



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**ENXERTIA DE METACRILATO DE GLICIDILA EM FILMES
POLIMÉRICOS POR PROCESSO COM FLUIDOS
SUPERCRÍTICOS**

Doutorando: Marcos Hiroiuqui Kunita

Orientador: Prof. Dr. Adley Forti Rubira

Maringá, Abril de 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ENXERTIA DE METACRILATO DE GLICIDILA EM
FILMES POLIMÉRICOS POR PROCESSO COM
FLUIDOS SUPERCRÍTICOS**

Tese apresentada por **Marcos Hiroiuqui Kunita** ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos Requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Adley Forti Rubira

Maringá, Abril de 2005.

Dedico este trabalho a Deus,
aos meus pais, à minha irmã,
e à Grace Keli.

O valor das coisas não está no
tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que elas
acontecem.

Por isso existem momentos
inesquecíveis, coisas
inexplicáveis...

Fernando Pessoa.

AGRADECIMENTOS

Ao Pai Criador de Todas as Coisas do Céu e da Terra, pela minha vida e pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Adley Forti Rubira pela orientação valiosa e segura, pelo apoio incondicional, amizade, paciência, atenção, dedicação, ajuda, confiança e por tudo que ele me ensinou durante estes mais de 10 anos.

À Universidade Estadual de Maringá, em especial ao departamento de Química pela oportunidade.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Professor Eduardo Radovanovic pelo auxílio nas análises e discussões de SEM e AFM, pela amizade e pelo apoio.

Ao Professor Emerson Marcelo Giroto pelo auxílio na redação dos artigos, pela amizade, pelo apoio e pelas pescarias.

Aos Professores Edvani Curti Muniz, Gentil José Vidotti e Renato Cardoso Nery pela contribuição nas discussões durante o transcorrer deste trabalho, pela amizade e apoio.

Ao Claudemir, Cristina e Elisângela da secretaria de pós-graduação.

Aos amigos Odair Pastor Ferreira e Rogério César da Silva pelo auxílio nas referências bibliográficas.

Aos amigos Andréilson, prof. João Mura, Marcos Leite, Rafael, Roberto e Sandro pelo apoio e companheirismo no decorrer deste trabalho e também pelas pescarias.

Aos amigos Aline, Adriano Valin, Ana Paula, Jacqueline, Janaína, Juliana, Luis Henrique, Marcos Rogério, Rafaele,

Tatiane, Vitor, Viviane e Washington pelo apoio e companheirismo.

Aos colegas do GMPC pelo auxílio e amizade.

Aos Professores e funcionários da Universidade Estadual de Maringá.

Às pessoas da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões - Campus de Erechim:

Aos Professores Cláudio Dariva, José Vladimir de Oliveira e Marcos Lúcio Corazza pela concessão do laboratório e equipamentos, pela amizade e apoio.

Ao Elton, pelo auxílio incondicional nos experimentos para a obtenção dos equilíbrios de fase, pela amizade e apoio.

Aos amigos da Engenharia de Alimentos: Andresa, Bernardo, Carla, Clarissa, Professora Fernanda, Ieda, Irede, Jô, João, Kaká, Kuko, Marcella, Marcelo, Márcio, Reginaldo, Professora Silvia, a Stéphanie, Toni e Wagner pelo companheirismo e apoio.

Aos professores e funcionários da URI - Erechim.

À todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE ABREVIATURAS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
ÍNDICE DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
I - INTRODUÇÃO	1
I.1. Considerações Gerais	1
I.2. Tipos de Polímeros	1
I.2.1. Polietileno	2
I.2.2. Polipropileno	3
I.2.3. Poli(4-metil-1-penteno)	4
I.2.4. Politetrafluoretileno	4
I.2.5. Polissulfona	5
I.2.6. Poli(tereftalato de etileno)	6
I.3. Modificação de polímeros	6
I.4. Metacrilato de Glicidila	8
I.5. Fluidos Supercríticos	11
I.5.1. Dióxido de Carbono	14
I.5.2. Propano	19
I.5.3. Equilíbrio de Fases a Altas Pressões	19
I.6. Técnicas Espectroscópicas	20
I.6.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho	20
I.6.2. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X	22
I.7. Microscopia	23
I.7.1. Microscopia de Força Atômica	24
I.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	25

