polimerização. As três últimas substâncias são produtos de extração do Parafilm. Velocidade de aquecimento: $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

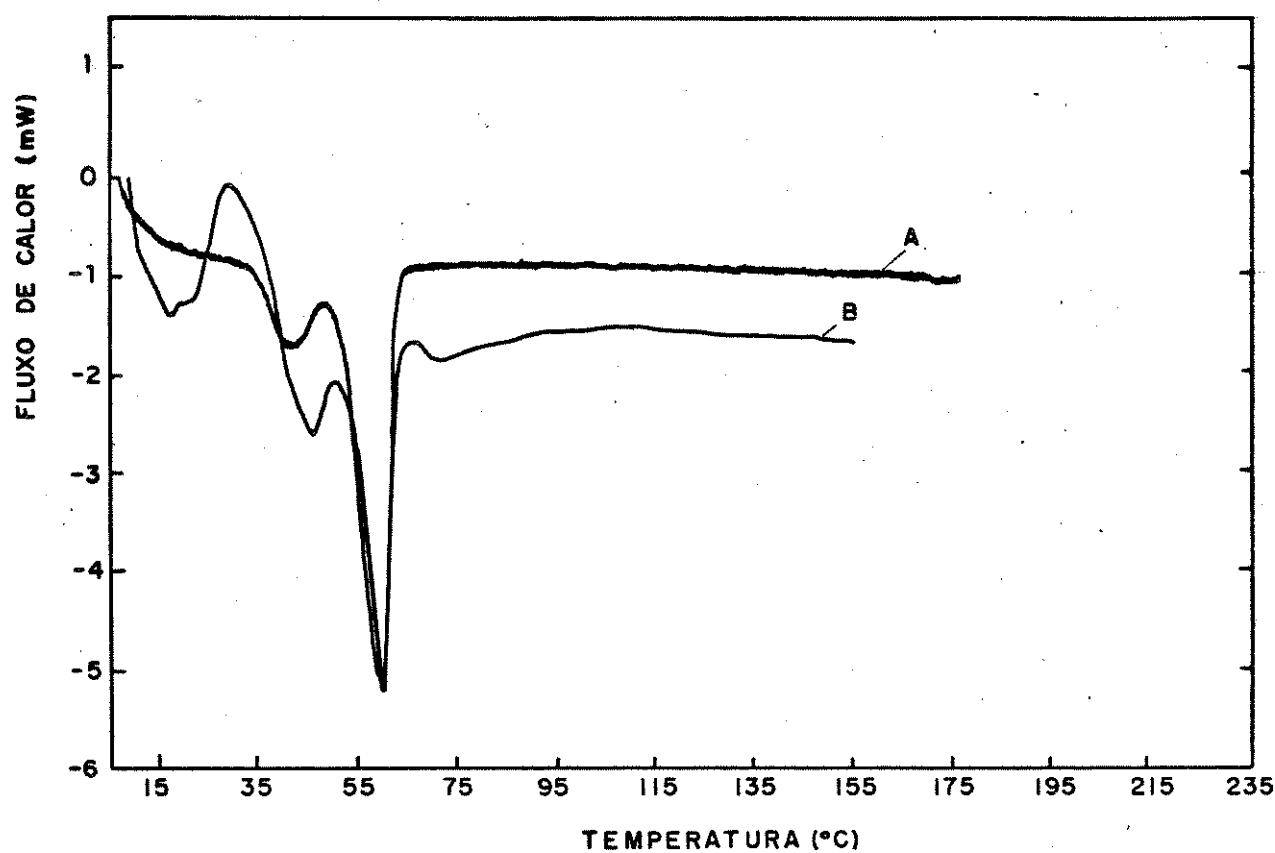


Figura 28 - Termogramas de DSC de: a) cera parafínica comercial (CERALIT) e b) cera parafínica extraída do Parafilm (com menor conteúdo cristalino). Velocidade de aquecimento: $10^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

