



1150054482

IQ  
T/UNICAMP OL4o 1

**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

Instituto de Química

---

## **Dissertação de Mestrado**

**“OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE  
ACETATO DE CELULOSE MODIFICADO COM  
ORGANOSSILANO”**

---

**Adair Rangel de Oliveira Júnior**

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria do Carmo Gonçalves

Campinas/SP  
Agosto de 2002

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

OL4o

Oliveira Júnior, Adair Rangel de  
Obtenção e caracterização de acetato de  
celulose modificado com organossilano / Adair  
Rangel de Oliveira Júnior . -- Campinas, SP: [s.n],  
2002.

Orientadora: Maria do Carmo Gonçalves.

Dissertação (mestrado) – Universidade  
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Acetato de celulose. 2. Copolímeros.  
3. Organossilanos. I. Gonçalves, Maria do  
Carmo. II. Universidade Estadual de  
Campinas. III. Título.

UNIDADE	ICA
Nº CHAMADA	I UNICAMP
	OL4o
V	EX
TOMBO BC/	54982
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	24/06/03
Nº CPD	

BIBID. 296168

CM00186334-5

## *Dedicatória...*

*Aos meus pais Adair e Maria Flor porque me ensinaram a amar, ser honesto e humilde...  
Ensinaram a respeitar os mais velhos, os mais fracos e ajudar as pessoas. Aos meus irmãos  
Rodrigo e Eduardo, bem como a todos meus parentes e amigos. E acima de tudo, a DEUS por  
esta conquista."*

## *Agradecimentos...*

*À Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves pelo exemplo de pessoa e pesquisadora. Sua orientação, dedicação, confiança e amizade foram fundamentais para a conclusão deste trabalho. E agradecer também pelos seus ensinamentos de vida, que contribuíram muito no meu aprendizado e amadurecimento.*

*À Profa. Dra. Inês Valéria P. Yoshida pela importante participação do seu conhecimento para o desenvolvimento deste trabalho, pelas discussões, conselhos e amizade.*

*À Profa. Maria Isabel Felisberti pela sua experiência, sugestões e convívio diário.*

*Aos amigos de laboratório Clodoaldo, Antonio, Ricardo, Luis, Samanta, Simone, Lílian e Cristina (Macê), Renato, Cristiana e Silvana pelas importantes discussões que me ajudaram muito na minha formação na área de polímeros, pela grande amizade, convívio, descontração e outros bons momentos que passamos juntos.*

*À Gislaine, Eduardo, Denise, Viviane, Grazielle e Almir que além da grande ajuda oferecida por eles durante trabalho, a grande amizade que tivemos.*

*Aos meus amigos de República Sérgio e Alex, pela grande amizade e convívio desde Viçosa, pelas mãos estendidas que me ajudaram muito nas dificuldades encontradas durante meus anos em Campinas, pelos conselhos, descontrações e discussões que pude ter com eles.*

*Aos meus grandes amigos de Viçosa, que hoje se encontram na Unicamp, Joselito e Araceli, Clodoaldo e Margareth, Kelly, Ângelo e Luzia, Fernando e Giselle, que também me proporcionaram muitos momentos felizes e pela ajuda nos momentos difíceis.*

*Aos meus novos amigos Luis Antonio, Adriana, Miriam, Adão, Virgu, Nádia, Adilson, Vanessa, Regine, Rose, Jerusa, Ana Lúcia, Marcelo, Alexandre, Marcela, Andréia, Cíntia, Bruno, Priscila e Alexandre, Ruy, Sérgio e Humberto.*

*Às técnicas da análise térmica Cássia e Renata pela ajuda e ensinamentos.*

*Aos funcionários da biblioteca pelos valorosos serviços prestados.*

*À turma do Fala-Sério Futebol Clube pelas grandes partidas (babas) e vitórias conquistadas por este ta-lento-so time.*

*Aos órgãos CAPES E FAPESP, pela bolsa de estudos recebida durante todo período de mestrado e pelo apoio para manter um sistema de capacitação de pessoal e de incentivo à pesquisa científica.*

*Às pessoas mais importantes da minha vida, Meus Pais, para os quais não encontro palavras que possam descrever o sentimento que tenho por eles e o que fizeram por mim para que eu pudesse dar mais um grande passo em minha vida.*

*Finalmente, à Deus por ter concedido, além da beleza da arte da vida, que conhecesse todas essas grandes pessoas, e também, de ser um dos poucos brasileiros a estar em uma das melhores Universidades deste país.*

# CURRÍCULO

## DADOS PESSOAIS

**Nome:** Adair Rangel de Oliveira Júnior  
**E-mail:** adair@iqm.unicamp.br

## FORMAÇÃO ACADÊMICA

**Curso:** Bacharel em Química  
**Instituição:** Universidade Federal de Viçosa  
**Ano de Conclusão:** 1999

**Curso:** Técnico em Química  
**Instituição:** Colégio Americano Batista de Vitória  
**Ano de Conclusão:** 1993

## CURSOS EXTRACURRICULARES

**Curso:** Access  
**Local:** Agência de Formação Profissional da Unicamp  
**Duração:** 15 horas

**Curso:** Java Básico  
**Local:** Agência de Formação Profissional da Unicamp  
**Duração:** 15 horas

**Curso:** Emprego de Métodos Espectrofotométricos de Absorção Atômica em Pesquisa  
**Local:** Universidade Federal de Ouro Preto  
**Duração:** 12 horas

**Curso:** Como Elaborar Projetos e Desenvolver Pesquisas com Sucesso  
**Local:** Centro de Ensino de Extensão da Universidade Federal de Viçosa  
**Duração:** 15 horas

## IDIOMAS

Inglês Avançado

## TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Adair R. Oliveira Jr., Inês V. P. Yoshida e Maria C. Gonçalves “*Obtenção e caracterização de acetato de celulose modificado com metiltrimetoxissilano e feniltriethoxissilano*” 6º Congresso Brasileiro de Polímeros e IX International Macromolecular Colloquium realizados em Gramado/RS, de 11 a 15 de novembro de 2001.

Oliveira Júnior, A. R.; Leite, C. A. P.; Radovanovic, E.; Yoshida, I. V. P.; Gonçalves, M. C. “*Silicon Microanalysis of Organosilane-Modified Polymer*” VIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise realizado no período de 28 a 31 de Outubro de 2001 em Águas de Lindóia – SP.

Lopes C. M. A., Oliveira Jr A. R. de Gonçalves M. C., Felisberti M. I. “*Surface Analysis of PET/LDPE/Aluminum Composites by FE-SEM*”. XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Análise realizado no período de 28 a 31 de outubro de 2001 em Águas de Lindóia – SP.

## PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Participação do XII Encontro Regional da SBQ/MG realizado nos dias 28,29 e 30 de outubro de 1998 – Ouro Preto.

## EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

**Local:** Unicamp

**Área:** Programa de Estágio de Capacitação Docente

**Período:** 05/08/2001 a 05/12/2001

**Local:** Companhia Siderúrgica de Tubarão

**Área:** Tratamento Biológico

**Período:** 15/03/1999 a 31/07/1999

**Local:** Companhia Siderúrgica de Tubarão

**Área:** Departamento de Meio Ambiente

**Período:** 19/01/98 a 27/02/98

## **RESUMO**

**“Obtenção e caracterização de acetato de celulose modificado com organossilano”**

**Autor:** Adair Rangel de Oliveira Júnior

**Orientadora:** Maria do Carmo Gonçalves

**Palavras-chave:** acetato de celulose, copolímeros, organossilanos

Este trabalho teve como objetivo a modificação do acetato de celulose (CA) com metiltrimetoxissilano ou feniltriethoxissilano e o estudo das suas propriedades estruturais, morfológicas, térmicas, superficiais, e de permeação. A modificação do acetato de celulose foi realizada em THF, em composições de 10 e 20% (em massa) dos organossilanos. Os polímeros modificados foram obtidos através da reação entre grupos hidroxila presentes na cadeia de CA e grupos reativos presentes nos organossilanos. Foram avaliados dois métodos de modificação: (a) utilizando diretamente os monômeros como modificadores e (b) utilizando oligômeros dos modificadores, produzidos a partir da pré-hidrólise dos monômeros.

A morfologia dos materiais obtidos foi observada por microscopias eletrônicas de varredura e de transmissão; suas propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) e as características hidrofóbicas através de medidas de ângulo de contato. Também foi avaliada a estabilidade dimensional dos materiais, bem como sua aplicação como membranas em ensaios de permeação a gases.

As análises morfológicas dos materiais obtidos permitiram investigar a miscibilidade entre o acetato de celulose e os polissiloxanos formados durante o processo de modificação. Os polímeros modificados com metiltrimetoxissilano apresentaram domínios de separação de fases, contendo fases dispersas ricas em siloxanos. As

modificações do acetato de celulose conduzidas com feniltrietoxissilano resultaram em uma dispersão mais uniforme do organossilano na matriz polimérica.

Resultados de análise termogravimétrica mostraram que não houve alteração significativa da estabilidade térmica do acetato de celulose com a modificação. Esta análise indicou, também, que a pré-hidrólise do organossilano aumenta sua incorporação à cadeia de acetato de celulose.

As análises por calorimetria diferencial de varredura mostraram que as propriedades térmicas do CA são fortemente influenciadas pelo método de modificação e pelo organossilano utilizado. O efeito mais acentuado foi observado na temperatura de transição vítrea dos polímeros, principalmente aqueles preparados a partir de modificadores oligoméricos.

A modificação com os organossilanos atribuiu maior caráter hidrofóbico ao acetato de celulose, bem como uma maior estabilidade dimensional na presença de água, especialmente quando a modificação foi conduzida com organossilanos na forma de oligômeros.

Os ensaios de permeação dos materiais a diferentes gases indicaram um elevado aumento na permeabilidade para o polímero modificado com oligômeros dos organossilanos na concentração de 20% (em massa), principalmente nos filmes modificados com feniltrietoxissilano. Uma melhor seletividade ao par  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  foi alcançada no polímero obtido pela modificação de acetato de celulose com 10% (em massa) de monômeros de metiltrietoxissilano.

Concluindo, a modificação do acetato de celulose permitiu a obtenção de filmes com elevada transparência e flexibilidade, aumentou seu caráter hidrofóbico e sua estabilidade dimensional na presença de água, sem, no entanto alterar significativamente sua estabilidade térmica. Além disso, a modificação deste polímero melhorou seu desempenho em processo de separação a gases em relação ao acetato de celulose puro.

## **ABSTRACT**

**“Obtaining and characterization of cellulose acetate modified by organosilane”**

**Author:** Adair Rangel de Oliveira Júnior

**Advisor:** Maria do Carmo Gonçalves

**Keywords:** cellulose acetate, copolymers, organosilane

The purpose of this work was to study the modification of cellulose acetate (CA) with methyltrimethoxysilane or phenyltriethoxysilane, evaluating the properties of these materials. The modification of cellulose acetate was achieved in THF, with 10 and 20 wt% organosilane compositions. The modified polymers were obtained by reactions between cellulose acetate hydroxyl groups and reactive groups of the organosilane. Two methods were evaluated: (a) reaction with monomer modifiers, and (b) reaction with oligomer modifiers, obtained from pre-hydrolysed monomers.

The morphology of the obtained materials was examined by scanning and transmission electron microscopies, the thermal properties by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetric; and hydrophobic characteristics by contact angle. The dimensional stability of these materials was also evaluated, as well as their applications as membranes in gas separation process.

The morphological analyses of the obtained materials allowed the miscibilidade between the cellulose acetate and the polysiloxanes formed during the modification process to be investigated. The methyltrimethoxysilane modified CA showed dispersed phases rich in polysiloxanes. The modifications of the CA driven with phenyltriethoxysilane showed the best uniform dispersion of polysiloxane into polymeric matrix.

Thermogravimetric analysis results showed that there were no significant alterations in the thermal stability of the cellulose acetate with the modification. This analysis also

indicated that the pre-hydrolyzation of organosilane tends to facilitate its incorporation onto the cellulose acetate chain.

The differential scanning calorimetric analyses showed that the thermal properties of CA are strongly influenced by the modification method and by the organosilane used. The most accentuated effect was observed in the glass temperature of the modified CA, mainly those prepared from oligomeric modifiers.

The modification with the organosilane attributed a larger hydrophobic character to the cellulose acetate, as well as a larger dimensional stability in the presence of water, especially when the modification was driven with the organosilane oligomers.

The permeation evaluation of the different gases indicated a high increase in gas permeability for the modified polymer derived from the reactions of cellulose acetate with 20 wt% of organosilane, mainly with phenyltriethoxysilane modifier. Better selectivity for the CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pair was achieved in the polymer obtained by the modification of cellulose acetate with 10 wt% methyltrimethoxysilane monomers.

In general, the modification of cellulose acetate allowed the obtaining of films with high transparency and flexibility, increasing therefore their hydrophobic character and their dimensional stability, without significantly altering their thermal stability. In addition of this, the modification of CA improved its performance in gas separation process, in relation to pure CA.

# ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. ACETATO DE CELULOSE.....	1
1.1.1. <i>Aspectos Gerais</i> .....	1
1.1.2. <i>Propriedades e Aplicações</i> .....	2
1.2. BLENDA E COPOLÍMEROS .....	5
1.2.1. <i>Blendas Poliméricas</i> .....	5
1.2.2. <i>Copolímeros</i> .....	7
1.3. COMPOSTOS ORGANOSSILANOS.....	9
1.3.1. <i>Definição</i> .....	9
1.4. MEMBRANAS.....	11
1.4.1. <i>Definições</i> .....	11
1.4.2. <i>Separação de Gases Através de Membranas</i> .....	15
1.4.3. <i>Membranas de Polímeros Vítreos</i> .....	16
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>18</b>
<b>3. EXPERIMENTAL.....</b>	<b>19</b>
3.1. MODIFICAÇÃO COM ORGANOSSILANO .....	19
3.1.1. <i>Reação</i> .....	19
3.1.2. <i>Filmes densos e membranas</i> .....	20
3.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	21
3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	22
3.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) .....	23
3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMIÇÃO DE CAMPO (FE-SEM) .....	24
3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	24
3.7. ÂNGULO DE CONTATO E ESTABILIDADE DIMENSIONAL .....	26
3.7.1. <i>Ângulo de Contato</i> .....	26
3.7.2. <i>Estabilidade Dimensional</i> .....	26
3.8. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO A GÁS .....	27

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>29</b>
4.1. MODIFICAÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE .....	29
4.1.1. <i>Método A</i> .....	29
4.1.2. <i>Método B</i> .....	31
4.1.3. <i>Filmes</i> .....	33
4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	35
4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....	38
4.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	40
4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMIÇÃO DE CAMPO (FESEM).....	45
4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM).....	51
4.7. ÂNGULO DE CONTATO E ESTABILIDADE DIMENSIONAL .....	55
4.7.1. <i>Ângulo de Contato</i> .....	55
4.7.2. <i>Estabilidade Dimensional</i> .....	56
4.8. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO A GÁS .....	58
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>68</b>
<b>6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>70</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>71</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Seletividade para o par O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em função da permeabilidade a O<sub>2</sub> em diferentes membranas poliméricas.</i>	16
<i>Figura 2 – Equipamento usado para produção de membranas suportadas em PVDF. (1) barra, (2) cabeçote, (3) presilha, (4) suporte de PVDF.</i>	21
<i>Figura 3 – Sistema usado para determinar o coeficiente de permeabilidade de gases.</i>	27
<i>Figura 4 – Filmes obtidos por “casting”, onde (a) CA puro, (b) CA/10MTMS, (c) CA/10MTMS-pr, (d) CA/20MTMS e (e) CA/20MTMS-pr.</i>	33
<i>Figura 5 – Filmes obtidos por “casting”, (a) CA/10PhTES, (b) CA/10PhTES-pr, (c) CA/20PhTES e (d) CA/20PhTES-pr.</i>	34
<i>Figura 6 – Espectros na região do infravermelho para (—) CA puro, (—) CA/10MTMS e (—) CA/10MTMS-pr.</i>	36
<i>Figura 7 – Espectros na região do infravermelho para (—) CA puro, (—) CA/10PhTES e (—) CA/10PhTES-pr.</i>	37
<i>Figura 8 - Curvas termogravimétricas para CA puro e modificado com metiltrimetoxissilano.</i>	38
<i>Figura 9 – Curvas termogravimétricas para CA puro e modificado com feniltriétoxissilano.</i>	39
<i>Figura 10 – Curvas de DSC para o CA puro e modificado com metiltrimetoxissilano.</i>	42
<i>Figura 11 - Curvas de DSC para acetato de celulose puro e modificado com feniltriétoxissilano.</i>	43
<i>Figura 12 – Imagens de fraturas criogênicas de acetato de celulose puro.</i>	46
<i>Figura 13 – Microscopias de fraturas criogênicas de acetato de celulose modificado com 10% de metiltrimetoxissilano: as letras a e b correspondem ao CA/10MTMS, enquanto que c e d ao CA/10MTMS-pr.</i>	47
<i>Figura 14 – Microscopias de fraturas criogênicas de CA modificado com 20% de metiltrimetoxissilano: as letras a e b correspondem ao CA/20MTMS; enquanto que c e d ao CA/20MTMS-pr.</i>	48
<i>Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura de fraturas criogênicas de acetato de celulose modificado com 10% de feniltriétoxissilano: as letras a e b correspondem ao CA/10PhTES; enquanto que c e d ao CA/10PhTES-pr.</i>	50
<i>Figura 16 – Microscopia eletrônica de varredura de fraturas criogênicas de acetato de celulose modificado com 20% de feniltriétoxissilano: as letras a e b correspondem ao CA/20PhTES; enquanto que c e d ao CA/20PhTES-pr.</i>	51

<i>Figura 17 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do copolímero CA/20MTMS: (a) campo claro e (b) mapeamento de silício.</i>	52
<i>Figura 18 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) CA/20PhTES, campo claro); (b) CA/20PhTES, mapeamento de silício; (c) CA/20PhTES-pr, campo claro e (d) CA/20PhTES-pr, mapeamento de silício.</i>	54
<i>Figura 19 – Exemplo de microscopia eletrônica de varredura das membranas compósitas obtidas, onde nota-se uma camada densa do polímero suportada em uma estrutura porosa de PVDF. A linha branca representa a espessura do filme depositado.</i>	59
<i>Figura 20 – Permeação a gases nas membranas de CA e dos polímeros modificados com MTMS.</i>	61
<i>Figura 21 – Permeação a gases nas membranas de CA e dos polímeros modificados com PhTES.</i>	62
<i>Figura 22 – Relação entre coeficiente de permeabilidade aos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e temperatura de transição vítrea.</i>	65

## ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Solubilidade do acetato de celulose com diferentes graus de substituição a solventes.</i> .....	3
<i>Tabela 2 – Características básicas dos processos de separação por membranas.</i> .....	12
<i>Tabela 3 – Coeficientes de permeabilidade e seletividade a alguns pares de gases em diferentes polímeros (temperatura de 35 °C) [Ref. 38].</i> .....	15
<i>Tabela 4 – Percentual de resíduo dos polímeros após o aquecimento a 790 °C no TGA.</i> ....	40
<i>Tabela 5 – Valores de <math>T_g</math> e <math>T_m</math> obtidos por DSC do acetato de celulose puro, modificado com metiltrimetoxissilano ou com feniltriethoxissilano</i> .....	41
<i>Tabela 6 – Valores de ângulo de contato dos filmes poliméricos do CA puro e dos materiais modificados.</i> .....	55
<i>Tabela 7 – Estabilidade dimensional de filmes de acetato de celulose puro e dos materiais modificados</i> .....	57
<i>Tabela 8 – Permeabilidade a gases para as membranas de acetato de celulose puro e dos materiais modificados.</i> .....	59
<i>Tabela 9 – Coeficientes de seletividade das membranas para os pares de gases estudados</i> .....	67

## ABREVIATURAS

CA	Acetato de Celulose
DS	Grau de substituição
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
ESI	Imagem por espectroscopia de elétrons
FE-SEM	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho
MTMS	Metiltrimetoxissilano
PhTES	Feniltrietoxissilano
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
$T_g$	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
$T_m$	Temperatura de fusão

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. ACETATO DE CELULOSE

### 1.1.1. Aspectos Gerais

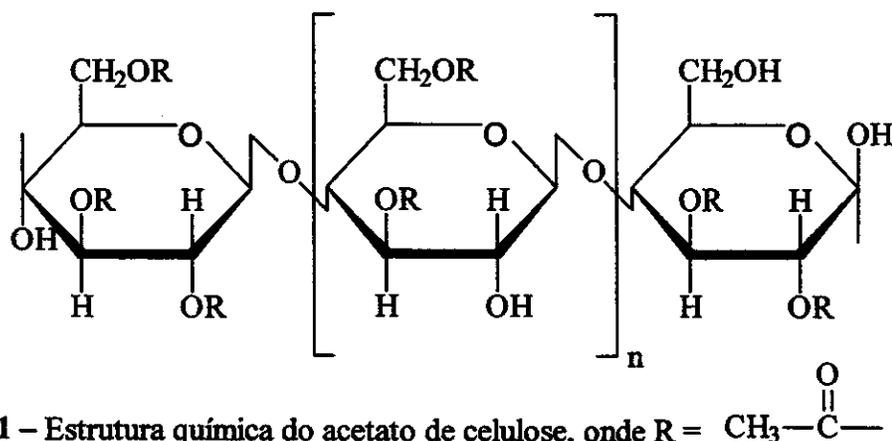
O impacto ambiental de polímeros que são usados em nosso dia-dia tem sido objeto de crescente avaliação. Desta forma, polímeros biodegradáveis têm se tornado um campo emergente. Como exemplo temos os ésteres de celulose, que representam uma classe desses polímeros.