I.8. Análises Térmicas	25
I.8.1. Calorimetria Diferencial de Varredura	26
I.8.2. Análises Termogravimétricas	28
I.9. Difração de Raios-X	28
I.10. Resistividade Elétrica	29
I.11. Ângulo de Contato	31
I.12. Testes de Adesão	32
II - OBJETIVOS	34
III - EXPERIMENTAL	35
II.1. Materiais	35
II.1.1. Polímeros	35
II.1.2. Monômeros e Iniciador	37
II.2. Metodologia	37
II.2.1. Enxertia do Monômero em Matrizes Poliméricas	37
II.2.2. Diagrama de Fases	40
II.2.3. Reatividade do Polímero Enxertado	42
II.2.4. Metodologia Utilizada na Caracterização dos Materiais	42
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
IV.1. Incorporação do monômero DMAEMA em PP e PEBD	45
IV.2. Incorporação do monômero GMA em filmes poliméricos	47
IV.3. Equilíbrio de Fases	49
IV.3.1. Sistema CO ₂ +GMA/BPO	49
IV.3.2. Sistema Propano+GMA/BPO	53
IV.3.3. Sistema Propano+CO ₂ +GMA/BPO	56
IV.4. Incorporação e enxertia de GMA em filmes poliméricos	60
IV.4.1. Análise do perfil de profundidade do GMA enxertado nos filmes de PP	69
IV.4.2. Utilização de planejamento fatorial no processo de enxertia de GMA em filmes de PP e PMP.	70
IV.5. Reatividade do material enxertado	90
IV.5.1. Testes de Adesão	90

IV.5.2. Análise da interação com etilenodiamina	96
IV.5.3. Preparação de Copolímero PP-g-GMA/PANI	99
V - CONCLUSÕES	106
VI - PERSPECTIVAS	108
VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

AFM	→	Microscopia de Força Atômica
BPO	→	Peróxido de Benzoíla
CO₂	→	Dióxido de Carbono
DSC	→	Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR	→	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier
FTIR-PAS	→	Espectroscopia infravermelha com Acessório de Fotoacústica
GMA	→	Metacrilato de Glicidila
PANI	→	Polianilina
LDPE	→	Polietileno de Baixa Densidade
PET	→	Poli(tereftalato de Etileno)
PGMA	→	Poli(metacrilato de glicidila)
PMP	→	Poli(4-metil-1-Penteno)
PMP-g-GMA	→	Poli(4-metil-1-Penteno) Enxertado com Metacrilato de Glicidila
PP	→	Polipropileno
PP-g-GMA	→	Polipropileno Enxertado com Metacrilato de Glicidila
PSf	→	Polisulfona
PTFE	→	Politetrafluoroetileno (Teflon [®])
SEM	→	Microscopia Eletrônica de Varredura
TGA	→	Análise Termogravimétrica
XPS/ESCA	→	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: _____	8
<i>Reações típicas do grupamento epóxi do metacrilato de glicidila.</i>	
Figura 2: _____	9
<i>Esquema de polimerização do metacrilato de glicidila.</i>	
Figura 3: _____	13
<i>Diagrama de fase de uma substância pura.</i>	
Figura 4: _____	15
<i>Ilustração da mudança de estado líquido-gás para o estado supercrítico.</i>	
Figura 5: _____	16
<i>Diagrama de fases de uma mistura CO₂/metanol (A) 500C e (B) diagrama de fase tridimensional mostrando as curvas de pressão de vapor para os componentes 1 e 2.</i>	
Figura 6: _____	22
<i>Ilustração do processo de fotoionização de um elétron.</i>	
Figura 7: _____	27
<i>Diagrama esquemático do aparelho de DSC.</i>	
Figura 8: _____	31
<i>Representação esquemática da medida de ângulo de contato.</i>	
Figura 9: _____	33
<i>Ilustração do esquema utilizado para o teste de adesão com pino de prova.</i>	
Figura 10: _____	36
<i>Unidades repetitivas do: (A) polietileno, (B) polipropileno, (C) poli(4-metil-1-penteno) e (D) PTFE.</i>	
Figura 11: _____	36
<i>Unidade repetitiva da polisulfona.</i>	
Figura 12: _____	36
<i>Unidade repetitiva do poli(tereftalato de etileno).</i>	
Figura 13: _____	37
<i>Estruturas do (A) metacrilato de glicidila e (B) 2-(dimetilamino)etil metacrilato.</i>	
Figura 14: _____	37
<i>Estrutura do peróxido de benzoíla.</i>	