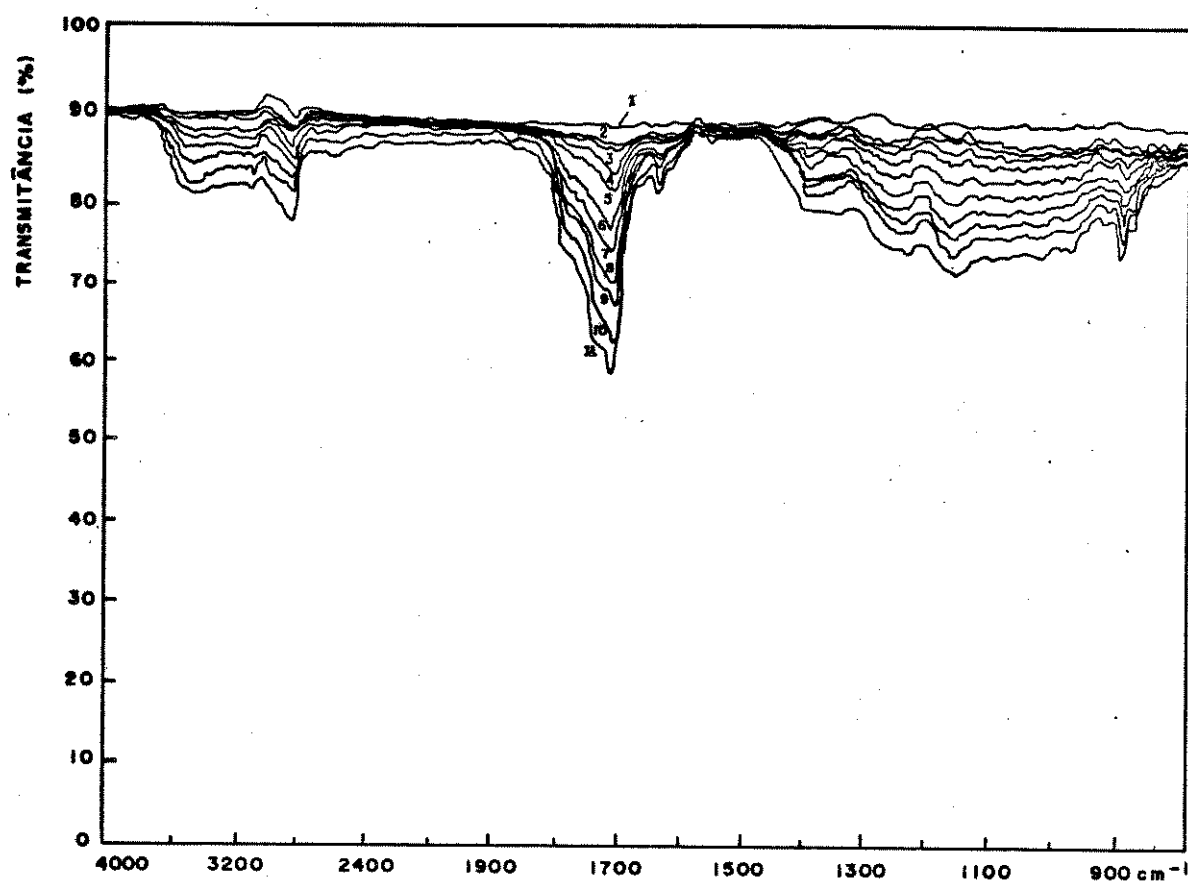


Figura 30 - Espectros diferenciais no infravermelho por transmissão do filme exposto à radiação UV ($\lambda > 300$ nm).
Tempos de exposição (horas): 1) 0, 2) 3, 3) 6, 4) 12, 5) 24, 6) 52, 7) 72, 8) 96, 9) 120, 10) 192 e 11) 296.