Acetato de celulose (CA), propionato acetato de celulose (CAP) e butirato acetato de celulose (CAB) são os ésteres de celulose mais importantes, sendo produzidos industrialmente em grande escala<sup>1</sup>. Geralmente estes ésteres são mais caros que plásticos originados de petróleo; contudo continuam a satisfazer as necessidades do mercado e suas propriedades atraem grande interesse.

Durante as duas últimas décadas, a contínua importância de ésteres de celulose como termoplásticos tem sido atestada pelo significativo fluxo de inovações em patentes e artigos<sup>2</sup>. Um exame cuidadoso da literatura corrente revela que pesquisas com ésteres de celulose se concentram em três temas: (i) ésteres de celulose como plástico biodegradável, na forma pura ou em blendas, (ii) síntese, caracterização e utilização de ésteres de celulose de cadeias longas e (iii) blendas de ésteres de celulose com outros polímeros.

Dentre os ésteres aqui citados, o acetato de celulose (Esquema 1) é o mais comercializado<sup>3</sup>. Este foi primeiramente sintetizado por P. Schutzenberger em 1865 pelo aquecimento da celulose com ácido acético sob pressão. Em 1879, A. P. N. Franchimont adicionou ácido sulfúrico como catalisador para promover a sua esterificação, sendo este processo utilizado até os dias atuais.

O polímero pode ser preparado com diferentes graus de substituição (DS), que correspondem ao número médio de grupos acetila por unidade de glicose, podendo variar de valores próximos a 0 até 3.



**Esquema 1** – Estrutura química do acetato de celulose, onde  $\text{R} = \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} -$

Seu uso industrial como termoplástico de injeção, compressão e extrusão, abrange fios para a indústria têxtil, filtros, filmes fotográficos, membranas, recobrimento de superfícies e etc<sup>4</sup>. As suas propriedades físicas e o seu relativo baixo custo têm atraído grande interesse.

No Brasil a produção deste importante derivado de celulose é feita pela empresa Rhodia do grupo francês Rhone Poulenc, existindo ainda outros 10 fabricantes em todo mundo. Destes podemos destacar a Eastman Kodak, nos E.U.A., e a Bayer, na Alemanha<sup>5</sup>.

### 1.1.2. Propriedades e Aplicações

Acetato de celulose é um polímero amorfo, não tóxico e inodoro. É resistente a ácidos fracos, estável em óleos minerais e permeável a vapor d'água e a álcool.

As propriedades e aplicações do CA são determinadas pela viscosidade de suas soluções e pelo grau de substituição do polímero. A viscosidade influencia as propriedades mecânicas de fibras, filmes e plásticos. O grau de substituição determina a solubilidade

(Tabela 1) e a compatibilidade com plastificantes e outros polímeros; também exerce influência sobre suas propriedades mecânicas, assim como na resistência a umidade, que aumenta com o aumento do DS.

**Tabela 1** – Solubilidade do acetato de celulose com diferentes graus de substituição a solventes.

DS	Clorofórmio	THF	Acetona	2-Metoxietanol	Água
2,8-3,0	solúvel			-	-
2,5-2,7		solúvel			
2,2-2,4	-		solúvel	-	-
1,2-1,8	-			solúvel	-
0,6-0,9	-			-	solúvel
<0,6	-			-	-

Devido à facilidade de obtenção de filmes com estrutura porosa, o acetato de celulose foi utilizado como membranas pela indústria para purificação ou concentração de soluções aquosas através de processo de osmose reversa<sup>6</sup>. Como dispositivo de filtração, o acetato de celulose também tem sido usado como fibras para a purificação de sangue e de sucos de frutas, na indústria<sup>2</sup>. Além disso, foi um dos poucos polímeros usado comercialmente na separação e purificação de gases<sup>6</sup>.

O polímero com grau de substituição de 2,3 a 2,5, é apropriado para processamento termoplástico e, na presença de plastificantes apropriados, o produto pode ser obtido com excelente transparência e textura<sup>7</sup>. Deste modo, este polímero é utilizado na indústria de embalagens e materiais plásticos extrudados. Plásticos moldados por injeção são utilizados em cabos de escovas, pentes e escovas de cabelo, além de uma variedade de outras aplicações<sup>8</sup>.

Acetato de celulose de baixa viscosidade é usado extensivamente como verniz e em recobrimento de papel, metal, vidro, e outros substratos<sup>8</sup>. Adesivos sensíveis ao calor têm sido preparados a partir de acetato de celulose. Filmes de acetato de celulose extrudados

também constituem uma excelente base para adesivos transparentes sensíveis à pressão<sup>8</sup>. Sistemas de liberação de drogas encapsuladas são atualmente aplicações potencialmente novas para o acetato de celulose<sup>2</sup>.

Polímeros de CA estão sendo avaliados como fonte de termoplásticos biodegradáveis<sup>3</sup>. O seu potencial de biodegradação tem sido estudado por diversos autores. Em trabalhos realizados por M. Van Der Zee e colaboradores a biodegradabilidade em meio aquoso de CA com grau de substituição variando de 1,5 a 3,0 foi comparada com ensaios de compostagem\* realizados em laboratório<sup>9</sup>. Foi observado que a taxa de degradação em testes de compostagem depende do grau de substituição e segue a seguinte ordem: 1,5 > 2,5 > 3,0. Contudo, não foi observada a degradação do CA em meio aquoso. Komarek e colaboradores determinaram um meio de alcançar um alto nível de conversão de CA a CO<sub>2</sub><sup>10</sup>. Os microorganismos, obtidos em plantas de tratamento de águas residuais por lodo ativado, foram capazes de degradar acetato de celulose com DS variando de 1,9 a 2,6 em um sistema aquoso durante um período de 15 a 30 dias.

Embora o acetato de celulose continue sendo o éster de celulose mais amplamente usado, sua utilidade é restrita devido à sua baixa estabilidade dimensional sob altas temperaturas e umidade, compatibilidade limitada com outros polímeros sintéticos e alta temperatura de processamento<sup>3</sup>. Assim, para ampliar suas aplicações no campo de termoplásticos e de membranas, algumas estratégias são usadas: formação de blendas poliméricas, modificação química (introdução de grupos funcionais) e enxertia à cadeia polimérica do CA (obtenção de copolímeros enxertados)<sup>11,12</sup>.

Neste trabalho é proposta uma alternativa para melhorar as características do CA quanto ao seu caráter hidrofóbico, estabilidade dimensional em água e sua aplicação em processos de separação de gases. O método empregado foi a modificação química através da enxertia de compostos organossilanos à cadeia de acetato de celulose.

---

\* Compostagem pode ser definido como a aceleração do processo natural de degradação da matéria orgânica através da conservação do calor metabólico.

## **1.2. BLENDA E COPOLÍMEROS**

### *1.2.1. Blendas Poliméricas*

O termo blenda polimérica é utilizado para descrever uma mistura homogênea ou heterogênea de dois ou mais polímeros diferentes quimicamente<sup>13</sup>. É conhecido que a mistura de polímeros fornece um caminho adequado para a obtenção de materiais com novas propriedades.

Um exemplo interessante foi descrito por trabalhadores da Kodak<sup>14</sup>. De forma a obter um material para uso como papel artificial e aplicação em filmes fotográficos de alta velocidade, foi misturado acetato de celulose (DS = 2,5) com poli(tereftalato de etileno) (20% CA e 80% PET) e a mistura fundida em extrusora. O filme obtido apresentou uma fase contínua de PET contendo partículas esféricas de CA dispersas na matriz. O CA foi responsável pela presença de microcavidades na superfície do filme e pela aparência opaca da blenda. Essas características foram consideradas satisfatórias para a aplicação desejada.

Em alguns casos, o propósito de uma blenda é simplesmente reduzir o custo de um componente principal através da incorporação de um diluente de baixo custo. Um bom exemplo neste aspecto está no trabalho realizado por Maheras e colaboradores, que envolveu a obtenção da blenda de acetato de celulose com acetato de amido para aplicação em fibras<sup>15</sup>. Ésteres de amido são utilizados como diluentes de baixo custo para ésteres de celulose, embora não tendo propriedades mecânicas interessantes na forma pura. Os autores reportam que a tenacidade da fibra obtida por fiação a partir de solução de acetona diminuiu em aproximadamente 15% e que o alongamento aumentou em aproximadamente 10%, não comprometendo, de forma significativa, as propriedades do acetato de celulose.

Na preparação de blendas, a miscibilidade é um fator muito importante. Isto porque as propriedades do sistema dependem do número de fases, morfologia e da adesão entre elas. Blendas de polímeros miscíveis exibem propriedades distintas dos polímeros originais, sendo que os materiais obtidos podem apresentar melhores propriedades mecânicas<sup>16</sup>. Contudo, a obtenção de blendas miscíveis não é tão simples de ser obtida.

Blendas de polímeros imiscíveis exibem uma morfologia de duas fases. Muitas vezes a adesão entre as fases é fraca, o que reflete uma piora nas propriedades mecânicas finais.

A miscibilidade e as propriedades mecânicas de blendas de acetato de celulose têm sido estudadas por alguns autores. Uesaka e colaboradores obtiveram uma blenda de triacetato de celulose com poli(succinato de butileno), que tem nome comercial de Bionolle<sup>17</sup>. Bionolle é um polímero biodegradável com processabilidade semelhante ao polietileno e com propriedades físicas similares ao PET. A blenda deste polímero com acetato de celulose apresentou-se miscível, originando filmes homogêneos.

Shashidhara e colaboradores avaliaram a miscibilidade de blendas de acetato de celulose e nylon 6<sup>18</sup>. As blendas apresentaram miscibilidade quando o conteúdo em massa de CA foi maior que 36%.

Um grupo da Bayer reportou um meio para aumentar a resistência ao impacto de ésteres de celulose em baixas temperaturas<sup>19</sup>. Para isto, foram obtidos policarbonatos com segmentos derivados do poli(etileno glicol). Estes policarbonatos apresentaram alta miscibilidade com acetato de celulose, propionato acetato de celulose e butirato acetato de celulose. A blendas obtidas mostraram um aumento de até 100% na resistência ao impacto à temperatura de - 40 °C.

Blendas poliméricas constituídas de acetato de celulose também têm sido usadas para produção de uma nova classe de membranas. O efeito da adição de poli(etileno glicol) (PEG), com diferentes massa molares, na seletividade e permeabilidade de gases em CA foi investigado por Li e colaboradores<sup>20</sup>. A membrana de acetato de celulose com poli(etileno glicol) de massa molar igual a  $2 \times 10^4$  g/mol exibiu maior permeabilidade e seletividade a CO<sub>2</sub> em relação às membranas de CA puro.

Sivakumar e colaboradores avaliaram a atuação de membranas obtidas a partir de blendas de CA com poliuretano na separação das proteínas albumina, tripsina, pepsina, e de metais pesados como Cu, Ni, Zn e Cd em meio aquoso<sup>21</sup>. As membranas obtidas mostraram um melhor desempenho na separação de proteínas e íons metálicos.

### *1.2.2. Copolímeros*

Como comentado anteriormente, a obtenção de blendas poliméricas é um meio de se obter materiais com novas propriedades. Porém, o alcance de propriedades mecânicas desejáveis depende da miscibilidade entre os constituintes da blenda. A mistura adequada de polímeros não é simples de ser obtida, e esta etapa pode comprometer as propriedades finais da blenda. Uma alternativa adotada é a síntese de cadeias poliméricas combinando diferentes monômeros ou homopolímeros. Os copolímeros que são produzidos por este método possuem características muitas vezes superiores aos homopolímeros.

Os copolímeros se dividem em aleatórios, alternados, blocos e enxertados. Os copolímeros aleatórios são formados por um arranjo ao acaso de monômeros ao longo da cadeia polimérica. Já em copolímeros alternados, os monômeros se distribuem de forma alternada na cadeia. Os copolímeros em bloco contêm longas seqüências de diferentes monômeros. Por outro lado, os copolímeros enxertados consistem em uma cadeia principal de um homopolímero com ramificação de um segundo homopolímero.

A enxertia fornece um método para a obtenção de novos materiais poliméricos com propriedades úteis<sup>22</sup>. A copolimerização por enxertia pode ocorrer através de diferentes mecanismos (radical livre, abertura de anel, condensação) dependendo do tipo de monômero envolvido e da natureza do grupamento reativo na cadeia polimérica. A produção de copolímeros enxertados pode ser classificada em função do tipo de reação empregada na sua síntese: (i) copolimerização com enxertia de monômeros, iniciado por grupamento reativo na cadeia do polímero; e (ii) acoplamento de dois polímeros reativos.

Entre os vários polímeros em que a enxertia pode ser realizada com monômeros ou oligômeros apropriados, o acetato de celulose surge como um polímero interessante e promissor<sup>23</sup>. A empresa Daicel Ltda possui várias patentes de copolímeros de acetato de celulose e caprolactona<sup>24,25,26</sup>. Os produtos obtidos são transparentes, flexíveis, e possuem boas propriedades mecânicas. Tais copolímeros têm aplicação como materiais de moldagem e de recobrimento em fibras, membranas, filmes, embalagens entre outras.

Nie e Narayan<sup>22</sup> sintetizaram um copolímero de acetato de celulose com anidrido maleico através de enxertia. Os filmes obtidos mostraram uma melhor estabilidade dimensional, menor absorção de umidade, e maior resistência à tensão quando comparado com o acetato de celulose puro.

Mahajan e colaboradores modificaram acetato de celulose com óxido de propileno<sup>27</sup>. O copolímero obtido foi caracterizado através da temperatura de fusão, viscosidade intrínseca e pela sua resistência à tensão. As membranas do CA modificado, obtidas por “*casting*”, exibiram um alto índice de retenção a sal e redução no fluxo de água quando comparadas com as membranas de acetato de celulose não modificado. Além disso, o trabalho mostrou que a modificação melhorou a estabilidade térmica.

Yang e colaboradores enxertaram monômeros de estireno por irradiação em membranas assimétricas constituídas por fibras de acetato de celulose<sup>28</sup>. O índice de retenção a sal das membranas enxertadas foi 90,5%, valor este maior que o da membrana de acetato de celulose puro. Os autores observaram ainda que a enxertia melhora a estrutura da camada superficial das membranas e aumenta a resistência do copolímero a trinca, que por sua vez apresenta melhor estabilidade ao fluxo de água e melhor índice de retenção a sal.

A adição de copolímeros em blendas imiscíveis pode resultar em blendas compatibilizadas com melhores propriedades<sup>29</sup>. Kim e colaboradores reportaram um método de compatibilização de blendas de acetato de celulose com poliácridonitrila (PAN)<sup>16</sup>. Para isto, acrilato de metila e um derivado de ácido sulfônico foram usados como co-monômeros para modificação de PAN e o copolímero obtido foi misturado ao acetato de celulose em solução de dimetil formamida. A adição dos copolímeros obtidos de CA-PAN à blenda de acetato de celulose e poliácridonitrila permitiu uma melhora na homogeneidade das blendas.

A disponibilidade cada vez maior de polímeros funcionalizados produzidos por copolimerização ou modificação química fornece ainda oportunidades para obtenção de novos materiais poliméricos através de acoplamento de polímeros reativos<sup>22</sup>. Partindo-se de monômeros apropriados, pode-se obter cadeias poliméricas enxertadas com características

únicas. Além dos monômeros já citados, os organossilanos surgem como compostos promissores para esta aplicação.

### **1.3. COMPOSTOS ORGANOSSILANOS**

#### *1.3.1. Definição*

Os organossilanos são compostos que possuem em sua estrutura grupos orgânicos ligados diretamente ao átomo de silício, apresentando a fórmula geral  $R_nSiX_{(4-n)}$ , onde R representa grupos orgânicos tais como alquilas, arilas e vinilas, e X representa grupos funcionais por exemplo Cl, OH, OR', OAr, OCOCH<sub>3</sub>, NHR'.

Os organossilanos são precursores para síntese de polímeros de grande aplicação industrial, como por exemplo: resinas, elastômeros, fluidos, surfactantes, entre outros. Os principais intermediários para a obtenção destes polímeros são: silanóis, alcóxidos e arilóxidos, acilóxidos, acilóxidos silanos.

Estes intermediários têm importância estratégica na modificação de superfícies e como agente de acoplamento ou funcionalização. Neste último caso, organossilanos contendo grupos vinilas, Si-H, metacrilóxi ou aminas, são os mais utilizados, por promoverem compatibilização entre componentes inorgânico, como por exemplo uma carga de sílica, e o polímero orgânico.

Um exemplo de modificação de superfície é a reação entre organossilanos com funções silanol (Si-OH) ou alcóxido (Si-OR) e grupos hidroxila de polímeros orgânicos para formar a ligação Si-O-C entre eles. Esta modificação foi explorada no trabalho realizado por Brook e colaboradores<sup>30</sup>. Os autores avaliaram o aumento do caráter hidrofóbico de amido através da modificação da superfície do polissacarídeo com siloxanos. Este mesmo tipo de reação pode ser usado em outros sistemas poliméricos tais como poliésteres, epóxi e acrilatos.

A funcionalização de polímeros com organossilanos contendo grupos vinila também tem sido usada para modificar as propriedades como adesão e coramento, e para preparar compatibilizantes empregados na formulação de blendas poliméricas. Algumas vezes, materiais funcionalizados são utilizados para promover reações de reticulação. Konar e colaboradores modificaram polietileno de baixa densidade por viniltrimetoxissilano em temperaturas variando de 140 à 200 °C<sup>31</sup>. As propriedades superficiais foram caracterizadas através de medidas de ângulo de contato dinâmico. Os autores verificaram que o valor do ângulo aumenta com o aumento do grau de enxertia do silano ao polietileno e que a energia superficial também aumenta com a enxertia.

Para realizar a cura na presença de umidade, Sen e colaboradores obtiveram copolímeros de polietileno e propileno com viniltrimetoxissilano e viniltriethoxissilano por extrusão reativa<sup>31</sup>. Nesse trabalho foram avaliadas as cinéticas das reações, grau e a taxa de reticulação, e a concentração e estrutura do catalisador, bem como efeito da umidade na cura do polímero.

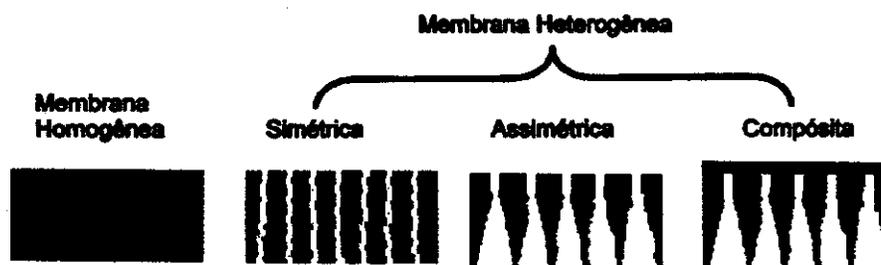
Uma outra aplicação dos organossilanos é a modificação de um polímero para sua aplicação em membranas. Nagasaki e colaboradores estudaram as propriedades de permeação a gases em poliestireno para-substituído, onde os substituintes foram monômeros de silanos contendo de um a quatro átomos de silício<sup>32</sup>. O aumento do conteúdo de Si levou ao aumento da solubilidade de oxigênio nos filmes poliméricos. Poliestireno contendo substituintes de silício na posição  $\alpha$  da cadeia enxertada mostrou maior permeabilidade em relação ao poliestireno não enxertado por silanos.

## **1.4. MEMBRANAS**

### *1.4.1. Definições*

As membranas sintéticas surgiram como tentativa de se imitar as membranas naturais, em particular quanto às suas características únicas de seletividade e permeabilidade. Para tanto, houve a necessidade da observação e compreensão do fenômeno de permeação e do desenvolvimento de técnicas de preparo de membranas. As primeiras observações metodológicas envolvendo permeação em membranas datam de meados do século XVIII, com os estudos de Nollet e Dutrochet sobre osmose, enquanto que a constatação de que as espécies permeantes podem apresentar taxas diferenciadas de permeação através de membranas, pode ser atribuída aos estudos de Fick e Graham em 1855 e 1866, respectivamente. No final do século XX, foi dada grande atenção no campo de difusão, sorção e permeação, uma vez que a base destes fenômenos apresenta um importante papel em várias áreas da engenharia e indústria<sup>33</sup>. Recentemente, uma combinação de melhores condições econômicas e maior avanço na área tecnológica tem resultado em uma nova era do uso comercial de membranas para separação de líquidos e gases. As vantagens de separação por membranas sobre processos convencionais consistem na redução de custos e em operações mais simplificadas.

Membranas podem ser definidas como barreiras seletivas ao transporte de matéria entre duas fases e podem ser classificadas em função dos tamanhos dos poros em densas (tamanho dos poros < 1nm) e porosas (tamanho dos poros > 1nm). Podem ainda ser classificadas quanto ao tipo de material de que são formadas, como orgânicas ou inorgânicas, ou quanto à sua estrutura morfológica, homogênea ou heterogênea, simétrica ou assimétrica (Esquema 2).



Esquema 2 - Representação da seção transversal de membranas [Ref. 34].