Figura 15: _____	38
<i>Ilustração da Unidade de Fluido Supercrítico.</i>	
Figura 16: _____	40
<i>Ilustração da unidade de fluido supercrítico utilizada nos experimentos de incorporação do GMA nas matrizes poliméricas.</i>	
Figura 17: _____	42
<i>Ilustração do esquema utilizado no tratamento térmico dos filmes de PP com GMA incorporado.</i>	
Figura 18: _____	45
<i>Espectros FTIR de (A) filme de PEBD virgem; (B) filme de PEBD submetido ao processo de incorporação de DMAEMA nas condições de i) tempo = 6 horas; ii) temperatura = 600C e iii) pressão = 110bar. Este material foi posteriormente submetido a tratamento térmico por 4 horas à 800C em cela pressurizada com 50bar de N2 e (C) monômero DMAEMA.</i>	
Figura 19: _____	46
<i>Espectros FTIR de (A) filme de PP virgem; (B) filme de PP após o processo de enxertia com DMAEMA nas condições de i) tempo = 6 horas; ii) temperatura = 600C e iii) pressão = 110bar. O filme do item (B) foi posteriormente aquecido em forno à 1150C por 4 horas, pressurizado com 50 bar de N2 e (C) monômero DMAEMA.</i>	
Figura 20: _____	47
<i>Espectros FTIR de filme de PP virgem (A), filme de PP submetido à incorporação de monômero GMA em CO2 supercrítico nas condições de 130bar; 700C e 7 horas (B) e do monômero puro metacrilato de glicidila (C).</i>	
Figura 21: _____	48
<i>Espectros FTIR de filme de PMP virgem (A), filme de PMP submetido à incorporação de monômero GMA por CO2 supercrítico nas condições de 130bar; 700C e 7 horas (B) e do monômero metacrilato de glicidila (C).</i>	
Figura 22: _____	49
<i>Espectros FTIR de (A) filme de PP virgem; (B) PP após processo de incorporação de GMA nas condições de i) tempo = 5 horas, ii) temperatura = 500C e iii) pressão = 120bar, (C) PP do item (B) após 1 dia; (D) PP do item (B) após 5 dias.</i>	
Figura 23: _____	50
<i>Fotos obtidas das transições de fase do sistema CO2+GMA/BPO a 700C e $x = 0,85$ de CO2. (A) uma única fase a 140bar; (B) transição de fase a 128bar e (C) duas fases a 120bar.</i>	

- Figura 24: _____ 53
Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema CO₂+GMA/BPO nas isothermas de 303, 313, 323, 333 e 343K.
- Figura 25: _____ 56
Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema pronano+GMA/BPO. As isothermas foram obtidas a 303, 313, 323, 333 e 343K.
- Figura 26: _____ 59
Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema pronano+CO₂+GMA/BPO. As isothermas foram obtidas a 303, 313, 323, 333 e 343K.
- Figura 27: _____ 60
Espectros FTIR de (A) Filme de PP virgem, (B) PP submetido à incorporação de GMA/BPO em CO₂ supercrítico com i) tempo = 3 horas; ii) temperatura = 700C e iii) pressão = 130bar, posteriormente submetido ao tratamento térmico e (C) PP submetido às condições do filme (B) com pressão de 180bar.
- Figura 28: _____ 61
Espectros FTIR de (A) Filme de PP virgem, (B) PP submetido à incorporação de GMA/BPO em propano com i) tempo = 3 horas; ii) temperatura = 700C e iii) pressão = 30bar, posteriormente submetido ao tratamento térmico e (C) PP submetido às condições do filme (B) com pressão de 130bar.
- Figura 29: _____ 62
Espectros FTIR de (A) Filme de PP virgem, (B) PP submetido à incorporação de GMA/BPO em propano/CO₂ com i) tempo = 1,5 horas; ii) temperatura = 700C e iii) pressão = 77bar, posteriormente submetido ao tratamento térmico e (C) PP submetido às condições do filme (B) com i) tempo = 3 horas e ii) pressão de 130bar.
- Figura 30: _____ 65
Espectros FTIR de (A) filme de PEBD virgem; (B) filme de PEBD submetido à incorporação de GMA nas condições de i) temperatura = 650C, ii) tempo = 5 horas e iii) pressão = 110bar e (C) = filme do item (B) pressurizado com 50bar de N₂ e submetido à aquecimento em forno à 1150C por 4 horas.
- Figura 31: _____ 66
Espectros FTIR de: (A) Filme de PTFE virgem; (B) PTFE submetido à incorporação de GMA por CO₂ supercrítico nas condições de i) temperatura = 500C, ii) pressão = 120bar e iii) tempo = 5 horas e (C) = item (B) submetido à aquecimento em forno à 1150C por 4 horas, pressurizado com 50bar de N₂.