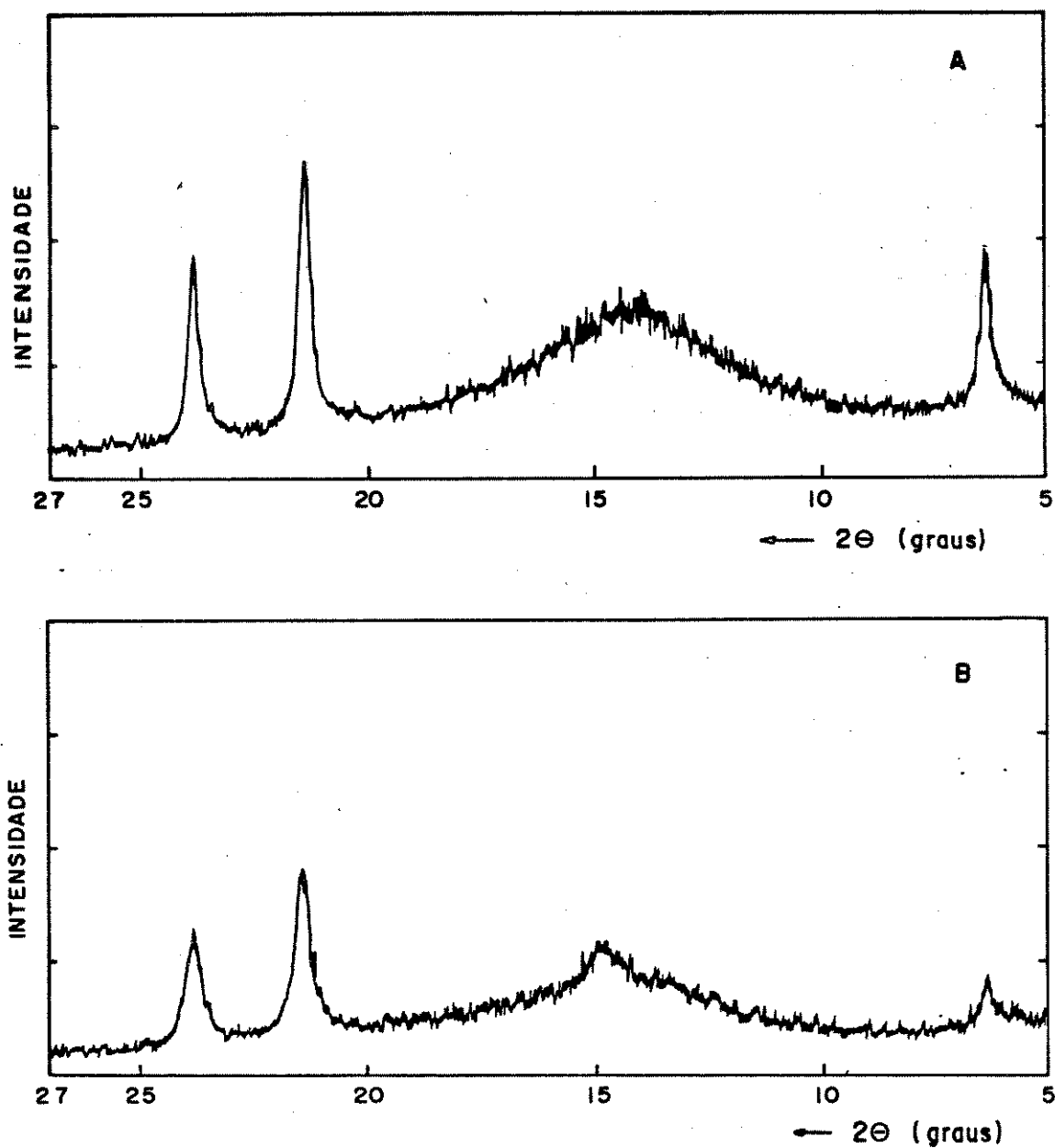


Figura 31 - Difratoigramas de raios-X do Parafilm: a) normal e, b) estirado mecanicamente à ruptura. A radiação é Cu - K α gerada a 40 KV e 20 mA.