Membranas poliméricas podem ser utilizadas em vários processos de separação, tais como microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa, diálise, pervaporação e separação de gases. As diferenças de cada processo estão na força motriz aplicada e na morfologia da membrana. A Tabela 2 apresenta os principais processos de separação.

Tabela 2 – Características básicas dos processos de separação por membranas [Ref. 34].

Processo	Força Motriz	Mecanismo Básico de Separação
Microfiltração	Pressão (10-100 kPa)	Rejeição por tamanho
Ultrafiltração	Pressão (0,1-1 Mpa)	Rejeição por tamanho
Osmose Inversa	Pressão (1-10 Mpa)	Solubilidade/difusão e rejeição por tamanho
Diálise	Concentração	Rejeição por tamanho
Eletrodiálise	Potencial elétrico	Rejeição pela membrana
Pervaporação	Concentração	Solubilidade/difusão
Separação de gás	Concentração	Solubilidade/difusão

A permeação através de membranas é definida como o fluxo de uma substância através de uma membrana polimérica ou filme sob um gradiente de concentração da substância permeada, e pode ser considerado como resultado de dois processos distintos: solubilidade do permeante no polímero (componente termodinâmica) e difusão (componente cinética). Na difusão as propriedades de transporte dependem da natureza do

penetrante e do polímero, do volume livre e da mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica. A mobilidade dos segmentos é afetada pela extensão das insaturações, grau de reticulação, grau de cristalinidade e da natureza dos substituintes<sup>22</sup>.

A teoria da difusão está baseada na hipótese de que a taxa de transferência de uma substância permeante através de uma secção transversal é proporcional ao gradiente de concentração. Este processo pode ser descrito pela primeira lei de Fick<sup>34</sup> (Equação 1):

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Eq. 1}$$

onde  $J$  é o fluxo;  $C$  é a concentração do penetrante;  $x$  é a espessura da membrana, e  $D$  o coeficiente de difusão. A Equação 1 é aplicável no estado estacionário, isto é, quando a concentração não varia com o tempo.

Se no estado estacionário, o fluxo é constante e o coeficiente de difusão é independente da concentração, a Equação 1 pode ser integrada para ser obtida a Equação 2:

$$J = \frac{D(C_1 - C_2)}{x} \quad \text{Eq. 2}$$

em que  $J$  é o fluxo,  $C_1$  e  $C_2$  as concentrações nas duas faces da membrana.

Em alguns casos de transporte de gases e vapores, a pressão parcial  $p$  é usada em substituição à concentração. De acordo com a lei de Henry (Equação 3):

$$C = Sp \quad \text{Eq. 3}$$

onde  $S$  é o coeficiente de solubilidade. A combinação das Equações 2 e 3 leva à bem conhecida equação de permeação (Eq. 4):

$$J = \frac{DS(p_1 - p_2)}{x} \quad \text{Eq. 4}$$

em que  $p_1$  e  $p_2$  são as pressões referentes aos lados opostos da membranas de espessura  $x$ . O produto  $DS$  é chamado de coeficiente de permeabilidade  $P$  (Eq. 5):

$$P = DS \quad \text{Eq. 5}$$

O coeficiente de seletividade de um permeante A, em relação a um permeante B, numa mistura é dado pelo fator de separação (Eq. 6):

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Eq. 6}$$

A interação entre os permeantes, numa mistura, pode afetar a permeabilidade da mesma, e, portanto, a seletividade. O coeficiente de seletividade ideal (Equação 7) para uma par A e B, pode ser determinado a partir de medidas da permeabilidade de cada um dos permeantes separadamente e tem sido usado como uma estimativa da seletividade nos processos de separação<sup>35</sup>.

$$\alpha^*_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{Eq. 7}$$

### 1.4.2. Separação de Gases Através de Membranas

Uma quantidade considerável de dados sobre difusão e permeação de gases em vários polímeros vítreos e elastoméricos está disponibilizada há mais de 10 anos<sup>36</sup>. Entretanto as relações entre estrutura química dos polímeros e sua seletividade e permeabilidade não são ainda totalmente entendidas.

Uma visão sobre a relação estrutura/permeabilidade de alguns polímeros vítreos e elastoméricos está ilustrada na Tabela 3, onde estão listados os coeficientes de permeabilidade para He, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, e CO<sub>2</sub>, assim como a seletividade destes polímeros aos pares He/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, e CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

**Tabela 3** – Coeficientes de permeabilidade e seletividade a alguns pares de gases em diferentes polímeros (temperatura de 35 °C) [Ref. 38].

Polímero	Coeficiente de Permeabilidade (Barrer)					Seletividade		
	He	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	He/N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Poli(dimetilsiloxano)	590	351	781	1.430	4.550	1,0	1,5	2,2
Poli(cis-isopreno)	43,4	14,5	37,5	47,4	191	3,0	2,6	4,0
Etil Celulose	39,8	3,4	12,4	6,8	75,0	12	3,6	11
Poliestireno	22,4	0,52	2,9	0,78	12,4	43	5,6	16
Poli(metacrilato de etila)	23,8	0,33	1,9	0,35	7,01	72	5,8	20
Poli(metacrilato de metila)	8,4	0,02	0,14	0,0052	0,62	420	7,0	119
Acetato de Celulose	16,0	0,15	0,82	0,15	4,75	107	5,5	32

Para que uma membrana seja economicamente atrativa ela deve exibir altos valores de permeabilidade e seletividade. Infelizmente essas duas propriedades são relatadas como inversamente proporcionais<sup>27</sup>. Um trabalho interessante sobre este assunto foi realizado por Robeson<sup>37</sup>, onde ele compilou dados da literatura de diferentes membranas usadas em separação de gases, e obteve um gráfico relacionado à seletividade de O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com a

permeabilidade de  $O_2$  (Figura 1). Robeson observou que existe um limite superior de seletividade para uma mistura binária de gás, acima da qual nenhum valor foi encontrado.

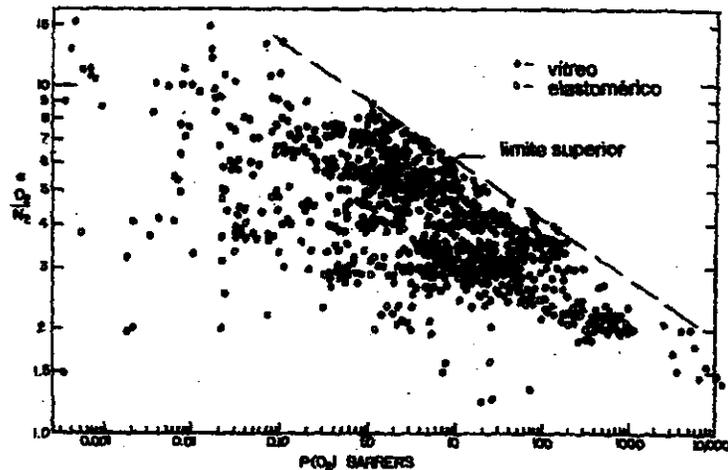


Figura 1 – Seletividade para o par  $O_2/N_2$  em função da permeabilidade a  $O_2$  em diferentes membranas poliméricas [Ref. 37].

#### 1.4.3. Membranas de Polímeros Vítreos

Polímeros vítreos são caracterizados pela baixa mobilidade segmental e longos tempos de relaxação, enquanto que polímeros elastoméricos exibem características opostas. Como resultado, as relações estrutura/permeabilidade são bem diferentes e mais complexas quando comparadas com polímeros elastoméricos, e estas relações têm sido estudadas recentemente.

A permeabilidade de gases em polímeros vítreos é muitas vezes muito menor do que em polímeros elastoméricos. No entanto, em quase todos os processos industriais de separação por membranas são utilizadas membranas produzidas a partir de polímeros vítreos, devido à sua alta seletividade e boas propriedades mecânicas. Para eliminar o

problema da baixa permeabilidade, membranas de alto fluxo têm sido desenvolvidas através da obtenção de membranas assimétricas ou compósitas<sup>27</sup>.

Acetato de celulose é de grande interesse porque as membranas obtidas com este polímero foram extensivamente usadas para remoção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S de gás natural assim como para remoção de CO<sub>2</sub> de mistura de hidrocarbonetos<sup>38</sup>.

Na literatura foram reportados dados sobre a permeabilidade e seletividade deste polímero para misturas de CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub><sup>20, 39</sup>. Puleo e Paul apresentaram uma revisão sobre membranas densas de CA para vários gases e observaram que a permeabilidade depende do grau de acetilação<sup>40</sup>. No trabalho é concluído que a substituição de grupos hidroxila por grupos acetila abre a estrutura polimérica e reduz a extensão das ligações de hidrogênio; deste modo a densidade do filme diminui e a sua permeabilidade aumenta. O autor reporta, também, que o acetato de celulose é fortemente plastificado pelo CO<sub>2</sub>, como evidenciado pelo aumento da permeabilidade do CO<sub>2</sub> com o aumento da pressão do gás sobre a membrana. Este comportamento está provavelmente relacionado com interações entre moléculas de CO<sub>2</sub> e grupos carbonila do CA.

## **2. OBJETIVO**

Este trabalho tem por objetivo a obtenção e a caracterização de polímeros de acetato de celulose modificados com metiltrimetoxissilano ou feniltrietoxissilano, e a avaliação de suas propriedades quanto à estabilidade térmica, ao caráter hidrofóbico e à estabilidade dimensional, bem como a caracterização destes materiais para uma possível aplicação como membranas na separação de gases.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. MODIFICAÇÃO COM ORGANOSSILANO

Foi utilizado acetato de celulose (Aldrich) na forma de pó, com massa molar numérica média de 30 kg/mol e grau de substituição fornecido pelo fabricante igual a 2,5, que corresponde a 39,8% em massa molar de grupos acetila. Os modificadores utilizados foram os organossilanos metiltrimetoxissilano (MTMS) da Dow Corning, com fórmula química  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , e feniltrietoxissilano (PhTES) da ABCR com fórmula química  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OEt})_3$ .

Foram avaliados dois métodos de modificação: (a) utilizando diretamente o monômero dos modificadores e (b) utilizando oligômeros dos modificadores, produzidos pela pré-hidrólise dos monômeros. As proporções utilizadas dos agentes modificadores foram de 10 e 20% em relação à massa final do polímero. Estas concentrações foram escolhidas com bases em trabalhos anteriores realizados em nosso grupo.

##### 3.1.1. Reação

*Método A.* Dissolveu-se acetato de celulose em 50 mL de THF, previamente destilado, em um balão de duas bocas acoplado a um condensador de refluxo. A solução permaneceu sob agitação constante até a completa dissolução do CA. Em seguida adicionou-se ao balão o modificador na proporção desejada, juntamente com 10  $\mu\text{L}$  de uma solução 0,3% do catalisador dibutildiacetato de estanho. A reação foi mantida sob refluxo a 60 °C, durante 4 dias sob atmosfera de argônio. Após o tempo de reação, foi adicionado 1 mol de água para cada mol de silano utilizado, e o sistema foi mantido ainda por mais 3 horas a 60 °C.

*Método B.* Este método se diferencia do anterior, uma vez que o modificador foi pré-hidrolisado antes da reação com CA. Para realizar sua pré-hidrólise, adicionou-se 1 mol de água para cada mol de silano e 10  $\mu$ L de uma solução 0,3% do catalisador dibutildiacetato de estanho sob agitação em um frasco fechado durante 15 minutos à temperatura ambiente. Após a pré-hidrólise do organossilano, este foi transferido ao balão contendo CA dissolvido. A reação não foi mantida sob atmosfera de argônio, não sendo feita a adição de água no final do processo.

Os materiais obtidos através da modificação do CA receberam as seguintes identificações: CA/10MTMS, CA/10MTMS-pr, CA/20MTMS, CA/20MTMS-pr, CA/10PhTES, CA/10PhTES-pr, CA/20PhTES, CA/20PhTES-pr, sendo o valor numérico correspondente à concentração em massa do organossilano, e a sigla “pr” indicando que o modificador foi pré-hidrolisado. Alguns exemplos seguem abaixo.

CA/10MTMS: acetato de celulose modificado com 10% em massa de metiltrimetoxissilano sem pré-hidrólise.

CA/10MTMS-pr: acetato de celulose modificado com 10% em massa de metiltrimetoxissilano pré-hidrolisado.

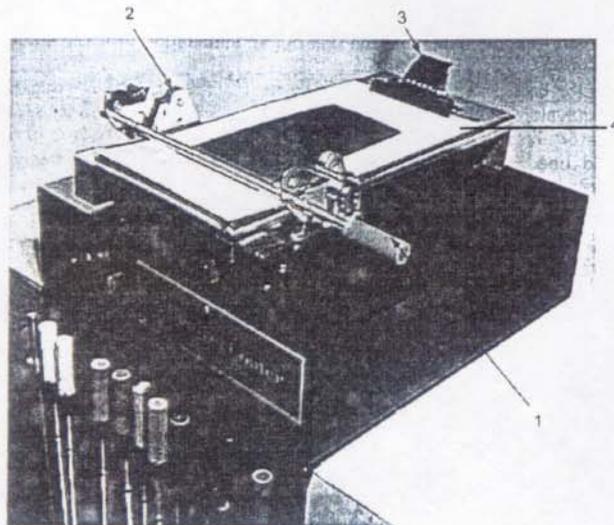
CA/10PhTES: acetato de celulose modificado com 10% em massa de feniltrietoxissilano sem pré-hidrólise.

CA/10PhTES-pr: acetato de celulose modificado com 10% em massa de feniltrietoxissilano pré-hidrolisado.

### *3.1.2. Filmes densos e membranas*

A solução contendo o polímero modificado foi transferida para placas de Petri e mantida sob atmosfera saturada de THF, para a formação de filmes densos. Para produção de membranas, o restante foi concentrado até a obtenção de uma solução de 15% em massa. Em seguida, a solução foi espalhada sobre um suporte poroso de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) com auxílio do equipamento mostrado na Figura 2. O suporte poroso

foi fornecido pelo Instituto GKSS, Geesthacht, Alemanha. Após a evaporação do solvente à temperatura ambiente, os materiais obtidos na forma de filmes e membranas foram mantidos a 100 °C em uma estufa a vácuo durante 24 horas.



**Figura 2** – Equipamento K Control Coater 101 & 102 usado para produção de membranas suportadas em PVDF. (1) barra, (2) cabeçote, (3) presilha, (4) suporte de PVDF.

### 3.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Técnicas espectroscópicas são amplamente utilizadas para identificar um polímero desconhecido, determinar sua configuração, presença de grupos funcionais ou mesmo detectar radicais livres ou aditivos<sup>41</sup>.

Neste trabalho, os espectros de transmitância foram obtidos na região compreendida entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se um espectrômetro BOMEM Michelson MB Series com número de varreduras igual a 16 e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram secas

previamente em uma estufa a vácuo a 100 °C, durante 4 horas, e em seguida trituradas com KBr seco para a obtenção de pastilhas.

### **3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

A análise termogravimétrica é usada para medir a variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física, como sublimação, evaporação e condensação; ou química como, degradação e decomposição oxidativa, em função da temperatura<sup>42</sup>.

Há dois modos principais de se conduzir uma análise termogravimétrica: modo isotérmico e modo dinâmico. No modo isotérmico, a amostra é submetida a uma temperatura constante, monitorando-se a variação da massa em função do tempo. No modo dinâmico, a amostra é submetida a um aquecimento a taxa controlada, sendo monitorada a variação de massa.

O equipamento é projetado para permitir uma medida precisa da massa e de ser operado em um ambiente controlado, evitando o efeito de convecção que surge no aquecimento da câmara devido a mudanças locais na densidade do gás no sistema. É necessário o controle da atmosfera quando esta tem influência sobre o processo de degradação. Tipicamente, os estudos são realizados usando, nitrogênio e argônio como atmosfera inerte, ou ainda ar, ar sintético ou oxigênio como atmosfera reativa.

Neste trabalho, as análises das amostras foram realizadas em uma faixa de temperatura de 30 a 950 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob fluxo constante de argônio. Para este ensaio foram pesadas aproximadamente 15 mg da amostra. Foi utilizada uma termobalança TGA modelo 2950, da TA Instruments.

### **3.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)**

Esta técnica é apropriada para localização e caracterização de processos em que há mudanças estruturais ou químicas envolvendo trocas de calor. Esta análise permite observar a temperatura de transição vítrea, entalpias de fusão e de cristalização e entalpias de processos químicos.

Há dois tipos de equipamentos de DSC: fluxo de calor e compensação de calor. No primeiro caso, a amostra e a referência são aquecidas pela mesma fonte, sendo medida a diferença de temperatura entre a amostra e a referência. O aparelho pode ser calibrado por padrões; deste modo, a diferença de temperatura pode ser convertida em quantidade de calor, utilizando-se um fator de conversão conhecido como constante da cela.

No DSC de compensação de calor, a amostra e a referência são aquecidas individualmente. O controle de temperatura é feito através de dois sistemas. O primeiro controla a temperatura média entre a amostra e a referência, de forma que o aquecimento ou o resfriamento possam ser feitos sob velocidade controlada. O segundo garante que quando ocorre diferença de temperatura entre a amostra e a referência, devido à absorção ou perda de calor, a potência nos aquecedores individuais seja ajustada de forma a restaurar o equilíbrio térmico. Desta forma, é mantida a mesma temperatura para a amostra e para a referência. Monitora-se, portanto, a diferença de calor.

As curvas de DSC foram obtidas a partir de amostras secas, com o seguinte programa de análise: (a) aquecimento rápido de 30 a 280 °C, com isoterma de 5 minutos na temperatura final; (b) resfriamento até -50 °C a 20 °C/min, com isoterma de 15 minutos e (c) aquecimento até 280 °C a 20 °C/min. O equipamento utilizado foi um DSC modelo 2910, da TA Instruments, operando sob atmosfera de argônio.

### **3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (FE-SEM)**

Em microscopia eletrônica de varredura a imagem é formada por meio da varredura de uma sonda sobre a superfície da amostra. A sonda é constituída por feixe de elétrons focados (elétrons primários), que ao incidir sobre a amostra provoca a emissão de sinais que são coletados por um detector e então usados para gerar a imagem.

Os sinais mais importantes são elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios-X<sup>43</sup>. Elétrons secundários são produzidos através da interação de elétrons primários com átomos da amostra. Estes são emitidos com baixa energia, menor que 50 eV, e são responsáveis pela alta resolução de imagens topográficas.

Elétrons retroespalhados são feixes primários que foram espalhados elasticamente por colisão com a amostra e emitidos da sua superfície com alta energia. Esse sinal é usado para obter imagens composicionais, e que combinadas com microanálise de raios-X oferece um poderoso método para determinar a composição química local de um material.

As amostras para microscopia eletrônica de varredura foram preparadas a partir de fraturas dos filmes em nitrogênio líquido, fixação em porta-amostras metálicos com fitas condutoras de carbono, e metalização para formação de uma fina camada de carbono e de ouro sobre a superfície da fratura, em um metalizador modelo BAL - TEC MED 020. As amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura modelo Jeol JSM-6340F, operando a 4 kV.

### **3.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)**

O princípio de um microscópio eletrônico de transmissão convencional consiste na utilização de um feixe de elétrons, produzidos por uma fonte termiônica, aplicado diretamente sobre a amostra suportada em uma tela de cobre<sup>44</sup>. A voltagem de aceleração comumente usada varia de 80 a 200 keV.

A imagem é produzida pela interação do feixe de elétrons com a amostra. No microscópio eletrônico de transmissão, o detector localiza-se abaixo da amostra e dessa forma, o contraste da imagem depende da interação física entre o feixe incidente e a espécie sendo investigada.

Têm-se dois tipos de imagem:

*Imagem de campo claro.* Imagem convencional, onde os pontos claros são originados de elétrons não espalhados e elétrons espalhados inelasticamente; os pontos escuros são originários de elétrons espalhados que foram bloqueados pelo diafragma da objetiva.

*Imagem de campo escuro.* Os pontos claros são originários de elétrons espalhados elásticamente. Este tipo de imagem é bastante importante, pois permite a determinação da dimensão e orientação de materiais cristalinos, além de permitir maior contraste do que a imagem de campo claro. As áreas brilhantes indicam regiões cristalinas.

A técnica de espectroscopia de perda de energia (EELS) acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão fornece um dos métodos mais sensíveis para a determinação da distribuição e mapeamento de elementos em uma amostra<sup>45</sup>. A técnica de formação de imagem por espectroscopia de elétrons (ESI) tem sido empregada em materiais biológicos e em materiais poliméricos<sup>45</sup>.

Enquanto em imagem convencional de TEM se utilizam elétrons espalhados para formar imagens, a técnica de ESI utiliza elétrons espalhados inelasticamente. Quando elétrons acelerados penetram uma espécie e se chocam com camadas eletrônicas dos átomos, várias interações ocorrem. Uma delas é o espalhamento inelástico, em que os elétrons incidentes são desacelerados perdendo sua energia. Neste processo os elétrons inelásticos são polienergéticos, e através de um sistema de prisma disponível no microscópio, estes são separados com respeito a sua energia, e as imagens geradas fornecem informações sobre o tipo de elemento presente na amostra.

Neste trabalho, as imagens de campo claro e mapeamento de silício foram obtidas utilizando o microscópio eletrônico de transmissão Carl Zeiss CEM 902, equipado com um

filtro de energia Casting-Henry, operando a 80 keV. Uma câmera Proscan Slow Scan controlada pelo software AnalySis 3.0 foi usada para aquisição das imagens. Foram diretamente examinadas seções de 30 nm de espessura, obtidas por ultramicrotomia à temperatura ambiente.