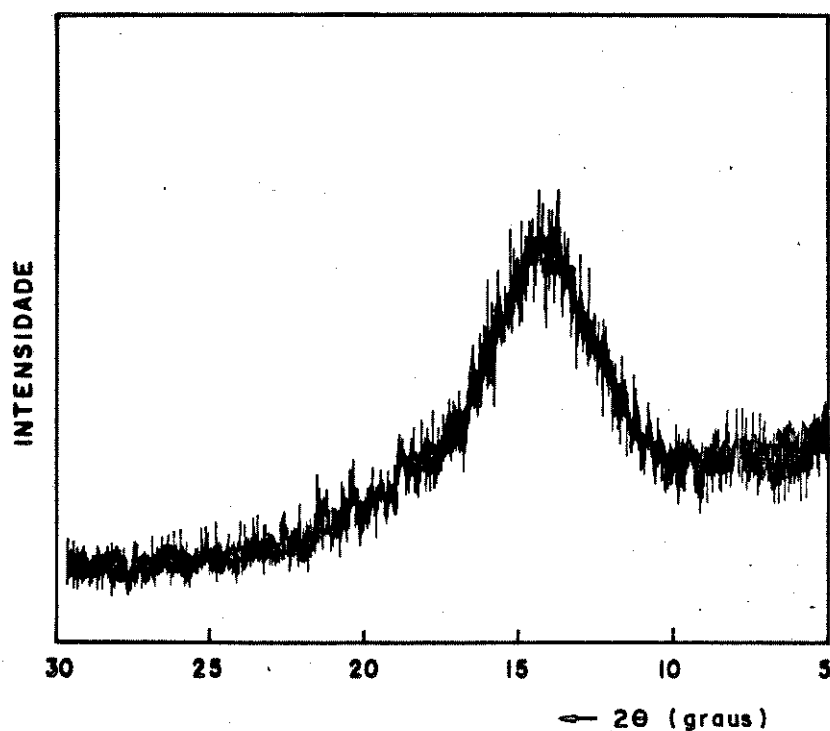


Figura 32 - Difratograma de raios-X do políisobutileno extraído do filme. A radiação é Cu-K α gerada a 40 Kv e 20 mA.

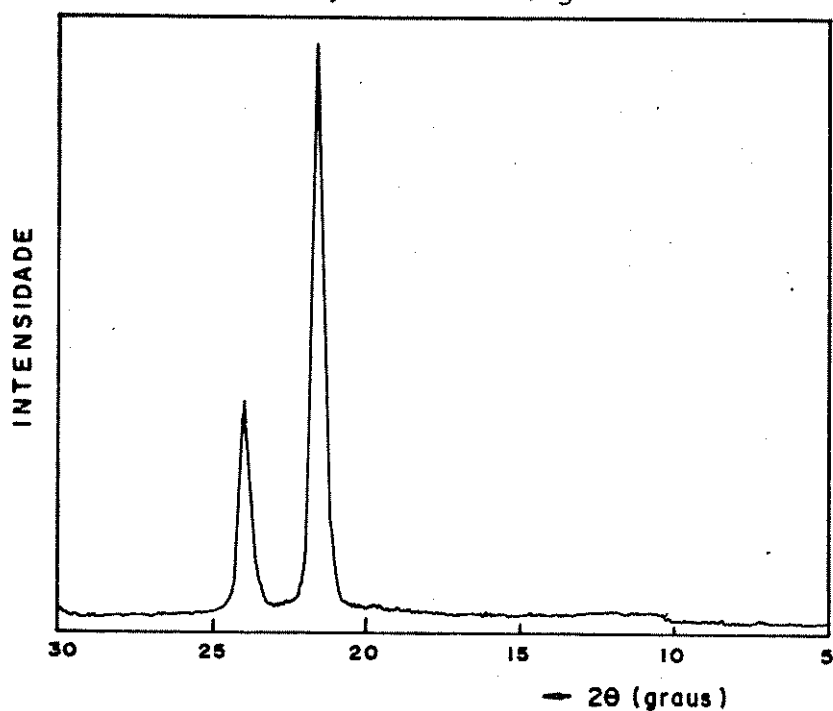


Figura 33 - Difratograma de raios-X da parafina com menor conteúdo cristalino. A radiação usada é Cu-K α gerada a 40 KV e 20 mA.

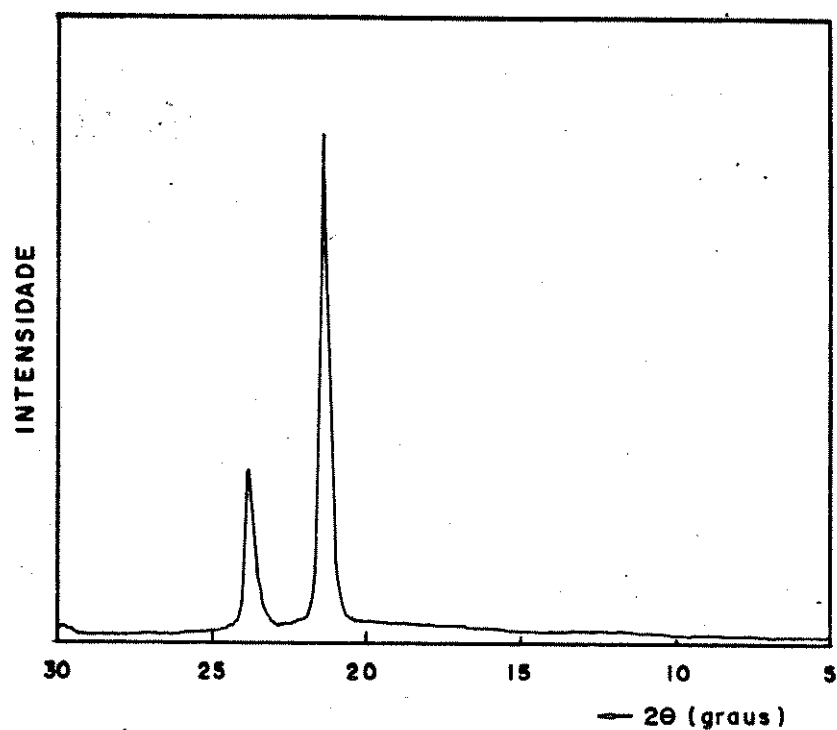


Figura 34 - Difratoograma de raios-X da parafina mais cristalina.

A radiação usada é Cu-K α gerada a 40 KV e 20 mA.

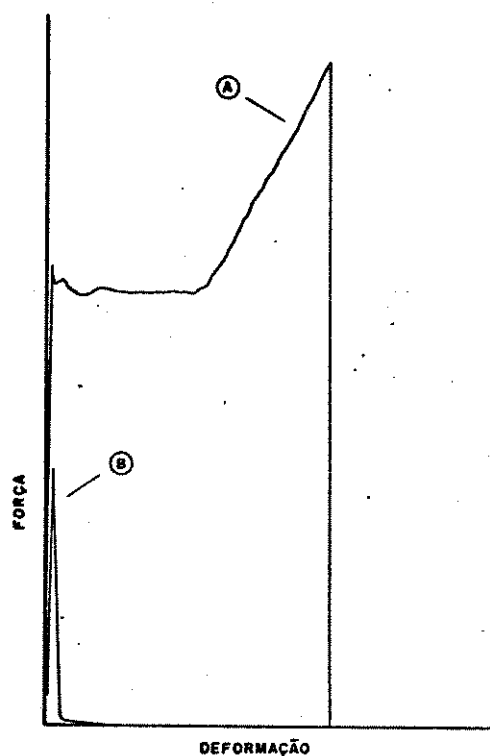


Figura 35 - Curvas de força em função do deslocamento: a) Parafilm e b) Parafilm irradiado (267 horas), segundo a ASTM D 881⁸⁴.

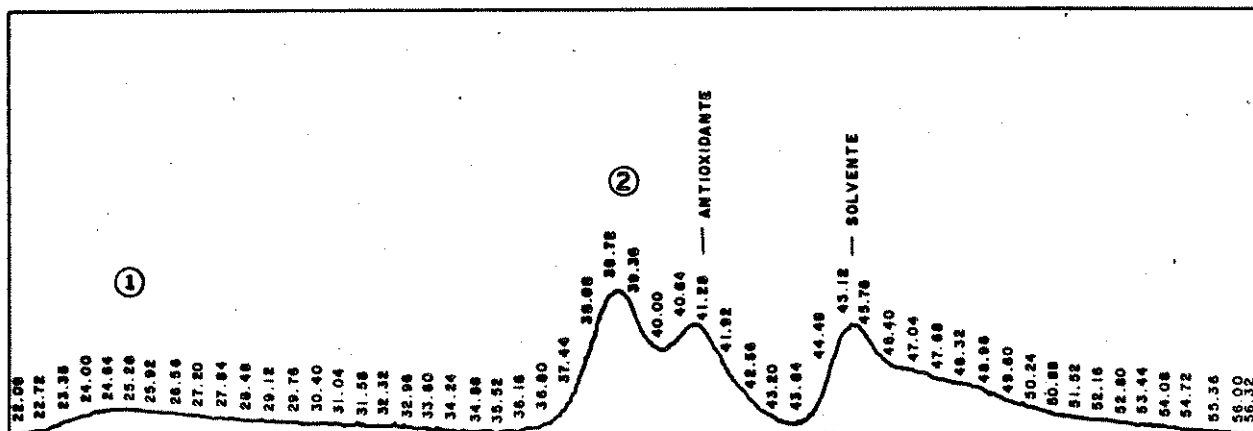


Figura 36 - Cromatograma de permeação em gel do Parafilm. Solvente: 1,2,4-triclorobenzeno.