### **3.7. ÂNGULO DE CONTATO E ESTABILIDADE DIMENSIONAL**

#### *3.7.1. Ângulo de Contato*

Esta técnica é utilizada como indicativo de molhabilidade de uma superfície. O ângulo produzido por um líquido em contato com uma superfície sólida é denominado ângulo de contato<sup>41</sup>. Se o líquido está em repouso sobre a superfície, este é denominado ângulo de contato estático; e se o líquido é submetido a movimentos de avanço ou retrocesso, este é dito ângulo de contato dinâmico. Ângulos de contato são determinados pelo equilíbrio das forças interfaciais<sup>41</sup>.

Existe um número de técnicas para medir ângulo de contato, entre elas o método da gota e o método da bolha. Estes métodos são usados para determinar o ângulo de contato entre uma gota do líquido, ou bolha de ar, e uma superfície rígida.

As determinações do ângulo de contato foram realizadas adicionando-se uma gota de 5  $\mu$ L de água, com auxílio de uma micropipeta, sobre a superfície dos filmes. A imagem foi adquirida com o auxílio de uma câmera conectada a um microcomputador. As medidas dos ângulos foram efetuadas pelo software UTHSCSA Image Tool.

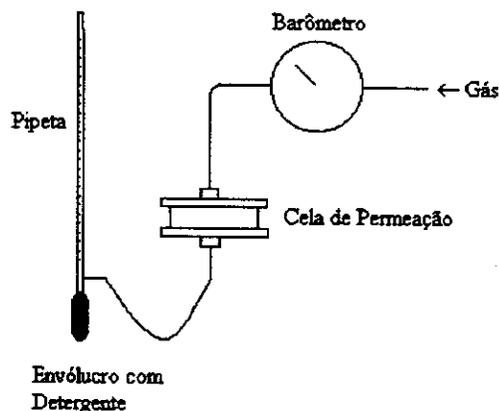
#### *3.7.2. Estabilidade Dimensional*

Este ensaio foi baseado no método descrito por Nie e Narayan<sup>22</sup>. As amostras foram imersas em água e mantidas por 30 horas à temperatura ambiente. Após a exposição à água, os filmes foram secos à temperatura ambiente durante 1 dia e, em seguida, as suas

dimensões (comprimento e largura) foram medidas com auxílio de um paquímetro, com precisão de  $10^{-2}$  mm. A variação na área do filme foi tomada como parâmetro para avaliar a estabilidade dimensional.

### 3.8. ENSAIOS DE PERMEAÇÃO A GÁS

Os ensaios foram realizados em uma cela de aço inox com área disponível para permeação de  $9,62 \text{ cm}^2$ . Os gases usados no experimento foram  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . As membranas foram colocadas no interior da cela e submetidas ao fluxo de gás a uma pressão de  $2 \text{ kg/cm}^2$ . Foi medido o tempo necessário para que uma bolha de sabão se deslocasse o equivalente a  $0,1 \text{ mL}$  em uma pipeta graduada de  $1 \text{ mL}$ , como esquematizado na Figura 3. As medidas foram repetidas de tempo em tempo até que houvesse repetibilidade do fluxo com uma diferença máxima de 4% entre uma medida e outra.



**Figura 3** – Sistema usado para determinar o coeficiente de permeabilidade de gases.

A permeabilidade aos gases foi calculada pela equação:

$$P(\text{Barrer}) = \frac{V(\text{cm}^3)\Delta s(\text{cm})}{t(\text{s})A(\text{cm}^2)\Delta p(\text{kg/cm}^2)78,5} \times 10^{10} \quad \text{Eq. 8}$$

onde:

$P$  – coeficiente de permeabilidade;

$V$  – volume de gás permeado;

$\Delta s$  – espessura da membrana;

$t$  – tempo;

$A$  – área da membrana disponível para permeação ( $9,62 \text{ cm}^2$ )

$\Delta p$  – diferença de pressão de gás aplicada à membrana ( $2 \text{ kg/cm}^2$ ).

78,5 – fator de conversão para Barrer.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

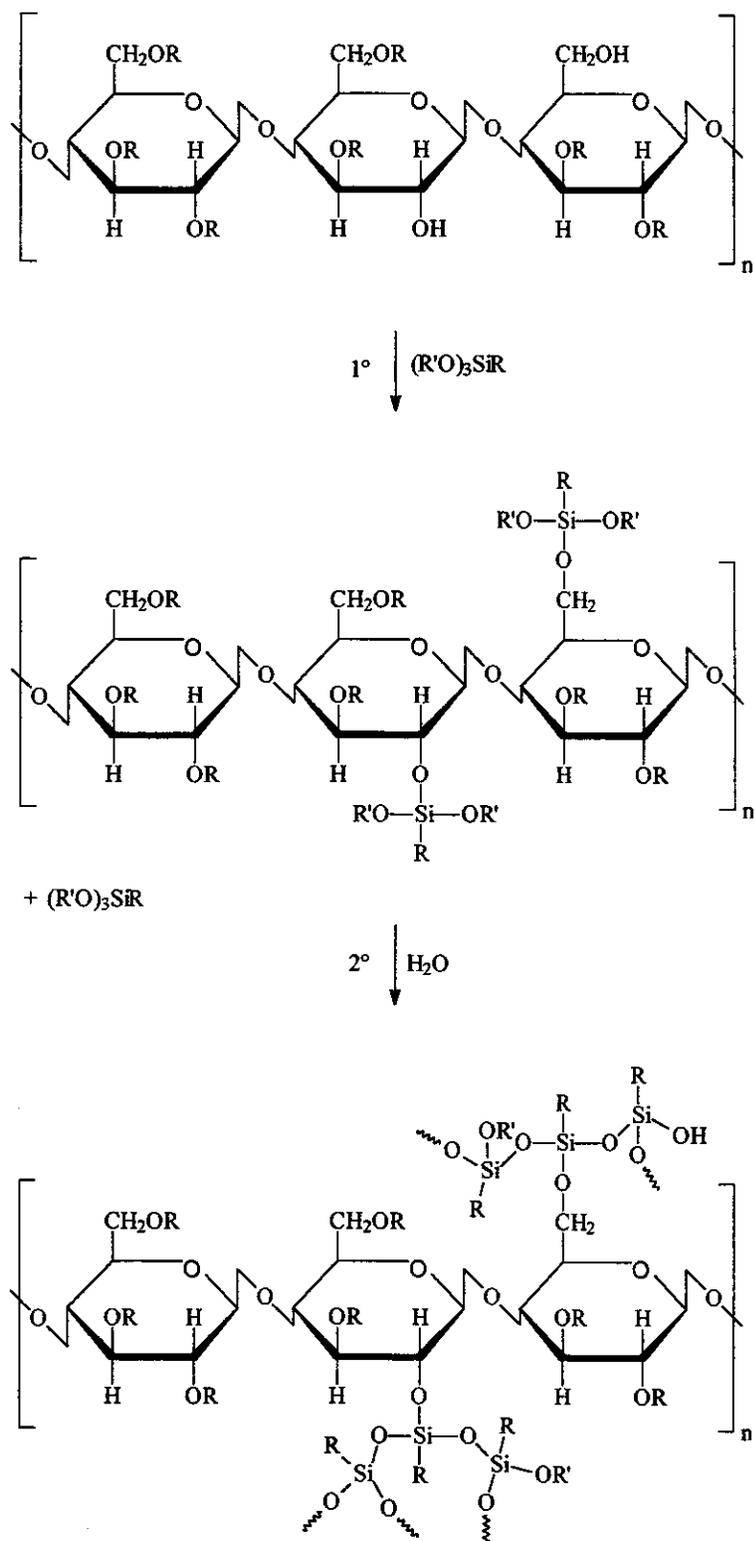
### **4.1. MODIFICAÇÃO DO ACETATO DE CELULOSE**

Nesta etapa foram avaliados as rotas de obtenção dos materiais modificados e o desempenho dos agentes de modificação. As rotas de obtenção foram: reação direta com monômeros do organossilano (Método A), e reação com oligômeros de siloxanos obtidos por pré-hidrólise do organossilano (Método B). Quanto ao agente de modificação, foram utilizados os organossilanos metiltrimetoxissilano e feniltrietoxissilano.

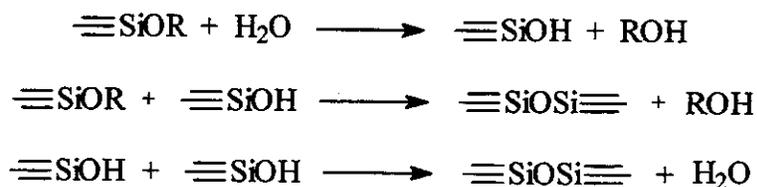
#### *4.1.1. Método A*

Neste método, ilustrado no Esquema 3, a modificação do acetato de celulose ocorreu em duas etapas. Na primeira houve a inserção de monômeros do organossilano ao acetato de celulose através de reação de condensação dos grupos alcóxidos (OR') do organossilano com grupos hidroxila presentes na cadeia do CA. Na segunda etapa, realizada após 4 dias de reação, houve a adição de água no meio reacional, com o objetivo de promover a hidrólise dos grupos reativos Si-OR' residuais, permitindo que ocorresse posteriormente as reações ilustradas no Esquema 4.

Deste modo assegurou-se que as propriedades dos filmes finais não variassem com o tempo. Essas mudanças poderiam ocorrer pela reação de H<sub>2</sub>O da atmosfera com o polímero final, levando à formação de Si-OH com subsequente condensação.



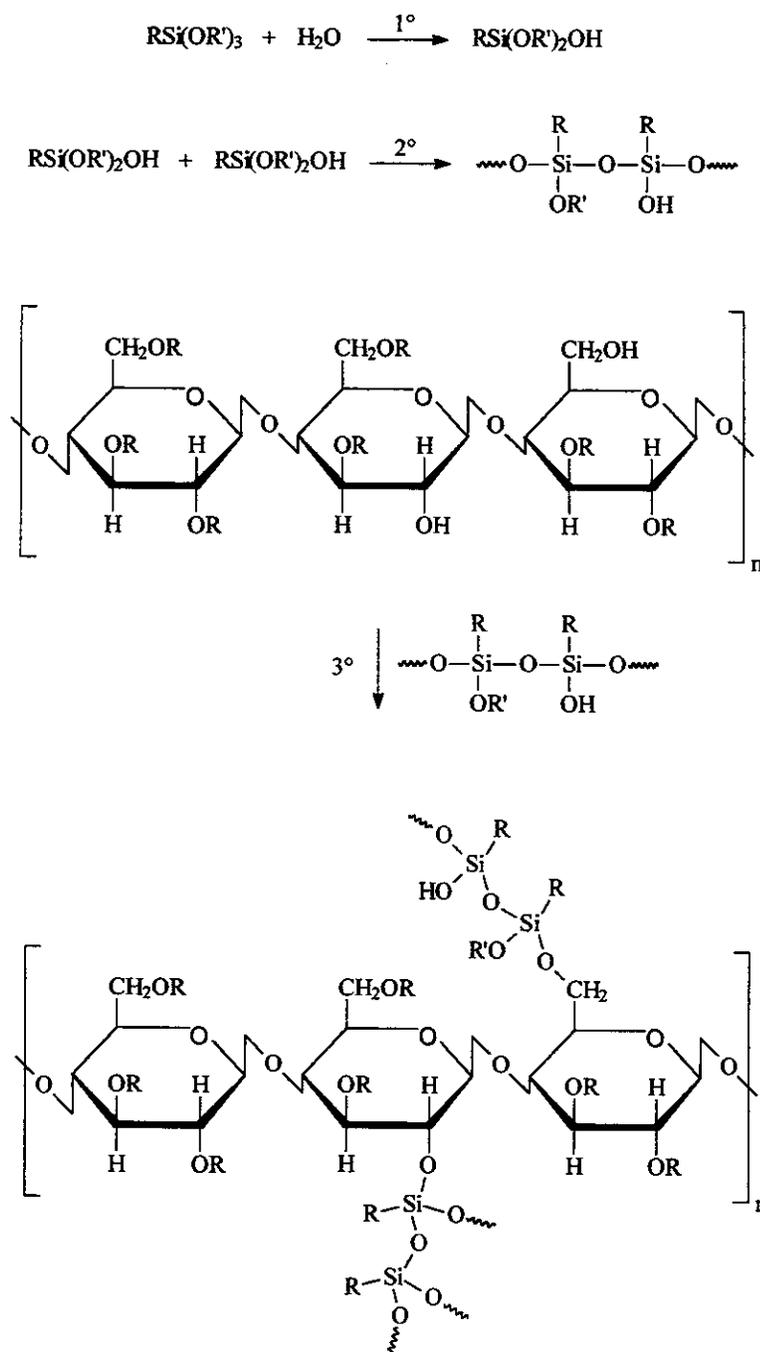
**Esquema 3** – Método A: modificação do acetato de celulose com monômeros do agente modificador, com subsequente condensação dos silanos.



**Esquema 4** – Etapa do processo de condensação dos silanos ocorrido pela hidrólise do grupo Si-OR.

#### 4.1.2. Método B

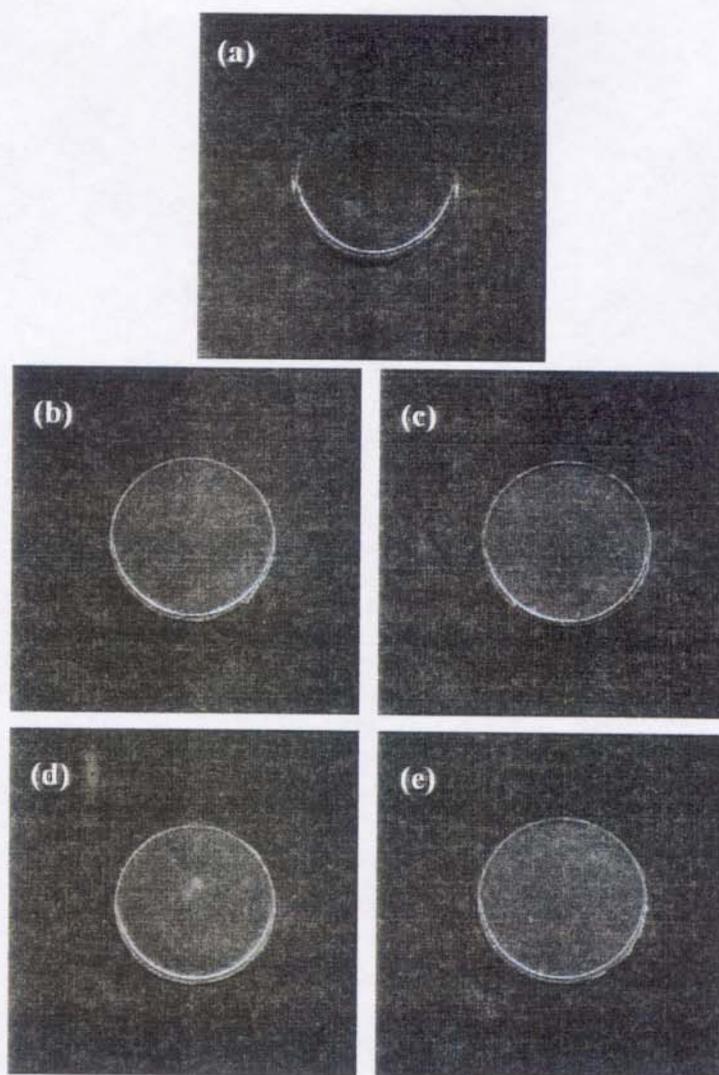
Neste método de modificação, ilustrado no Esquema 5, inicialmente promoveu-se a hidrólise e condensação do organossilano, catalisadas por dibutildiacetato de estanho, com a conseqüente formação de oligômeros. Esses oligômeros foram, de fato, as espécies modificadoras do polímero, por enxertia, através de reações de condensação entre os grupos reativos (Si-OH ou Si-OR') do modificador e grupos hidroxila do CA.



Esquema 5 – Modificação do acetato de celulose com oligômeros do agente modificador.

#### 4.1.3. Filmes

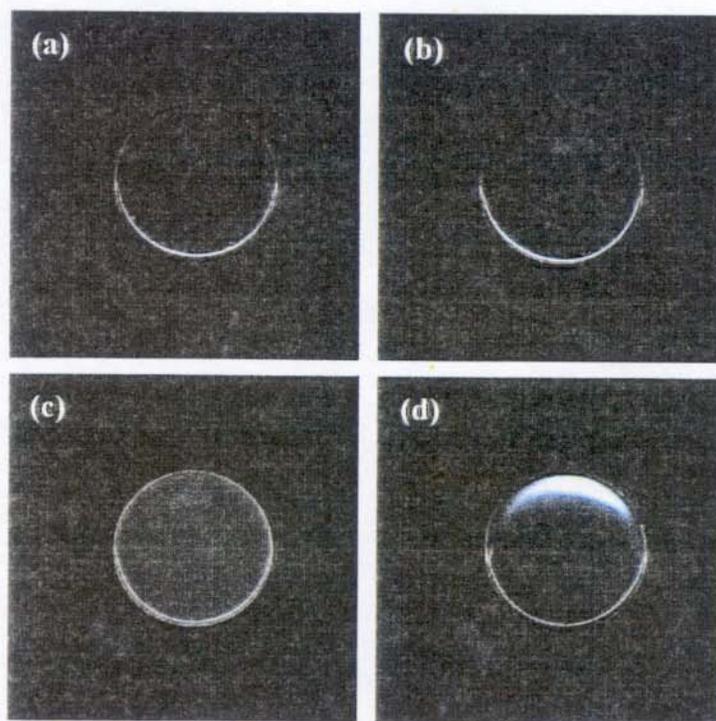
As imagens fotográficas visualizadas nas Figuras 4 e 5 correspondem aos dos filmes obtidos de acetato de celulose puro e modificado com metiltrimetoxissilano ou feniltriétoxissilano. A espessura medida destes filmes foi de 0,28 mm.



**Figura 4** – Filmes obtidos por “*casting*”, onde (a) CA puro, (b) CA/10MTMS, (c) CA/10MTMS-pr, (d) CA/20MTMS e (e) CA/20MTMS-pr.

Nota-se que os filmes obtidos pela modificação do CA com metiltrimetoxissilano são levemente opacos, enquanto que o filme de CA puro apresenta-se transparente. Esta opacidade pode ser uma indicação inicial da ocorrência de separação de fases.

No caso da modificação do CA por feniltrietoxissilano, Figura 5, observa-se que apenas o copolímero CA/20PhTES (Figura 5c) apresenta-se opaco, o que também pode ser um indicativo da ocorrência de separação de fases neste caso. Nas outras composições, os filmes apresentam excelente transparência, que pode estar associada à boa uniformidade de composição dos materiais obtidos.



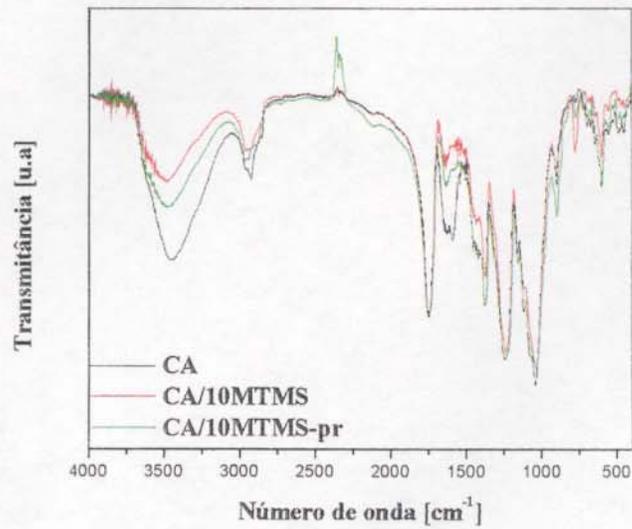
**Figura 5** – Filmes obtidos por “casting”, (a) CA/10PhTES, (b) CA/10PhTES-pr, (c) CA/20PhTES e (d) CA/20PhTES-pr.

#### 4.2. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho, do acetato de celulose puro e dos materiais obtidos após sua modificação com os organossilanos, são apresentados nas Figuras 6 e 7. Para uma análise qualitativa, os espectros foram normalizados tomando-se como base a intensidade da banda de carbonila, uma vez que este grupo não deve sofrer alteração após a reação do CA com os organossilanos.

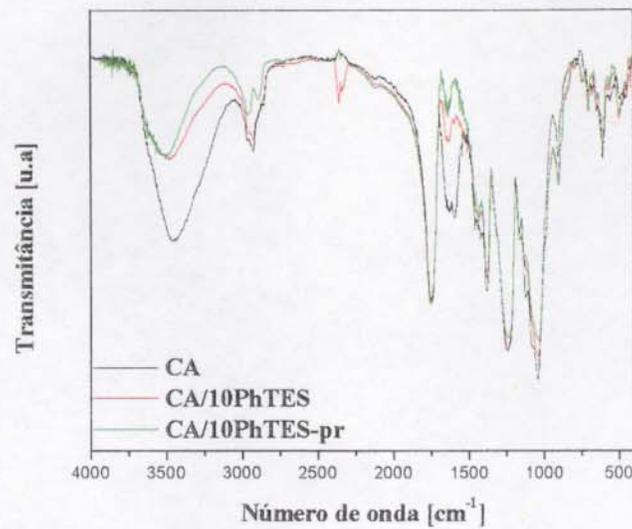
Os espectros dos polímeros modificados com metiltrimetoxissilano juntamente com o do CA puro estão apresentados na Figura 6. Através destes espectros pode-se observar a presença da banda característica do estiramento das ligações C=O, em torno de  $1754\text{ cm}^{-1}$ , e do grupo O-H do CA em  $3460\text{ cm}^{-1}$ . Nos polímeros modificados, esta última absorção tem contribuição de Si-OH residuais do agente modificador. Os espectros das amostras modificadas com metiltrimetoxissilano apresentam uma banda de absorção em torno de  $781\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a estiramentos da ligação Si-C do grupo Si-CH<sub>3</sub>.

Em comparação ao CA, é importante notar que há um deslocamento da banda relacionada à absorção do grupo hidroxila de  $3460$  para  $3487\text{ cm}^{-1}$ , e uma redução da intensidade da mesma para os polímeros modificados com metiltrimetoxissilano. Isto é um indício da diminuição de grupos OH pela reação de modificação, bem como uma redução na associação destes grupos em ligações de hidrogênio promovida pela diminuição da polaridade das cadeias de CA. Nota-se, também, a formação de um ombro com absorção em  $3609\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído a hidroxilas de grupos silanóis (Si-OH) não comprometidos em ligações de hidrogênio.

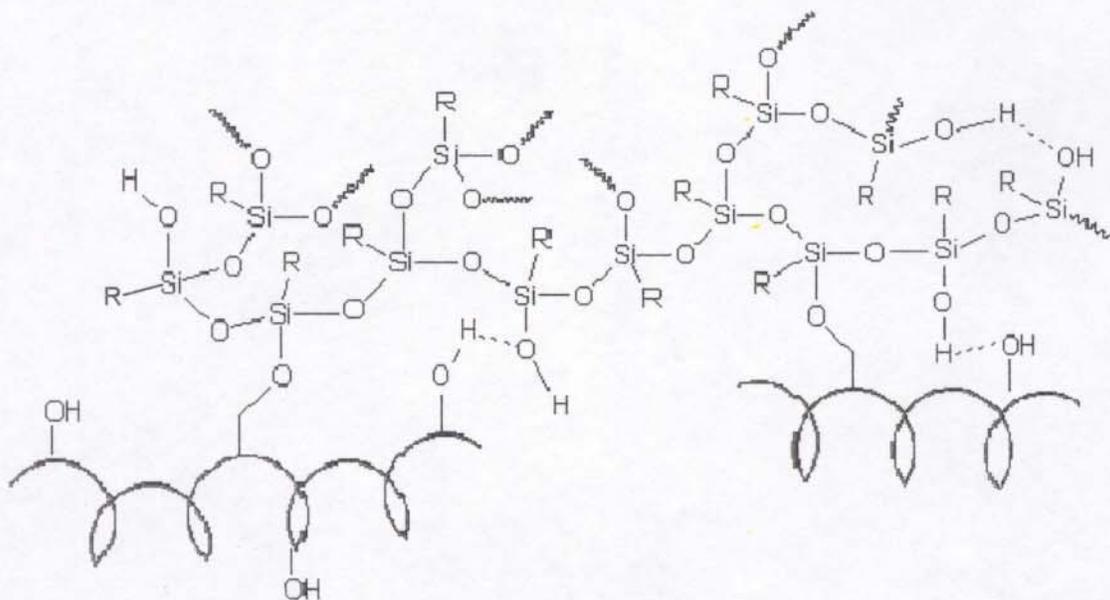


**Figura 6** – Espectros na região do infravermelho para (—) CA puro, (—) CA/10MTMS e (—) CA/10MTMS-pr.

Os espectros do acetato de celulose modificado com feniltrióxissilano estão apresentados na Figura 7. Nestes polímeros, observa-se um comportamento semelhante aos dos polímeros modificados com metiltrimetoxissilano, com relação à redução da intensidade e ao deslocamento da banda de absorção de grupos hidroxila.



**Figura 7** – Espectros na região do infravermelho para (—) CA puro, (—) CA/10PhTES e (—) CA/10PhTES-pr.

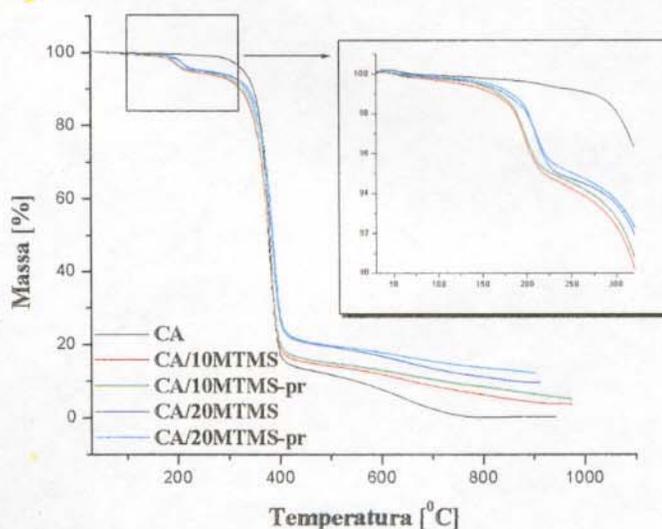


**Esquema 6** – Estrutura proposta para acetato de celulose após sua modificação com organossilano.

### 4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

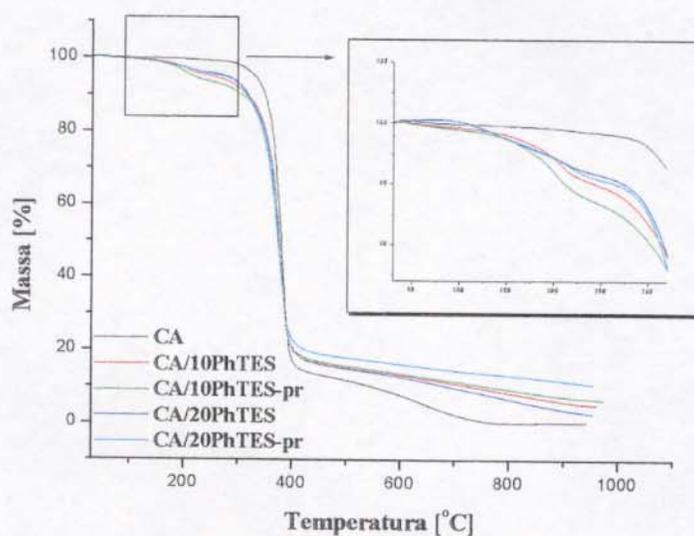
As curvas termogravimétricas do acetato de celulose puro e dos polímeros modificados com metiltrimetoxissilano estão apresentadas na Figura 8. Na literatura é relatada a existência de três etapas de degradação para o acetato de celulose puro<sup>46</sup>. A primeira compreendida entre 25 e 330 °C, onde observou-se uma pequena perda de massa, representa a evaporação de voláteis e/ou evaporação da água residual absorvida. A segunda etapa inicia-se em 330 °C e termina em 500 °C, e está relacionada à degradação térmica das cadeias de CA. A terceira etapa, que se inicia em 500 °C, corresponde à carbonização dos produtos em cinza.

Para os polímeros modificados com metiltrimetoxissilano observa-se um processo inicial de perda de massa entre 175 e 210 °C. Este processo de perda de massa pode ser uma consequência de reações de condensação dos organossilanos com a possível eliminação de água, metanol ou etanol. Em todos os materiais foi observada a velocidade máxima de degradação ocorrendo na faixa de temperatura de 350 a 400 °C, inclusiva no CA puro.



**Figura 8** - Curvas termogravimétricas para CA puro e modificado com metiltrimetoxissilano.

O comportamento das curvas termogravimétricas dos polímeros obtidos pela modificação com feniltrietoxissilano, apresentadas na Figura 9, é semelhante ao observado para o outro organossilano. É importante notar que a partir de 790 °C o polímero de partida praticamente não apresenta resíduo; porém, para os polímeros modificados nota-se a formação de uma quantidade considerável de resíduo provavelmente constituído de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ <sup>47,48</sup>.



**Figura 9** – Curvas termogravimétricas para CA puro e modificado com feniltrietoxissilano.

Como sub-produtos da modificação podem ser formados polissiloxanos, que por sua vez podem se decompor em produtos voláteis durante o processo de aquecimento no equipamento<sup>48</sup>. Estes voláteis são constituídos de organossilanos cíclicos. Com a incorporação do organossilano à cadeia de CA, dificulta-se a formação destes ciclos e como consequência, direta aumenta a formação de resíduos.

Portanto, a formação de quantidades significativas de resíduo  $\text{SiC}_x\text{O}_y$  pode ser uma evidência da incorporação do modificador ao acetato de celulose. Tomando-se 790 °C como temperatura de referência, foi determinada a porcentagem em massa de resíduo, sendo estes dados apresentados na Tabela 4. Observa-se um maior aumento da massa residual para a modificação conduzida com oligômeros do modificador, para as duas concentrações estudadas, e um valor máximo de resíduo (~13%) para os polímeros modificados com 20% de organossilano.

**Tabela 4** – Percentual de resíduo dos polímeros após o aquecimento a 790 °C no TGA

<b>Polímeros</b>	<b>Resíduo [%]</b>
CA	0,15
CA/10MTMS	6,30
CA/10MTMS-pr	8,41
CA/20MTMS	11,07
CA/20MTMS-pr	13,54
CA/10PhTES	8,36
CA/10PhTES-pr	9,35
CA/20PhTES	6,69
CA/20PhTES-pr	13,11

#### **4.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA**

As análises de DSC foram realizadas com o propósito de verificar o comportamento das transições do CA após sua modificação. As Figuras 10 e 11 exibem as curvas de DSC dos materiais obtidos, juntamente com a curva do acetato de celulose puro. Os valores das principais transições observadas nos materiais encontram-se na Tabela 5.

De acordo com a literatura, a transição observada no CA puro em torno de 50 °C é atribuída à mudança conformacional do anel da glicose<sup>49</sup>. Ainda em relação ao acetato puro, pode-se verificar uma transição a 161 °C, referente à temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e um pico de fusão ( $T_m$ ) a 197 °C.

**Tabela 5** – Valores de  $T_g$  e  $T_m$  obtidos por DSC do acetato de celulose puro, modificado com metiltrimetoxissilano ou com feniltrietoxissilano

Polímeros	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]
CA	161	197
CA/10MTMS	143	-
CA/10MTMS-pr	124	-
CA/20MTMS	122	-
CA/20MTMS-pr	102	-
CA/10PhTES	161	-
CA/10PhTES-pr	137	-
CA/20PhTES	173	-
CA/20PhTES-pr	149	-

Nos polímeros CA/10MTMS e CA/20MTMS, obtidos pela modificação direta do acetato de celulose com monômeros do modificador metiltrimetoxissilano, observa-se uma redução da  $T_g$  e o desaparecimento do pico de fusão em relação ao acetato de celulose puro. Nos polímeros CA/10MTMS-pr e CA/20MTMS-pr, obtidos pela modificação do CA com oligômeros do modificador, observa-se também o desaparecimento da  $T_m$  e a redução da  $T_g$ , porém mais acentuada.

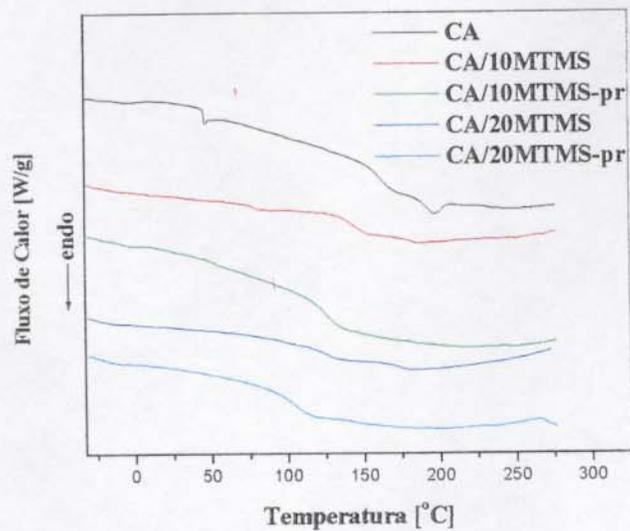
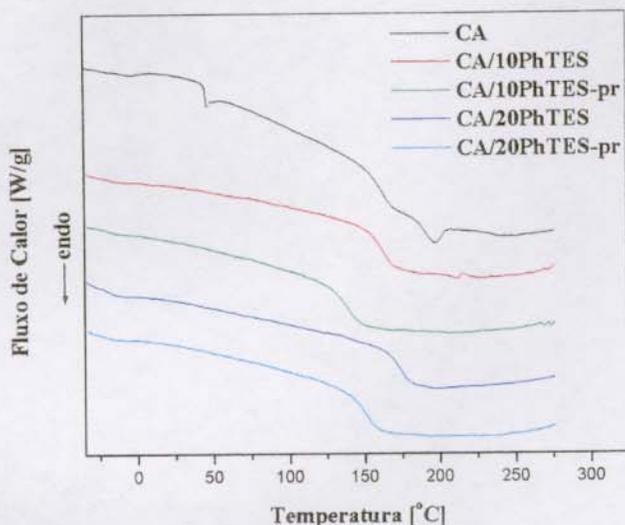


Figura 10 – Curvas de DSC para o CA puro e modificado com metiltrimetoxissilano.

Em relação aos polímeros contendo feniltrietoxissilano (Figura 11), nota-se primeiramente o desaparecimento do pico de fusão. Porém, a redução da  $T_g$ , em relação ao CA puro, ocorreu somente nas amostras onde foi feita a reação com oligômeros dos modificadores (CA/10PhTES-pr e CA/20PhTES-pr).



**Figura 11** - Curvas de DSC para acetato de celulose puro e modificado com feniltriétoxissilano.

A redução observada nas temperaturas de transição vítrea e de fusão dos polímeros modificados pode ser um balanço da contribuição de três fatores: (i) variação de volume livre, (ii) tipo de grupo substituinte e (iii) ligações de hidrogênio.

A inserção de grupos laterais à cadeia de CA, no caso o organossilano, pode causar um aumento nos espaços intercadeias da estrutura polimérica, isto é, um aumento do volume livre do polímero modificado em relação ao polímero original. Este aumento confere uma menor barreira energética para mudanças conformacionais das cadeias poliméricas causando, assim, a redução da  $T_g$ . Por outro lado, se o volume do grupo inserido for muito grande ocorre o inverso.

O efeito do volume livre fica mais claro quando são comparados os resultados entre os polímeros modificados com a mesma concentração em massa do organossilano. Percebe-se que a inserção do organossilano sob a forma de oligômeros causa um efeito mais acentuado na redução da temperatura de transição vítrea do CA. Este efeito pode estar relacionado ao maior aumento do volume livre do polímero modificado com oligômero, uma vez que o volume destes grupos deve ser maior que aquele originado por grupos

enxertados a partir de monômeros. Além disso, a enxertia dos organossilanos na cadeia de CA compromete a regularidade estrutural dos polímeros e conseqüentemente o empacotamento das cadeias poliméricas. Como resultado deste efeito tem-se desde a redução da temperatura de fusão até o desaparecimento desta transição nos polímeros modificados.

O efeito pronunciado na redução da  $T_g$  e o desaparecimento do pico de fusão com o aumento do comprimento da cadeia de silano enxertada no acetato de celulose concordam com resultados obtidos por Glasser e colaboradores<sup>50</sup>. Os autores avaliaram as propriedades térmicas de ésteres de celulose com substituintes di e octafluorados. A influência de tamanho do grupo substituinte foi revelada pela redução mais pronunciada da  $T_g$  e pelo desaparecimento do pico de fusão.

O comportamento das curvas de DSC pode ser também analisado sob o ponto de vista do grupo substituinte. A inserção de grupos laterais flexíveis no polímero tende a reduzir a temperatura de transição vítrea do material resultante, sendo este efeito mais pronunciado quanto maior o volume do grupo substituinte. Este comportamento é observado em polímeros de acrilato de etila, propila e butila, onde os valores de  $T_g$  são -24, -48, e -55 °C, respectivamente<sup>51</sup>.

A mesma linha de raciocínio pode ser explorada nos polímeros obtidos neste trabalho. A alta mobilidade apresentada por polissiloxanos é atribuída à baixa barreira energética de rotação da ligação Si-O<sup>52</sup>. Assim, devido ao alto grau de rotação desta ligação, a inserção destes grupos na cadeia de acetato de celulose altera a sua temperatura de transição vítrea. Já os materiais contendo oligômeros do modificador apresentam uma redução mais acentuada da  $T_g$ , justificada pelo maior volume do grupo lateral, além da sua mobilidade.

Além dos fatores já mencionados para explicar a redução da temperatura de transição vítrea e da temperatura de fusão, deve-se também levar em consideração o efeito da modificação sobre as ligações de hidrogênio. A inserção de cadeias laterais de organossilano reduz o número de hidroxilas na cadeia de acetato de celulose disponíveis

para interações através de ligações de hidrogênio, contribuindo com um fator extra para o aumento da mobilidade dos polímeros modificados.

Nos resultados de DSC, um aspecto que chama a atenção é de não ter sido observado o mesmo efeito de redução da temperatura de transição vítrea nos polímeros CA/10PhTES e CA/20PhTES. Neste caso é preciso ainda considerar as características do grupo fenila. Este é um substituinte mais volumoso e mais rígido que o grupo metila, e quando presente como grupo lateral em cadeias poliméricas é responsável pelo aumento da temperatura de transição vítrea do polímero original. A variação na  $T_g$  causada por grupos fenila substituintes pode ser muito bem observada em polímeros de silicona: a temperatura de transição vítrea do  $[(CH_3)_2SiO]_x$  é de  $-123$  °C, enquanto que  $[(C_6H_5)(CH_3)SiO]_x$  é de  $-28$  °C<sup>36</sup>.

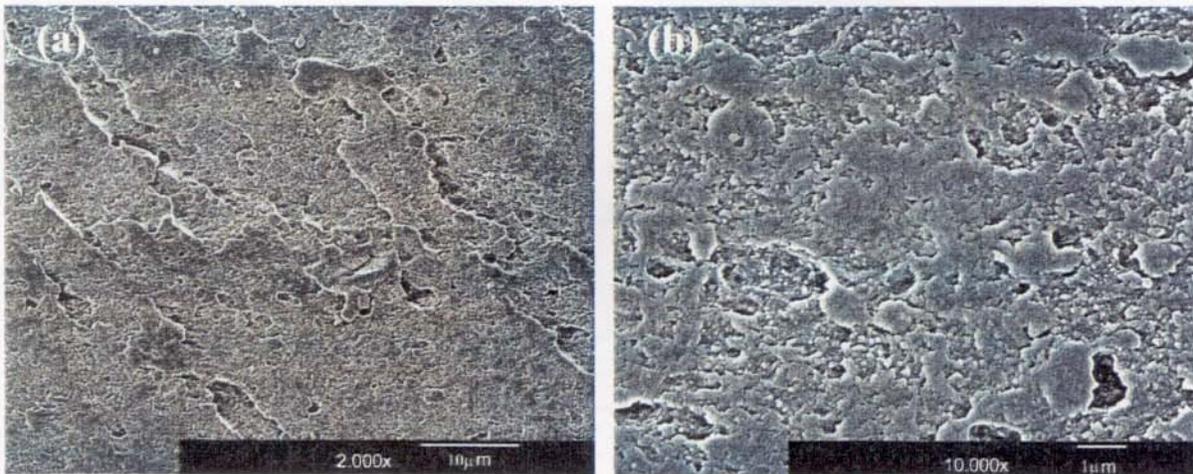
Como mencionado anteriormente, a inserção de grupos laterais flexíveis tende a reduzir a  $T_g$ , sendo este efeito maior quanto maior o volume do grupo inserido. Nos polímeros CA/10PhTES e CA/20PhTES, o efeito do volume e da rigidez do grupo fenila pode ser predominante em relação ao aumento do volume livre proporcionado pela inserção deste grupo lateral. Já nos polímeros CA/10PhTES-pr e CA/20PhTES-pr é esperado que sendo o tamanho da cadeia de organossilano maior, o efeito da flexibilidade do grupo lateral pode se tornar mais significativo sobre a  $T_g$ .

#### **4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM FONTE DE EMISSÃO DE CAMPO (FESEM)**

A vantagem de se utilizar a técnica de microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo é sua alta resolução, mesmo em condições de baixa voltagem de aceleração do feixe de elétrons. A operação do microscópio em baixa voltagem é mais apropriada para analisar materiais poliméricos tendo em vista a baixa condutividade elétrica dos mesmos. Além disso, é especialmente útil para amostras que são sensíveis ao feixe eletrônico, o que é o caso dos polímeros estudados neste trabalho.