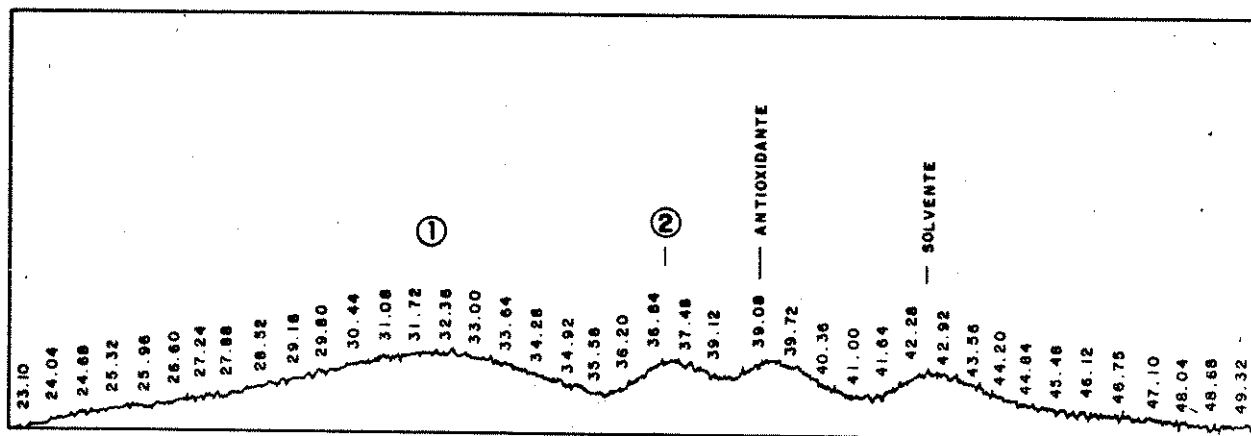


Figura 37 - Cromatograma de permeação em gel do polietileno de baixo grau de polimerização. Solvente: 1,2,4-triclorobenzeno.

6. REFERENCIAS

1. H.G. Elias, "Macromolecules", Vol.1, Plenum Press, New York, 1977. Cap.12.
2. *ibid* Cap.11.
3. O. Olabisi, L.M. Robeson, e M.T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979. Cap.4.
4. *ibid* Cap.1.
5. D.R. Paul, "Polymer Blends" (D.R. Paul e S. Newman, eds.), vol.1, Academic Press, New York, 1978. Cap. 1.
6. A.F. Barton, "Handbook of Solubility and others Cohesion Parameters", CRC Press, Florida, 1985. p.413.
7. Ref.5 Cap.2.
8. H.G. Elias, "Macromolecules", Vol.2, 2ª ed., Plenum Press, New York, 1984. Cap.35.
9. Primerica (ex-American Can Company): folheto informativo.
10. S.C. Dexter, e K.E. Lucas, *J. Colloid Interf. Sci.*, **104** 15 (1985).
11. D.W. Davis, *Paper Trade J.*, **123**, 33 (1946).
12. D.P. Grettie, R.M. Kramer, e D. Bartosova, *Biochem. Med.*, **3**, 84 (1969).
13. Kirk-Othmer (eds.); "Ency. Chem. Tech.", 2ª ed., John Wiley & Sons, New York, 1970. Vol.22, pp.156-157.
14. H. Bennett, "Industrial Waxes", vol.2, Chemical Publishing Company, New York, 1963. Cap.7.
15. N.M. Bikales, "Ency. Polym. Sci. and Tech.", John Wiley &

- Sons, New York, 1971. Vol.14, p.768.
16. H. Bennett, "Industrial Waxes", vol.1, Chemical Publishing Company, New York, 1963. Caps.1 e 2.
 17. Ref.13 Vol.15, p.92.
 18. Normas Explicativas da Nomenclatura de Bruxelas - Cap.27 -
 19. F.J. Ludwig, *Anal. Chem.*, **37**, 1737 (1965).
 20. R. Miller, *Thermoch. Acta*, **41**, 93 (1980).
 21. J. Stank, e J. Mullay, *Thermoch. Acta*, **105**, 9 (1986).
 22. R.L. Pruett, *Science*, **211**, 11 (1981).
 23. F. Henninger, *Processing Heat and Light Stabilization of Polyolefins*, trabalho apresentado no Terceiro Seminário Técnico para Polímeros, Salvador, Brasil, 1984.
 24. Ref.13 vol.17, p.62.
 25. Ref.15 vol.4, pp.694-698.
 26. J. Stepek, e H. Daoust, "Additives for Plastics", Springer-Verlag, New York, 1983. pp.1 e 2.
 27. Ref.8 Cap.34.
 28. Ref.15 vol.2, pp.171-197.
 29. J.A. Kuczkowski, e J.G. Gillick, *Rubber Chem. Tech.*, **57**, 621 (1984).
 30. M.M. Ahmad, S. Al-Hakim, e A.A.Y. Shehata, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, **85**, 479 (1983).
 31. Yu. A. Shlyapnikov e A.P. Mar'in, *Eur. Polym. J.*, **23**, 629 (1987).
 32. N.C. Billingham, P.D. Calvert, e A.S. Manke, *J. Appl. Polym Sci.*, **26**, 3543 (1981).
 33. ref.31 p.623.