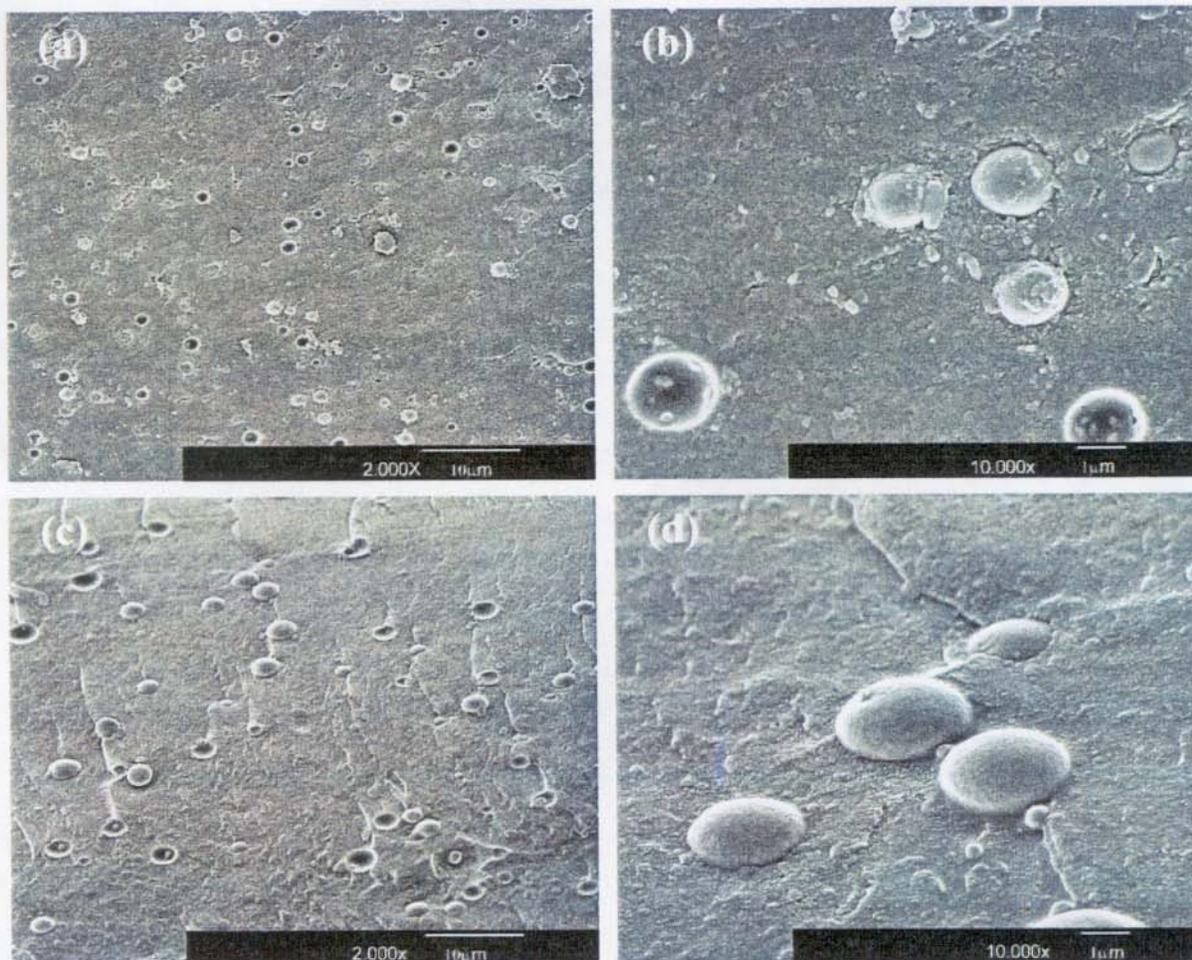
A modificação de polímeros pode levar à formação de morfologias características que dependem do tipo do modificador utilizado, da sua miscibilidade com o polímero, da eficiência do processo de enxertia, bem como do método de obtenção do produto final.

As imagens apresentadas na Figura 12 se referem à superfície de fratura criogênica do CA puro. A morfologia observada é relativamente rugosa, apresentando cavidades originadas durante a fratura da amostra.



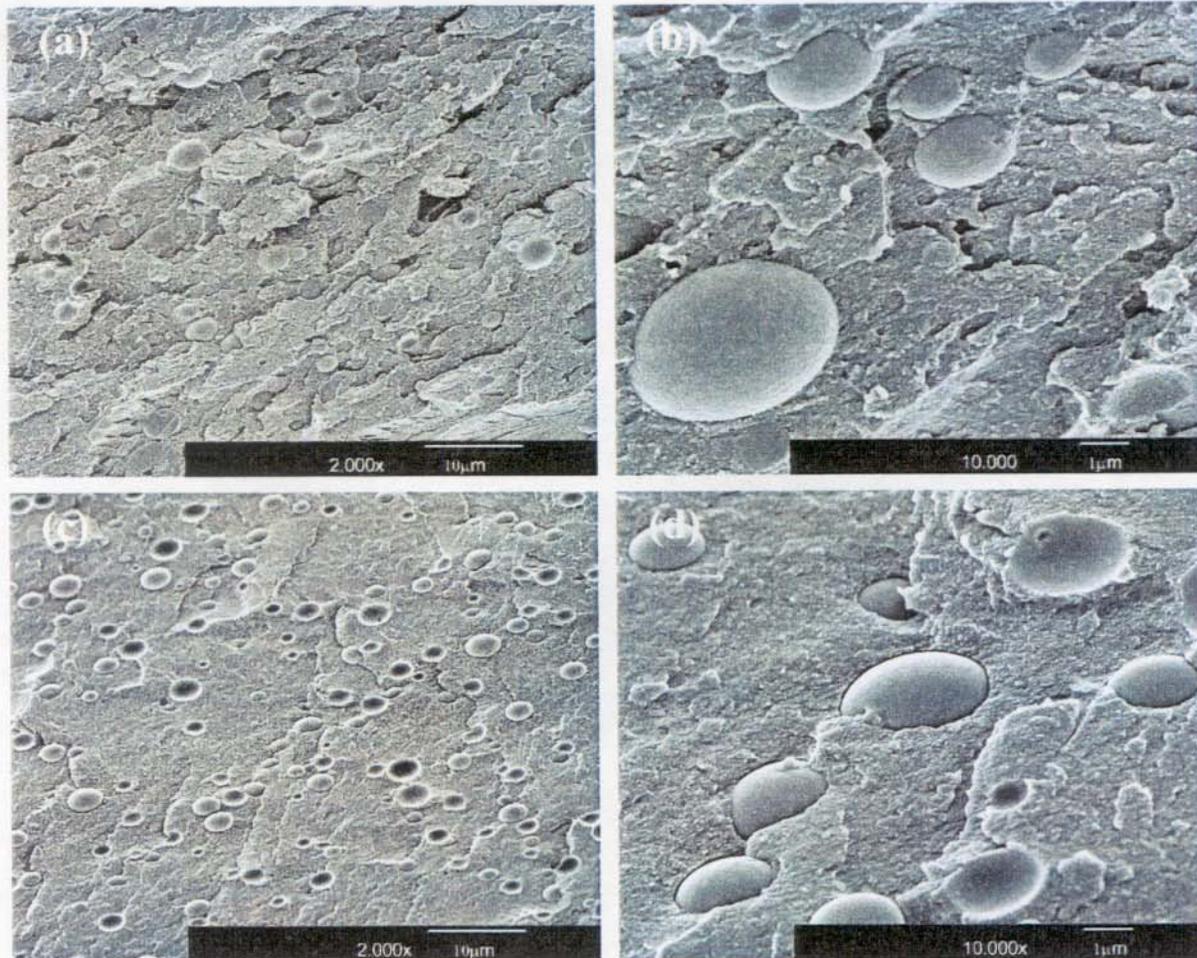
**Figura 12** – Imagens de fraturas criogênicas de acetato de celulose puro.

As morfologias dos materiais obtido através da modificação com 10% de metiltrimetoxissilano é apresentada na Figura 13. Pode-se visualizar a ocorrência de separação de fases pela presença de domínios esféricos na matriz, com diâmetros médios de  $1,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$  e de  $3,1 \pm 0,4 \mu\text{m}$ , para os polímeros CA/10MTMS e CA/10MTMS-pr, respectivamente. As cavidades remanescentes se devem a partículas que se desprenderam da matriz após a fratura, mostrando assim que há uma fraca adesão entre as fases. Nota-se também que a morfologia da superfície de fratura é menos rugosa em relação ao CA puro. Isto é um indício da alteração provocada pelo modificador no comportamento de fratura da matriz de CA.



**Figura 13** – Microscopias de fraturas criogênicas de acetato de celulose modificado com 10% de metiltrimetoxissilano: as letras *a* e *b* correspondem ao CA/10MTMS, enquanto que *c* e *d* ao CA/10MTMS-pr.

As micrografias ilustradas na Figura 14 referem-se aos materiais modificados com 20% de metiltrimetoxissilano. As morfologias apresentadas por estes polímeros são semelhantes às dos polímeros apresentados na Figura 13. Os domínios observados no CA/20MTMS possuem um diâmetro médio de  $3 \pm 1 \mu\text{m}$ , enquanto que no polímero CA/20MTMS-pr este valor é de  $2,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$ .



**Figura 14** – Microscopias de fraturas criogênicas de CA modificado com 20% de metiltrimetoxissilano: as letras *a* e *b* correspondem ao CA/20MTMS; enquanto que *c* e *d* ao CA/20MTMS-pr.

A separação de fases nos polímeros modificados com metiltrimetoxissilano pode ser explicada em termos dos produtos resultantes da reação do CA com este organossilano. Estes produtos podem ser de: copolímeros enxertados, uma fração de acetato de celulose não modificado, e polissilsesquioxanos não enxertados formados pela hidrólise e reticulação de organossilanos.

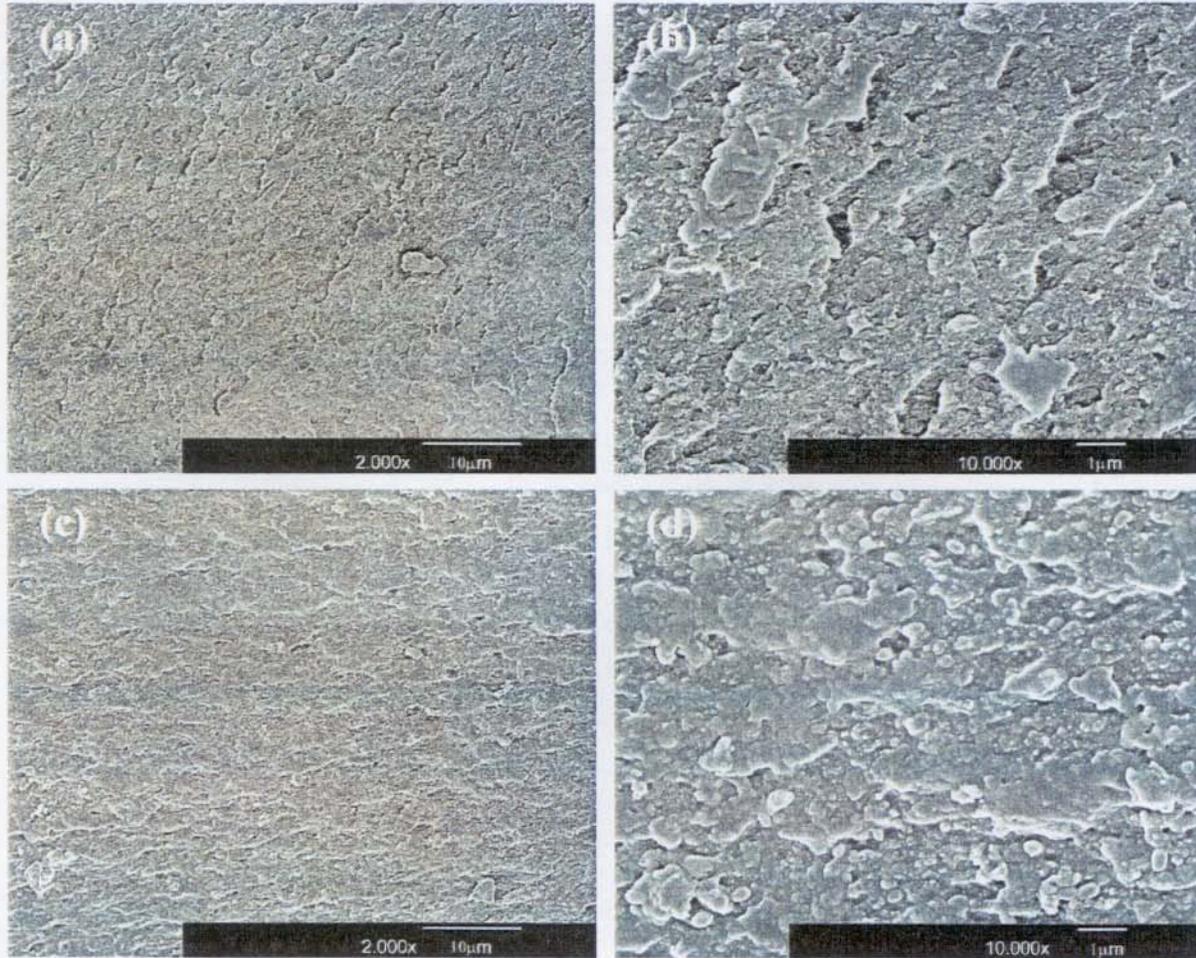
Os polissilsesquioxanos gerados a partir do metiltrimetoxissilano são caracterizados pela baixa solubilidade em muitos solventes orgânicos<sup>53</sup>. Esta baixa solubilidade pode originar a separação de fases entre os componentes da mistura ainda em solução.

Por outro lado, a presença de copolímeros de enxertia deveria controlar o tamanho e a dispersão destas fases. Comparando-se os diâmetros médios das fases dispersas nos polímeros modificados com metiltrimetoxissilano, verifica-se que tanto a concentração do organossilano como o método de modificação não altera significativamente as dimensões das fases presentes.

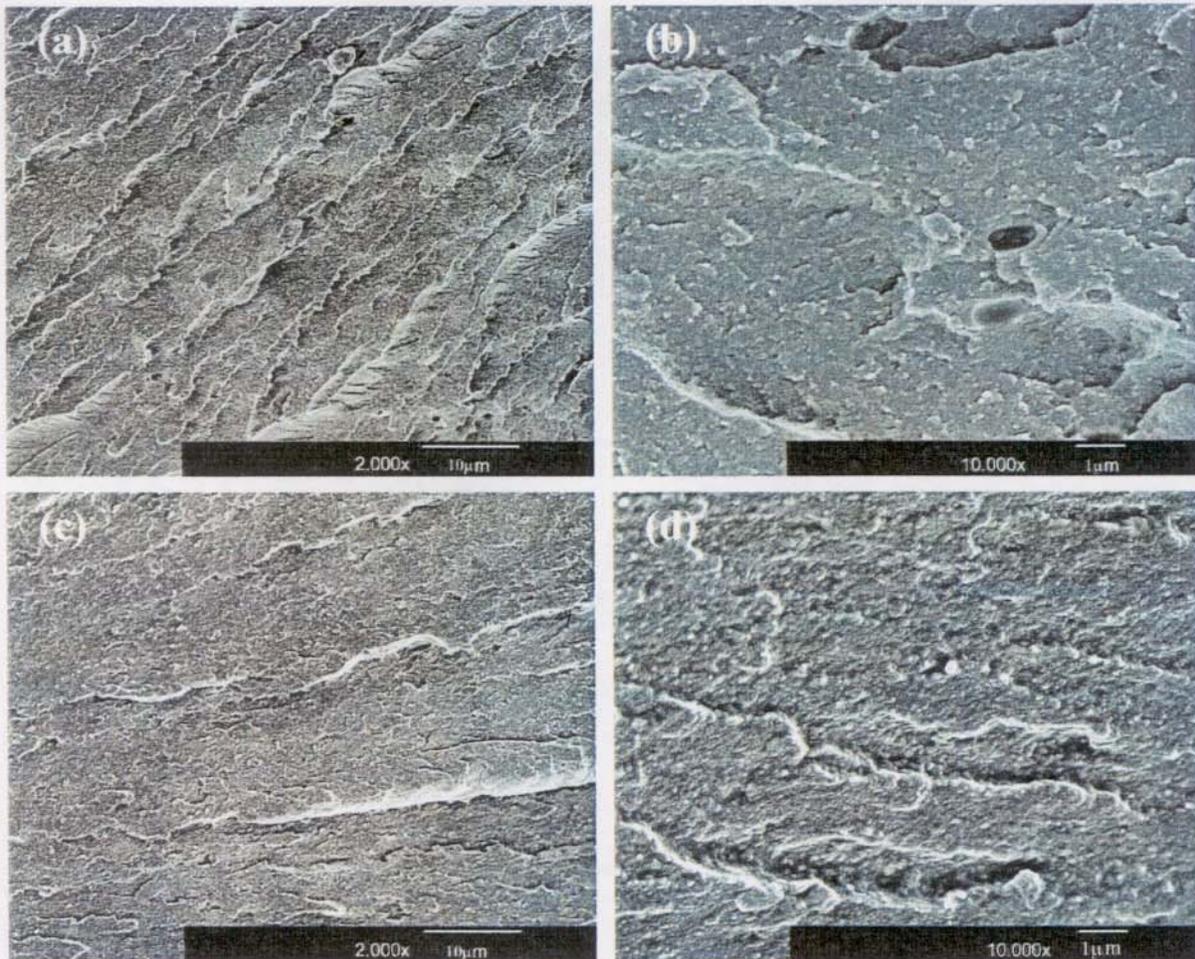
As micrografias dos polímeros modificados com feniltrietoxissilano estão apresentadas nas Figuras 15 e 16. Nestas imagens não foi observado o mesmo comportamento de separação de fases constatada anteriormente.

A aparente miscibilidade dos produtos de modificação obtidos a partir de feniltrietoxissilano pode ser justificada pela maior afinidade química do CA com compostos contendo grupos ricos em elétrons<sup>54</sup>, atribuída neste caso aos grupos fenila. Além disso, a alta solubilidade dos produtos de condensação do feniltrietoxissilano residual em THF pode ser outro aspecto responsável pela morfologia apresentada por estes materiais<sup>53</sup>.

Um outro aspecto importante é a eficiência da reação de enxertia. Um conteúdo significativo de copolímero enxertado pode permitir a miscibilidade dos produtos gerados na modificação do CA. Portanto, a aparente miscibilidade apresentada pelos polímeros obtidos a partir da reação de acetato de celulose com PhTES pode estar relacionada com uma boa eficiência de enxertia deste modificador à cadeia de CA.



**Figura 15** – Microscopia eletrônica de varredura de fraturas criogênicas de acetato de celulose modificado com 10% de feniltrietoxissilano: as letras *a* e *b* correspondem ao CA/10PhTES; enquanto que *c* e *d* ao CA/10PhTES-pr.



**Figura 16** – Microscopia eletrônica de varredura de fraturas criogênicas de acetato de celulose modificado com 20% de feniltrietoxissilano: as letras *a* e *b* correspondem ao CA/20PhTES; enquanto que *c* e *d* ao CA/20PhTES-pr.

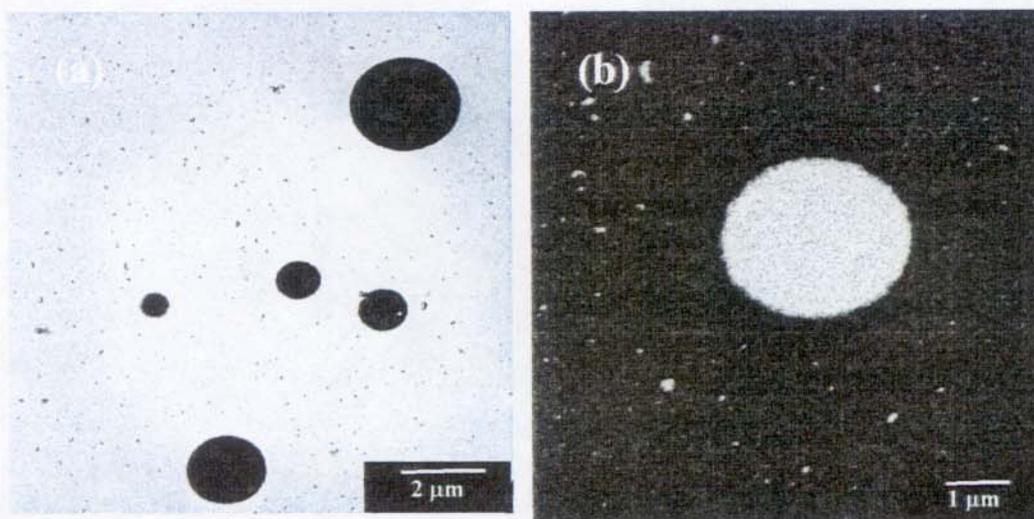
#### 4.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão permite investigar a morfologia e a composição elementar no interior de uma amostra, com alta resolução. Esta técnica foi empregada para melhor avaliar a separação de fases dos polímeros modificados com metiltrietoxissilano, confirmar a miscibilidade dos polímeros modificados com

feniltrietoxissilano, bem como obter a distribuição de organossilano na matriz polimérica através do mapeamento elementar.

O mapeamento elementar foi obtido a partir da seleção de elétrons monocromáticos correspondentes à camada  $L_{2,3}$  do Si, com o objetivo de confirmar a presença de siloxanos nesses domínios, bem como na matriz. Nos mapas, os pontos brancos correspondem a regiões ricas em silício.

As imagens de campo claro e de mapeamento de silício do polímero CA/20MTMS estão apresentadas na Figura 17. Com relação à imagem de campo claro (Figura 17a), nota-se a presença de domínios dispersos mais densos que a matriz, com diâmetro médio de  $1,7 \pm 0,8 \mu\text{m}$ , bem como a presença de nanodomínios. A imagem de mapeamento de silício (Figura 17b) indica que os domínios apresentam alta concentração de silanos em relação à fase contínua da matriz.



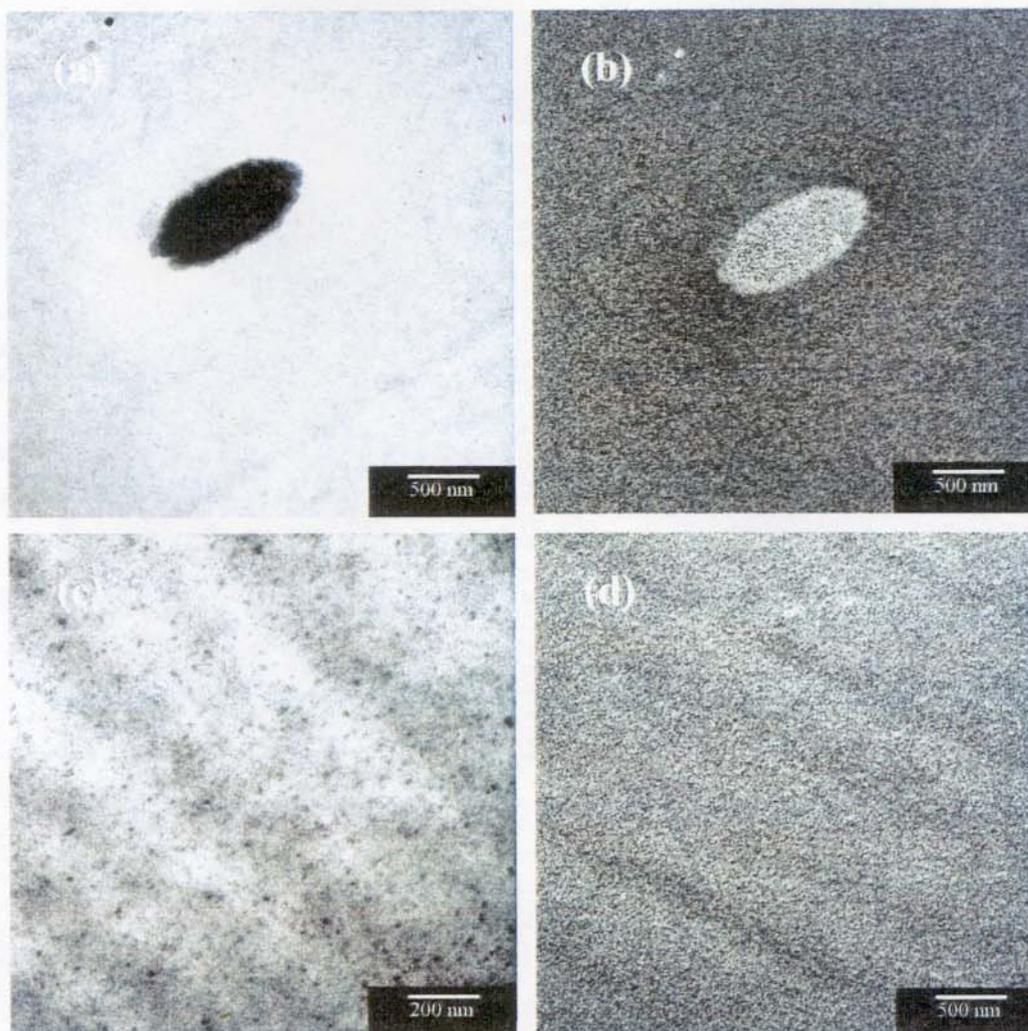
**Figura 17** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do polímero CA/20MTMS: (a) campo claro e (b) mapeamento de silício.

Para os polímeros modificados com 20% de feniltrietoxissilano, as imagens de campo claro estão apresentadas nas Figuras 18a e 18c. Pode-se observar a presença de domínios constituídos de silanos que não foram observados por microscopia eletrônica de

varredura. No polímero CA/20PhTES-pr, os domínios, com diâmetro médio de  $20 \pm 10$  nm, são muito menores que os observados para o polímero CA/20PhTES, com diâmetro de 1  $\mu$ m. Entretanto, no polímero CA/20PhTES a concentração observada de domínios dispersos foi muito pequena. Estes resultados justificam as diferenças de transparência óptica apresentadas por estes materiais (Figuras 5c e 5d).

As distribuições de Si para estes polímeros são mostradas nas Figuras 18b e 18d. No polímero CA/20PhTES pode ser verificado que o organossilano está presente no domínio e também distribuído na matriz polimérica. Uma distribuição mais uniforme é visualizada para o polímero CA/20PhTES-pr, mostrando que a modificação com oligômeros do modificador favorece a homogeneidade deste sistema.

Como já mencionado, o copolímero de enxertia formado pode permitir a miscibilidade da mistura, ou mesmo agir como compatibilizante entre os produtos de condensação gerados e a matriz polimérica, levando a uma melhor dispersão das fases.



**Figura 18** – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão: (a) CA/20PhTES, campo claro); (b) CA/20PhTES, mapeamento de silício; (c) CA/20PhTES-pr, campo claro e (d) CA/20PhTES-pr, mapeamento de silício.

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão complementam as análises feitas por FESEM e também permitem propor que os domínios observados são ricos em polissiloxanos.

As imagens de transmissão dos materiais obtidos a partir de acetato de celulose feniltriétoxissilano mostram que a formação de domínios dispersos depende do método usado na modificação do CA. A melhor uniformidade de distribuição de silício observada

na matriz polimérica do CA/20PhTES-pr indica que a reação conduzida com oligômeros de feniltrietoxissilano é mais eficiente na modificação do CA que a modificação feita com monômeros.

#### **4.7. ÂNGULO DE CONTATO E ESTABILIDADE DIMENSIONAL**

##### *4.7.1. Ângulo de Contato*

As alterações das características superficiais dos materiais obtidos quanto ao seu caráter hidrofílico foram avaliadas por medidas de ângulo de contato estático de gotas de água depositadas sobre a superfície dos filmes. Os resultados são apresentados na Tabela 6 e correspondem a uma média de 6 medidas.

**Tabela 6** – Valores de ângulo de contato dos filmes poliméricos do CA puro e dos materiais modificados

<b>Polímeros</b>	<b><math>\theta</math>/ graus</b>
CA	61 $\pm$ 1
CA/10MTMS	91 $\pm$ 1
CA/10MTMS-pr	94 $\pm$ 1
CA/20MTMS	92 $\pm$ 2
CA/20 MTMS-pr	96 $\pm$ 1
CA/10PhTES	72 $\pm$ 1
CA/10PhTES-pr	78 $\pm$ 1
CA/20PhTES	75 $\pm$ 3
CA/20PhTES-pr	75 $\pm$ 2

A partir dos valores de ângulo de contato obtidos, pode-se observar que a superfície do filme de acetato de celulose puro constitui um substrato parcialmente hidrofílico, uma

vez que pode estabelecer pontes de hidrogênio com a água. Desta forma, a molhabilidade da superfície do CA puro é significativa.

Quando o CA é modificado por organossilano, o valor de ângulo de contato aumenta, evidenciando um aumento do caráter hidrofóbico. Este aumento está relacionado com a redução da polaridade da superfície do CA, promovida pela presença dos grupos apolares metila ou fenila. Como esperado, os maiores valores foram obtidos para a modificação feita por metiltrimetoxissilano, já que a tensão superficial de polissiloxanos com estrutura  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$  é de 20 mN/m, enquanto que na estrutura  $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$  o valor é de 26 mN/m<sup>55</sup>.

Analisando-se os polímeros obtidos a partir da reação de CA com o mesmo tipo e proporção de organossilano, nota-se também que há um ligeiro aumento no valor do ângulo de contato quando o modificador é pré-hidrolisado. Como discutido anteriormente, acredita-se que a inserção de organossilanos na cadeia de acetato de celulose é mais eficiente quando a modificação é realizada com oligômeros do modificador. Conseqüentemente, esta maior eficiência é refletida no aumento do caráter hidrofóbico da superfície desses polímeros e, assim, nos resultados das medidas de ângulo de contato.

Na literatura, alguns trabalhos destacam o interesse na modificação de acetato de celulose com o objetivo de melhorar suas propriedades superficiais. Hoenich e colaboradores estudaram as propriedades de membranas de acetato de celulose para hemodiálise<sup>56</sup>. Os autores descrevem que para melhorar esta aplicação do CA é necessário um aumento da compatibilidade deste polímero com sangue, que pode ser alcançada através do aumento do caráter hidrofóbico da sua estrutura química. Um meio eficaz sugerido pelos autores envolve a inserção de grupos alifáticos ou aromáticos nos polímeros através da técnica de copolimerização.

#### *4.7.2. Estabilidade Dimensional*

Este ensaio foi baseado no método descrito por Nie e Narayan<sup>22</sup>. Segundo os autores, a mudança nas dimensões de um filme quando imerso em água pode ser usada

como um parâmetro para avaliar a estabilidade dimensional sob ambientes úmidos dos materiais obtidos. O ensaio foi realizado mantendo os filmes mergulhados em água durante 3 dias e obtendo as medidas das suas dimensões, antes e após o ensaio.

O ensaio foi então aplicado aos materiais modificados com organossilanos pré-hidrolisados. Os resultados das medidas de área dos materiais antes e após o experimento e da variação percentual calculada estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7** – Estabilidade dimensional de filmes de acetato de celulose puro e dos materiais modificados.

<b>Polímero</b>	<b>Área 1 [mm<sup>2</sup>]</b>	<b>Área 2 [mm<sup>2</sup>]</b>	<b>Variação [%]</b>
CA	232,6	228,1	1,9 %
CA/10MTMS-pr	185,1	185,2	≈0,0 %
CA/20MTMS-pr	166,8	166,5	0,2 %
CA/10PhTES-pr	98,0	97,3	0,7 %
CA/20PhTES-pr	180,1	180,6	0,3 %

Área 1 – área antes da imersão em água

Área 2 – área após a imersão em água

Com relação à variação percentual da área do CA, os materiais modificados apresentaram uma melhora na estabilidade dimensional, com redução de aproximadamente 100% na variação de área dos filmes. A melhora na estabilidade dimensional após a modificação do CA pode ser atribuída ao aumento do caráter hidrofóbico. Neste sentido, a diferença de comportamento entre o polímero modificado com MTMS ou PhTES foi similar às medidas de ângulo de contato. A maior estabilidade dimensional foi observada nos polímeros modificados com metiltrimetoxissilano, onde nestes materiais foram obtidos também maiores valores de ângulo de contato.

Nie e Narayan modificaram acetato de celulose com anidrido maleico com o propósito de aumentar sua estabilidade dimensional<sup>22</sup>. Os autores obtiveram nos materiais

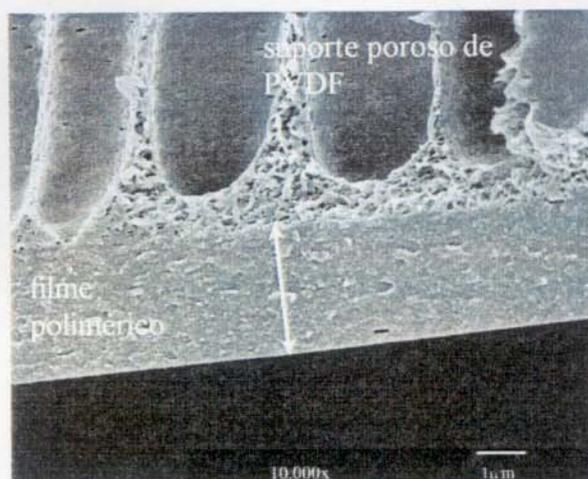
módificados um máximo de redução de 70% na variação das dimensões dos filmes quando comparado aos filmes de acetato de celulose puro.

Deste modo, através da modificação do acetato de celulose com organossilano foi possível alcançar um bom resultado de estabilidade dimensional, especialmente para os polímeros modificados com metiltrimetoxissilano.

#### **4.8. ENSAIOS DE PERMEACÃO A GÁS**

As propriedades de membranas compósitas de acetato de celulose puro e modificado foram avaliadas através de medidas do coeficiente de permeabilidade para os gases H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. A vantagem de se utilizar membranas compósitas é que elas permitem otimizar a camada seletiva e o suporte separadamente, de modo a combinar alto fluxo e boa propriedade mecânica. No experimento realizado neste trabalho, o tempo gasto para efetuar a medida de permeabilidade foi de 10 a 50s.

As espessuras ( $\Delta x$ ) dos filmes poliméricos depositados sobre o suporte de PVDF foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Uma imagem obtida é ilustrada na Figura 19. Os valores de permeabilidade foram calculados pela Equação 8 e representam uma média de 6 medidas. Estes valores, juntamente com a espessura das membranas, estão indicados na Tabela 8.



**Figura 19** – Exemplo de microscopia eletrônica de varredura das membranas compósitas obtidas, onde nota-se uma camada densa do polímero suportada em uma estrutura porosa de PVDF. A linha branca representa a espessura do filme depositado.

**Tabela 8** – Permeabilidade a gases para as membranas de acetato de celulose puro e dos materiais modificados

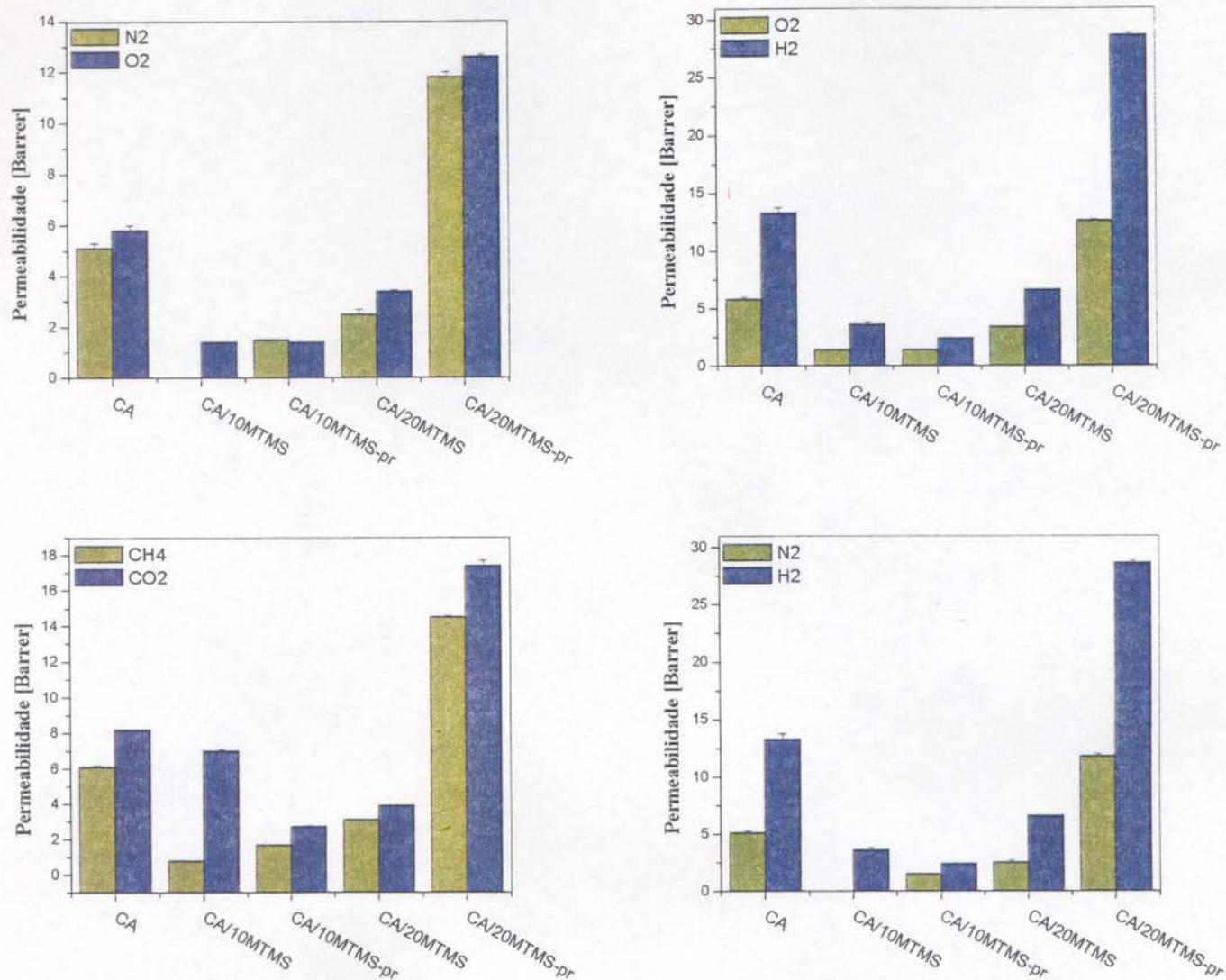
Membranas	Coeficiente de Permeabilidade (Barrer)					$\Delta x (10^{-4} \text{ cm})$
	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	
CA	5,1±0,2	13,3±0,5	5,8±0,2	6,1±0,1	8,2±0,0	2,36
CA/10MTMS	*	3,6±0,2	1,4±0,0	0,8±0,0	7,0±0,1	3,59
CA/10MTMS-pr	1,5±0,0	2,4±0,0	1,4±0,0	1,7±0,0	2,7±0,1	0,85
CA/20MTMS	2,5±0,2	6,6±0,1	3,4±0,1	3,1±0,0	3,0±0,1	2,49
CA/20MTMS-pr	11,8±0,2	28,6±0,2	12,6±0,1	14,5±0,1	17,4±0,3	2,19
CA/10PhTES	2,3±0,0	5,5±0,2	2,2±0,0	2,3±0,2	5,8±0,1	1,39
CA/10PhTES-pr	1,8±0,0	4,3±0,1	1,9±0,0	2,7±0,0	2,8±0,0	0,93
CA/20PhTES	5,5±0,2	6,3±0,1	5,1±0,2	4,8±0,1	9,3±0,1	2,36
CA/20PhTES-pr	24,1±0,2	71±1	25,5±0,2	114,0±2,0	62,0±1,0	2,70

\* Não foi possível fazer a medida de N<sub>2</sub> com pressão de 2 kg/cm<sup>2</sup>. Porém com 3 kg/cm<sup>2</sup> seu coeficiente de permeabilidade foi de 1,1.

Para uma melhor visualização dos dados apresentados na Tabela 8, foram construídos gráficos de colunas para mostrar o comportamento de permeação dos filmes poliméricos frente aos diferentes gases. Estes gráficos estão apresentados nas Figuras 20 e 21, cada um correspondendo a um par de gases selecionados.

A escolha dos pares de gases foi baseada nas misturas binárias mais comumente encontradas em processos de separação de gases por membranas poliméricas. O par  $O_2/N_2$  é importante em processos de geração de nitrogênio e oxigênio medicinal;  $H_2/N_2$  na purificação de gás amônia;  $CO_2/CH_4$  no enriquecimento de gás natural e o par  $H_2/O_2$  no enriquecimento de hidrogênio<sup>57</sup>.

O comportamento de permeação a gases pelas membranas de acetato de celulose modificado com metiltrimetoxissilano é apresentado na Figura 20. Nota-se que as membranas CA/10MTMS, CA/10MTMS-pr e CA/20MTMS apresentaram menores valores de permeabilidade em relação à membrana de CA. Também pode ser verificado que entre as membranas estudadas a membrana CA/10MTMS-pr apresenta a menor permeabilidade à maioria dos gases estudados. Já a membrana CA/20MTMS-pr apresentou o maior coeficiente de permeabilidade para todos os gases estudados.



**Figura 20** – Permeação a gases nas membranas de CA e dos polímeros modificados com MTMS.

As permeabilidades a gases dos polímeros modificados com PhTES, apresentadas na Figura 21, exibiram um comportamento semelhante às das membranas de CA modificadas com MTMS. Neste caso, observa-se também que apenas a membrana

CA/20PhTES-pr possui coeficiente de permeabilidade superior ao da membrana de CA puro.