34. Ref.1 Cap.10.
35. Ref.3 Cap.3.
36. E.A. Collins, J. Bares, e F.W. Billmayer Jr., "Experiments In Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1973. Cap.6
37. I.I. Perepechko, "An Introduction to Polymer Physics", Mir Publishers, Moscow, 1978. Cap.2.
38. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry", 3^a ed., Harper International SI Edition, New York, 1983. Cap.6.
39. J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **39**, 2297 (1917);
40, 198 (1918).
40. G. Scatchard, *Chem. Rev.*, **8**, 321 (1931).
41. A.A. Tager e L.K. Kolmakova, *Polymer Sci. URSS*, **22**, 533 (1980).
42. A.E. van Arkel e S.E. Vles, *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 81 (1946).
43. C.M. Hansen, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **8**, 2 (1969).
44. Ref.6 pp. 142-149 e 280-289.
45. F.M. Fowkes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, **22**, 547 (1984).
46. O. Olabisi e R. Simha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 149 (1977).
47. Ref.6 p.118.
48. Ref.3 Cap.2.
49. A.A. Askadskii et alii, *Polymer Sci. URSS*, **19**, 1159 (1977).
50. M.L. McGlashan, "Chemical Thermodynamics", Academic Press, London 1979. Cap.16.
51. J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz, e R.L. Scott, "Regular and Related Solutions", Van Nostrand Reinhold Company, New York,

1970. Cap.1.

52. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942).
53. M.L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941).
54. W.E. Acree Jr., "Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solutions", Academic Press, Orlando, 1984. Cap.5.
55. Ref.6 a) 274-277, b) 266-269
56. Ref.3 Cap.2.
57. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, Ithaca, New York, 1953. Cap.8.
58. F. Rodriguez, *J. Chem. Educ.*, **64**, 488 (1987).
59. J.T. Baley, *J. Chem. Educ.*, **39**, 196 (1962).
60. N.C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1977. Caps. 3 e 4.
61. *ibid* Cap.5.
62. A. Rudin, *J. Chem. Educ.*, **46**, 595 (1969).
63. I. Joekes, "Equilíbrio de Osmosedimentação sob gravidade: Polidispersões Aquosas de Prata", Tese de Doutorado, UNICAMP.
64. R.D. Seymour e C.E. Carraher Jr., "Polymer Chemistry - an Introduction", Marcel Dekker, New York, 1981. Cap.3.
65. H. Tompa, "Polymer Solutions", Butterworths Scientific Publications, London, 1956. Cap.9.
66. J. Brandrup e E.H. Immergut (eds.), "Polymer Handbook", 2^a ed., Wiley-Interscience, New York, 1975. Part IV, pp.1-60.
67. C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", John Wiley & Sons, New York, 1961. Cap.6.
68. K.H. Altget e L. Segal, "Gel Permeation Chromatography", Marcel Dekker, New York, 1971. Part I.

69. W.R. Ranganath e T. Ryle, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **9**, 2137 (1971).
70. J.A Cote e M. Shida, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **9**, 421 (1971).
71. E.E. Drott e R.A. Mendelson, *J. Polym. Sci.: Part A-2*, **8**, 1373 (1970).
72. Ref.68 Part IV.
73. Ref.36 Cap.7.
74. J. Chiu, "Polymer Characterization by Thermal Methods of Analyses" (J. Chiu, ed.), Marcel Dekker, New York, 1974. Cap1.
75. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, e T.C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4^a ed., John Wiley & Sons, 1981. Cap.3.
76. M.M. Coleman e P.C. Painter, "Applications of Polymer Spectroscopy" (E.G. Brame Jr., ed.), Academic Press, New York, 1978. Cap.10.
77. G.C. Levi, R.L. Lichter, e G.L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", 2^a ed., John Wiley & Sons, 1980. Cap.1.
78. P. Freche e M-F. Grenier-Loustlot, *Eur. Polym. J.*; **20**, 31 (1984).
79. H.N. Cheng, *Polym. Bull.*, **16**, 445 (1986).
80. S.C. Shit e S. Maiti, *Eur. Polym. J.*, **22**, 1001 (1986).
81. D.C. Bugada e A. Rudin, *Eur. Polym. J.*, **23**, 809 (1987).
82. J. Haslam, H.A. Willis, e D.C.M. Squirrel, "Identification and Analyses of Plastics", 2^a ed. Butterworths, London, 1972. Cap.6.