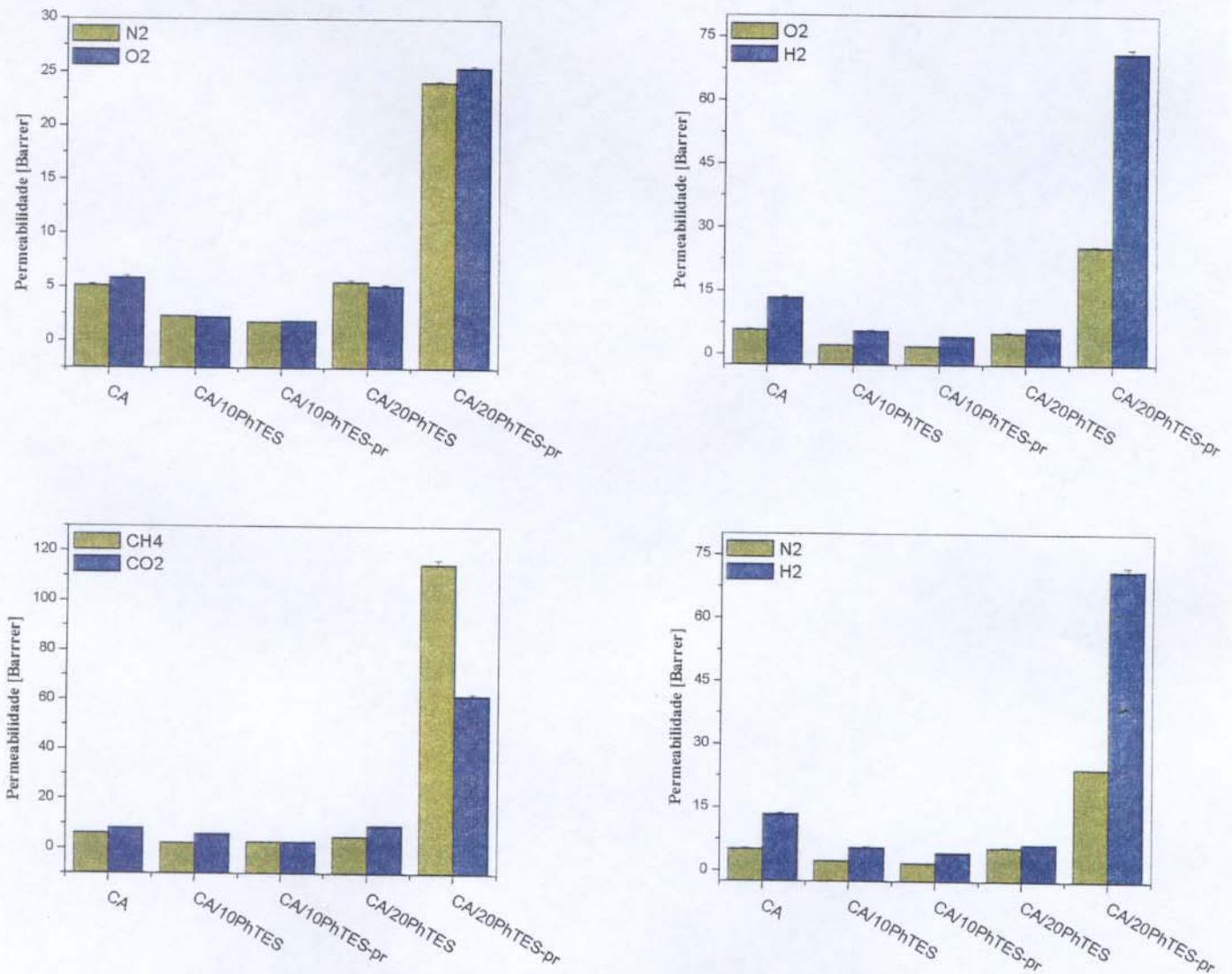


Figura 21 – Permeação a gases nas membranas de CA e dos polímeros modificados com PhTES.

Analisando-se as várias características dos polímeros e oligômeros constituintes das membranas, seria esperado um maior valor de permeabilidade para os polímeros

modificados. Isto porque, a inserção de grupos volumosos no CA deveria aumentar o volume livre e assim a permeabilidade aos gases. Também é conhecido que membranas contendo organossilanos são altamente permeáveis à maioria dos gases<sup>35,36</sup>. Neste trabalho, porém, o aumento nos valores do coeficiente de permeabilidade em relação à membrana de acetato de celulose puro, foi observado apenas nas membranas CA/20MTMS-pr e CA/20PhTES-pr.

A permeação de moléculas através de membranas densas é governada principalmente por dois mecanismos: difusão e solubilidade. A difusão está relacionada com a mobilidade do permeante no polímero, enquanto que a solubilidade está relacionada com a interação entre polímero e permeante.

Para gases simples, para os quais a interação com o polímero é fraca, a difusão independe da concentração do gás<sup>36</sup>. Contudo, quando o permeante interage fortemente com o polímero, a difusão se torna dependente da concentração do permeante, além de outros fatores, tais como: tamanho e forma do permeante, tempo, temperatura, densidade e estrutura da barreira polimérica.

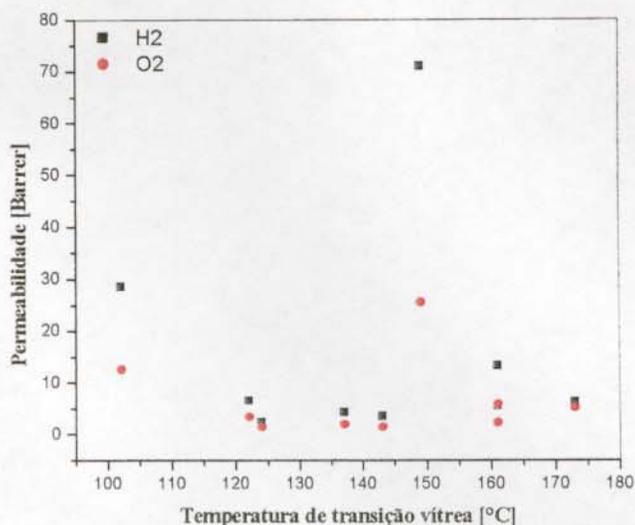
Os fatores que afetam a difusão podem ser explicados em termos de volume livre do sistema polimérico<sup>58</sup>. A teoria assume que as moléculas permeantes podem se mover de um local para outro, quando o volume livre no local excede um certo valor mínimo para permitir a permeação<sup>58</sup>. Em sistemas poliméricos, a redução da temperatura de transição vítrea, sendo uma consequência do aumento de volume livre intercadeias, pode ser um indicativo do aumento da difusão do permeante<sup>58,59</sup>. Contudo, há polímeros que não apresentam este comportamento diretamente.

Borracha butílica ( $T_g -70$  °C) por exemplo, é menos permeável ao gás hélio do que poli(óxido de fenileno) (PPO) ( $T_g 220$  °C)<sup>58</sup>. Como a solubilidade a hélio é baixa em ambos polímeros, o efeito de intumescimento não pode ser utilizado para explicar esta aparente anomalia. A maior permeabilidade do PPO em relação à borracha butílica é, então, explicada em termos de difusão. A presença de grupos fenila no PPO confere uma baixa habilidade de empacotamento das cadeias poliméricas, resultando em um maior número de

espaços intersegmentais (volume livre) por onde as moléculas de gás podem permear com mais facilidade.

Nagasaki e colaboradores avaliaram a relação entre a estrutura química e permeabilidade de poliestirenos para-substituídos, utilizando vários compostos organossilanos<sup>32</sup>. Os autores relataram que solubilidade de O<sub>2</sub> aumentou com o conteúdo de silano nas membranas, contudo a permeação não apresentou o mesmo comportamento. Para explicar os dados de permeação, os autores abordaram aspectos relacionados à estrutura química dos polímeros em função dos valores experimentais de temperatura de transição vítrea e de densidade específica. Os autores reportaram que a redução do coeficiente de permeabilidade estaria relacionada com o aumento do grau de empacotamento das cadeias poliméricas.

A permeabilidade a gases dos materiais obtidos neste trabalho pode ser explicada inicialmente do ponto vista da difusão. Uma tentativa foi feita para melhor avaliar a influência da estrutura dos polímeros sobre os resultados de permeação. Assim, foi obtido um gráfico de coeficiente de permeabilidade versus temperatura de transição vítrea, que é apresentado na Figura 22. Verifica-se, portanto, que não existe qualquer correlação direta entre estes dois parâmetros.



**Figura 22** – Relação entre coeficiente de permeabilidade aos gases H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e temperatura de transição vítrea.

Já os altos valores de permeabilidade para as membranas CA/20MTMS-pr ( $T_g$  102 °C) e CA/20PhTES-pr ( $T_g$  149 °C) revelam que, neste caso, houve possivelmente um aumento do volume livre causado por este tipo de modificação. É proposto que a inserção de grupos laterais volumosos impede o empacotamento das cadeias de CA, servindo como “espaçadores intersegmentais”. A maior concentração de modificador, assim como a estrutura química do grupo substituinte, foram determinantes nestes casos. Estes possivelmente causaram um aumento das distâncias intercadeias e, conseqüentemente, da permeabilidade destes materiais.

A idéia de que estes grupos volumosos aumentam o volume livre é reforçada quando são comparados os resultados de permeabilidade entre os polímeros CA/20MTMS-pr e CA/20PhTES-pr. Os valores do coeficiente de permeabilidade são maiores no último caso devido, provavelmente, a um maior espaçamento intercadeias neste polímero em relação ao primeiro. Este comportamento pode ser atribuído ao maior volume ocupado por grupos fenila em comparação a grupos metila.

Desta forma, as informações obtidas através dos resultados de permeação sobre a estrutura química dos polímeros modificados podem ser usadas para complementar os resultados obtidos por calorimetria diferencial de varredura.

Com relação aos polímeros onde houve redução da permeabilidade, os resultados indicam que o efeito do volume livre não é o fator determinante na redução da  $T_g$ . Nestes casos deve-se também considerar a alta mobilidade das cadeias laterais de organossilanos e a redução das ligações de hidrogênio no CA. Porém este aumento de mobilidade não é relevante em temperaturas inferiores à transição vítrea; portanto, não deve afetar efetivamente a permeabilidade a gases à temperatura ambiente.

Em relação à mobilidade do permeante através de um polímero denso, é importante considerar o tamanho das moléculas. A partir dos diâmetros cinéticos das moléculas, seria esperada a seguinte ordem de difusibilidade:  $H_2 > CO_2 > O_2 > N_2 > CH_4$ . Para isto, é necessário admitir que não ocorre interações favoráveis entre polímero e permeante. Porém, analisando-se os valores do coeficiente de permeabilidade nota-se que esta ordem não é seguida em nenhuma das membranas, indicando assim que há também o efeito da solubilidade sobre o processo de permeação.

Para melhor avaliar o desempenho das membranas no processo de separação de gases, foi determinada a seletividade ideal aos diferentes pares. O coeficiente de seletividade ideal ( $\alpha_{A,B}^*$ ) das membranas entre dois componentes "A" e "B" é definido em função da razão dos coeficientes de permeabilidades  $P_A$  e  $P_B$ . Os resultados da seletividade dos pares de gases apresentados nas Figuras 20 e 21 estão indicados na Tabela 9.

**Tabela 9** – Coeficientes de seletividade das membranas para os pares de gases estudados

Membranas	Coeficiente de Seletividade			
	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
CA	1,1	1,3	2,3	2,6
CA/10MTMS	-	8,8	2,6	-
CA/10MTMS-pr	0,9	1,6	1,7	1,6
CA/20MTMS	1,4	1,3	1,9	2,6
CA/20MTMS-pr	1,1	1,2	2,3	2,4
CA/10PhTES	1,0	2,5	2,5	2,5
CA/10PhTES-pr	1,0	1,0	2,3	2,3
CA/20PhTES	0,9	1,9	1,2	1,2
CA/20PhTES-pr	1,0	0,5	2,8	2,8

Os dados de seletividade apresentados na Tabela 9 mostram que a membrana CA/10MTMS possui uma melhor seletividade para o par CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, onde o valor determinado foi de 8,8. É importante relatar também que nesta membrana não foi possível medir a permeabilidade ao gás N<sub>2</sub> na mesma pressão aplicada de 2 kg/cm<sup>2</sup>. Por outro lado, quando a pressão aplicada foi de 3 kg/cm<sup>2</sup> a permeabilidade a N<sub>2</sub> foi de 1,1.

Vale ainda destacar que a membrana CA/20PhTES-pr teve também um melhor desempenho na seletividade para a maioria dos pares de gases estudados, em comparação à membrana de CA puro. Este material apresenta, portanto, características interessantes de permeabilidade, sem prejuízo na seletividade.

## 5. CONCLUSÃO

Através dos espectros na região do infravermelho observou-se a redução nas intensidades das bandas de absorção associadas aos grupos hidroxila após a modificação com os organossilanos. Esta redução pode estar atribuída à inserção do organossilano à cadeia de CA e também à redução de água adsorvida no polímero devido ao aumento do seu caráter hidrofóbico.

A pré-hidrólise do modificador favorece a incorporação do organossilano à cadeia de CA, sendo este comportamento verificado através da quantidade de resíduos formados por TGA, bem como na redução da temperatura de transição vítrea dos materiais formados.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (FE-SEM) mostrou a formação de domínios de separação de fases na matriz do polímero, quando metiltrimetoxissilano foi usado como agente modificador. O mesmo comportamento não foi observado para as amostras modificadas com feniltrietoxissilano.

A técnica de espectroscopia de perda de energia (EELS) acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão foi utilizada para melhor caracterizar a morfologia dos materiais obtidos. As imagens de campo claro mostraram também a presença de domínios nos polímeros modificados com PhTES. As imagens espectroscópicas dos materiais mostraram que os domínios são ricos em silício, sendo portanto constituídos de polissiloxano. Esta análise também confirmou uma distribuição uniforme dos compostos de silício no polímero modificado.

As medidas de ângulo de contato mostraram que a adição de silano ao CA tende a aumentar seu caráter hidrofóbico, sendo este efeito mais pronunciado para os polímeros obtidos pela modificação com metiltrimetoxissilano. A reação com organossilanos mostrou também um aumento da estabilidade dimensional do acetato de celulose após sua modificação, onde foi alcançada uma redução de até 98% na variação das dimensões dos filmes.

Através de ensaio de permeação a gases, observou-se um elevado aumento na permeabilidade dos gases para a membrana CA/20MTMS-pr e principalmente para a CA/20PhTES-pr, além da melhor seletividade a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para a membrana CA/10MTMS.

## **6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

- ✓ Os resultados apresentados neste trabalho com a respeito da modificação do acetato de celulose mostraram ser bastante promissores. Deste modo, é sugerido explorar o potencial de modificação deste polímero variando-se o tipo e a concentração de organossilano, assim como o método de modificação.
- ✓ A possibilidade de inserção de organossilanos à cadeia de CA permite propor o estudo de blendas deste polímero com outros polímeros sintéticos.
- ✓ A inserção de grupos metila ou fenila nas cadeias de CA, por copolimerização com organossilano, pode tornar este polímero um material interessante para sua aplicação em processo de hemodiálise. Segundo a literatura, a biocompatibilidade de CA com sangue pode ser aumentada através da inserção de grupos apolares, tais como os utilizados neste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS

- 
- [1] Balsler K., Eicher T., Wnadel M., Astheimer H. J., *Cellulose Esters*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A5, Gerhartz W., Yamamoto Y. S. (eds), VCH, Germany, 1986.
- [2] Edgar K. J., Buchanan C. M., Debenhan J. S., Rundquist P. A., Seiler B. D., Shelton M. C., Tindall D., *Prog. Polym. Sic.*, 26, 1605 – 1688 (2001).
- [3] Gedon S., Fengl R., *Cellulose Acetate*, in: *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRP Press Inc, 1996.
- [4] Samios E., Dart R. K., Dawkins J. V., *Polymer*, 38, 3045-3054 (1997).
- [5] Ubirajara P. R. F., Tese de Doutorado: *Estudos em compósitos de celulose e acetato de celulose com óxido de zircônio(IV)*. Instituto de Química - Unicamp, 1996.
- [6] Puleo A. C., Paul D. R., *J. Membrane Sci.*, 47, 301-332 (1989).
- [7] Alexander A. C. H., *J.M.S – Pure Appl. Chem.*, A30, 733-740 (1993).
- [8] Hill Jr. R. O., Rouse Jr. B. P., *Cellulose Esters Organic in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 3, Mark H. F., Kroschwitz (eds), Academic Press, New York, 1988.
- [9] Van Der Zee M., Stoutjesdijk J. H., Feil H., Feijen J., *Chemosphere*, 36, 461-473 (1998).
- [10] Komarek R. J., Gardner R. M., Buchanan C. M., Gedon S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1739-1746 (1993).
- [11] Warth H., Mülhaupt R., Schätzle J., *J. Appl Polym. Sci.*, 64, 231-242 (1997).
- [12] Hoenich N. A., *Biomaterials*, 18, 1299-1303 (1997).
- [13] Elias Hans-Georg, *An Introduction to Polymer Science*, 1<sup>st</sup> Edition, Bock B. (ed), VCH Inc, New York, 1997.
- [14] Pollock M. A., Stowell W. J., Krutak J. J., U.S. Patent 4,770,931 (1988). In: Edgar K. J., *Prog. Polym. Sic.*, 26, 1605 – 1688 (2001).
- [15] Mahereas J. C., Hopkins Jr J. B., Tetzlaff H., US Patent 5,446,140 (1995).

- 
- [16] Kim B. K., Oh Y. S., Lee Y. M., Yoon L. K, Lee S., *Polymer*, 41, 385-390 (2000).
- [17] Uesaka T., *Polymer*, 41, 8449-8454 (2000).
- [18] Shashidhara G. M., Guruprasad K. H., Varadarajulu A., *Eur. Polym. J.*, 38, 611-614 (2002).
- [19] Waniczek H., Lindner C., Siiling C., Bartl H., Uerdingen W., U. S. Patent 4,506,045 (1982). In: Edgar K. J., *Prog. Polym. Sic.*, 26, 1605 – 1688 (2001).
- [20] Jintong L., Shichang W., Nagai K., Nakagawa T., W-H Mau A., *J. Membrane Sci.*, 138, 143-152 (1998).
- [21] Sivakumar M., Malaisamy R., Sajitha C. J., Mohan D., Mohan V., Rangarajan R., *J. Membrane Sci.*, 169, 215-228 (2000).
- [22] Nie L., Narayan R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 601-617 (1994).
- [23] Aich S., Bhattacharyya A., Basu S., *Radiat. Phys. Chem.*, 50, 347-354 (1997).
- [24] Onish M., Takahashi S., Namikoshi H., Asami M., Jp. Patent. 60,188,401 (1995).
- [25] Ohga A. and Namikoshi H., Gb. Patent. 2,152,944 (1985).
- [26] Ishikura M., Asami M., Sei T., Jp. Patent. 94,047,601 (1985).
- [27] Mahajan S. S., Sabne M. B., Gujar K. B., Ghatge N. D., *Desalination*, 52(3), 327-333 (1985).
- [28] Puchen Y., Wen Y., Huixin Z., *Desalination*, 62, 99-106 (1987).
- [29] Nie L., Narayan R., *Polymer*, 36, 2227-2235 (1995).
- [30] Brook M. A., Jiang J. X., Heritage P., Bartzoka V., Underdown B., McDermott M. R., *Langmuir*, 13, 6279-6286 (1997).
- [31] Konar J., Sen A. K., Bhowmick A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1579-1585 (1993).
- [32] Nagasaki Y., Hashimoto Y., Kato M., Kimijima T., *J. Membrane Sci.*, 110, 91-97 (1996).
- [33] George S. C., Thomas S., *Prog. Polym. Sci.*, 26, 985-1017 (2001).
- [34] Strathmann H., *J. Membrane Sci.*, 9, 121-189 (1981).
- [35] Koros W. J., Hellus M., *Transport Properties, in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark H. F., Bikales N. M., Overbeyer C. G., Menfes G. (eds), John Wiley & Sons, New York, 1989.

- 
- [36] Stern S. A., *J. Membrane Sci.*, 94, 1-65 (1994).
- [37] Robeson L. M., *J. Membrane Sci.*, 62, 165-185 (1991).
- [38] Seda E., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 28, 113-125 (1990).
- [39] Seda E., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 28, 1035-1048 (1988).
- [40] Puleo A. C., Paul D. R., *J. Membrane Sci.*, 47, 301-332 (1989).
- [41] Campbell D., Pethrick R. A., White J. R., *Polymer Characterization*, 2<sup>nd</sup> Edition, Stanley Thornes Ltd, United Kingdom, 2000.
- [42] Gallagher P. K., *Instrumentation, Techniques, and Methodology*, in: *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol 1, Turi A. E. (ed), Academic Press, New York, 1997.
- [43] Sawyer L. C., Grubb D. T., *Polymer Microscopy*, 2<sup>nd</sup> Edition, Chapman & Hall, London, 1996.
- [44] Michler G. H., *Appl. Spectrosc. Rev.*, 327-384 (1993)
- [45] Ribbe A., Prucker O., Ruhe J., *Polymer*, 37, 1087-1093 (1996).
- [46] Hanna A. A., Basta A. H., El-Saied H., Abadir I. F., *Polym. Degrad. and Stability*, 63, 293-296 (1999).
- [47] Schiavon M. A., Redondo S. U. A., Pina S. R. O., Yoshida I. V. P., *J. Non-Cryst. Solids*, 304, 92-100 (2002).
- [48] Radovanovic E., Gozzi M. F., Goncalves M. C., Yoshida I. V. P., *J. Non-Cryst. Solids*, 248, 37-48 (1999).
- [49] Trivedi H. C., Patel K. C., Patel R. D., *J. Macromol.*, A19, 85-95 (1983).
- [50] Glasser W. G., Becker U., Todd J. G., *Carbohyd. Polym.*, 42, 393-400 (2000).
- [51] Seymour R. B., *Structure – Property Relationships in Polymers*, Plenum Press, New York, 1984.
- [52] Westman A. E. R., Murthy M. K., *Silicone*, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, V12, Norbet M. B., Conrad J. (eds), John Wiley & Sons Inc, New York, 1996.
- [53] Ronald H. B., *Chem. Rev.*, 95, 1409-1430 (1995).
- [54] Kim B. K., Oh Y. S., Lee Y. M., Yoon L. K., Lee S., *Polymer*, 41, 385-390 (2000).

- [55] Wu S., *Polymer Handbook*, 3<sup>rd</sup> Edition, Brandrup, Immergut E. H. (eds), John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.
- [56] Hoenich N. A., Woffindin C., Stamp S., Roberts S. J., Turnbull J., *Biomaterials*, 18, 1299-1303 (1997).
- [57] Robeson L. M., Burgoyne W. F., Langsam M., Savoca A. C, Tien C. F., *Polymer*, 35(23), 4970-4978 (1994).
- [58] Naylor T. deV., *Permeation Properties, in: Comprehensive Polymer Science*, 1<sup>st</sup> Edition, Vol. 2, Booth C., Price C.(eds), Pergamon Press, New York, 1989.
- [59] Sperling L. H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1986.