83. A.L. Ryland, *J. Chem. Educ.*, **35**, 80 (1958).
84. ASTM, D 881, "Standard Methods of Test for Tensile Properties of Thin Plastics Sheetting".
85. I.M. Kolthoff e P.J. Elving, "Treatise on Analytical Chemistry", vol.7, John Wiley & Sons, New York, 1976. Part 1, pp. 4595-4598.
86. ASTM, D 2515, "Standard Specification for Kinematic Glass Viscosimeters".
87. Catálogo do Osmômetro de Pressão de vapor Knauer. pp 14-16.
88. R.T. Conley, "Infrared Spectroscopy", 2^o ed., Allyn and Bacon, Boston, 1972. Cap.5.
89. M. Avram, "Infrared Spectroscopy", 2^o ed., Butterworths, London, 1972. Part II, cap.1.
90. S.L. Aggarwal e O.J. Swelling, *Chem. Rev.*, **57**, 676 (1957).
91. Ref.89 Cap.3.
92. E. Breitmaier, G. Haas, e W. Woelter, "Atlas of Carbon-13 NMR Data", Heyden & Sons, London, 1975.
93. F. Galembeck et alii, "Surface Contamination", vol.1, Plenum Publishing Corporation, 1979. pp 57-71.
94. B.R. Currol e B. Robinson, *Talanta*, **14**, 421 (1967).
95. Ref.82 a) p.675, b) p.657, c) p.660.
96. C.L. Hilton, *Rubber Age*, **84**, 263 (1958).
97. F.A. Bovey, "NMR Data Tables for Organic Compounds", vol.1, John Wiley & Sons, New York, 1967.
98. D.A. Wheeler, *Talanta*, **15**, 1315 (1968).
99. D.F. Slonaker e D.C. Sievers, *Anal. Chem.*, **36**, 1130 (1964).
100. Ref.66 Part IV, p.243.

101. Ref.6 p.270.
102. Ref.13 vol.3, pp.857-860.
103. L. Coltro, aluna do curso de pós-graduação do Instituto de Química da UNICAMP: comunicação pessoal.
104. Ref.8 Cap.25.
105. S.L. Aggarwal e G.P. Tiley, *J. Polym. Sci.*, **18**, 17 (1956).
106. S. Krishnamuthy e D. McIntyre, *J. Polym. Sci.:Part B*, **10**, 647 (1972).
107. F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems", 2ª ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1982. Cap.3.
108. F. Hiramatsu, *Kanzei Chuo Bunseksoko*, **15**, 75 (1975);
- Chemical Abstracts 87:7850g -
109. Ref.26 Cap.11.
110. S.S. Labana, "Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers", ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington-D.C., 1976. Cap.24.
111. Ref.90 pp718-720.
112. J.A. Manson e L.H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York, 1976. Cap.7.
113. G. Gee, G. Allen, e G. Wilson, *Polymer*, **1**, 456 (1960).
114. P.J. Phillips e J. Patel, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 943 (1978).
115. A. Davis e D. Sims, "Weathering of Polymers", Applied Science Publishers, London, 1983. Cap.5.
116. M. Raab, L. Kotulák, J. Kolarik, e J. Pospíšil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2457 (1982).
117. P.F. La Mantia, *Eur. Polym. J.*, **20**, 993 (1984).
118. J.W.S. Hearle e B. Lomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1103

(1977).

119. J. Elvidge e P.J. Sammes, "A Course in Modern Techniques of Organic Chemistry", 2^{ed.}, Butterworths, London, 1966. Cap.33.
120. F.W. Billmeyer Jr., "Textbook of Polymer Science", 2^{ed.}, John Wiley & Sons, New York, 1971. Cap.3.
121. Ref.36 Cap.9.
122. T.G. Fox Jr. e P.J. Flory, *J. Phys. and Colloid Chem.*, 53, 197 (1949).
123. Ref.15 Vol.2 p790-792.
124. A.P. Plochocki, "Polymer Blends" (D.R Paul e S. Newman), Vol.2, Academic Press, London, 1978. Cap.21.
125. Ref.26 Cap.3.
126. E.B. Mano, "Introdução a Polímeros", Editora Edigard Blucher, São Paulo, 1985. Cap.8.