- Figura 32: _____ 67
Espectros FTIR-PAS de (A) filme de PET virgem e (B) Filme de PET submetido ao processo de incorporação do GMA nas condições de i) temperatura = 700C, pressão = 120bar e iii) tempo = 5 horas e posteriormente submetido a tratamento térmico a 1150C por 4 horas em cela pressurizada com 50bar de N₂.
- Figura 33: _____ 68
Espectros FTIR-PAS de (A) filme de PSf virgem e (B) filme de polisulfona submetido ao processo de incorporação do GMA nas condições de i) temperatura = 700C, ii) pressão = 120bar e iii) tempo = 5 horas e posteriormente submetido a tratamento térmico a 1150C por 4 horas em cela pressurizada com 50bar de N₂.
- Figura 34: _____ 70
Gráfico do perfil de profundidade do metacrilato de glicidila enxertado na matriz de PP. Condições de incorporação: i) tempo = 5 horas, ii) temperatura = 500C e iii) pressão = 110bar. Após a incorporação do GMA o material foi submetido a tratamento térmico por 4 horas à 1150C em cela pressurizada com 50bar de N₂.
- Figura 35: _____ 71
Espectros FTIR do filme de PP virgem (A), filme de PP após o processo de enxertia com GMA – experimento 4 (B), filme PP após enxertia – experimento 7 (C) e filme de PP após enxertia – experimento 8 (D).
- Figura 36: _____ 72
Espectros FTIR do filme de PMP virgem (A), filme de PMP após o processo de enxertia com GMA – experimento 4 (B), filme de PMP após enxertia – experimento 7 (C) e filme de PMP após enxertia – experimento 8 (D).
- Figura 37: _____ 75
Gráfico cúbico da interação das três variáveis: tempo (A) x temperatura (B) x pressão (C) envolvidas no processo de enxertia de GMA em filmes de PP.
- Figura 38: _____ 76
Gráfico cúbico da interação das três variáveis: tempo (A) x temperatura (B) x pressão (C) envolvidas no processo de enxertia de GMA em filmes de PMP.
- Figura 39: _____ 77
Espectros FTIR de filme de PP virgem (A), filme de PP-g-GMA – experimento 8 (B), filme de PP-g-GMA com 10 horas de incorporação na temperatura de 700C e pressão de 130bar (C) e filme de poli(metacrilato de glicidila) (D).

- Figura 40: _____ 78
Espectros FTIR de filme de PMP virgem (A), filme de PMP-g-GMA - experimento 8 (B), filme de PMP-g-GMA com 10 horas de incorporação na temperatura de 700C e pressão de 130bar (C) e filme de poli(metacrilato de glicidila) (D).
- Figura 41: _____ 81
Curvas de DSC de (A) filme de PP virgem, (B) filme de PP submetido às condições de enxertia referente ao experimento 8 com 10 horas em CO₂ supercrítico sem monômero, (C) PP-g-GMA do experimento 8 e (D) PP-g-GMA preparado na condição (B) com monômero.
- Figura 42: _____ 82
Curvas de DSC de (A) filme de PMP virgem, (B) filme de PMP submetido às condições de enxertia referente ao experimento 8 com 10 horas em CO₂ supercrítico sem monômero e (C) PMP-g-GMA preparado nas condições do filme (B) com monômero.
- Figura 43: _____ 83
Curvas de TG do filme de PP virgem (A), filme de PP-g-GMA preparado na condição do experimento 8 (B) e filme de PP-g-GMA preparado nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação (C). Experimentos realizados em taxa de aquecimento de 100C/min em atmosfera de N₂.
- Figura 44: _____ 84
Curva de TG do poli(metacrilato de glicidila) apresentado por Zulfiqar e colaboradores¹⁵¹.
- Figura 45: _____ 85
Curvas de TG do filme de PMP virgem (A), filme de PMP-g-GMA preparado na condição do experimento 8 (B) e filme de PMP-g-GMA preparado nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação (C). Experimentos realizados em taxa de aquecimento de 100C/min em atmosfera de N₂.
- Figura 46: _____ 86
Difratogramas de (A) filme de PP virgem; (B) filme de PP para controle, submetido às condições do processo de incorporação com temperatura e pressão do experimento 8, tempo de 10 horas e enxertia sem os reagentes e (C) filme de PP-g-GMA preparado na condição (B) com os reagentes.
- Figura 47: _____ 87
Difratogramas de (A) filme de PMP virgem; (B) filme de PMP para controle, submetido às condições do processo de incorporação com temperatura e pressão do experimento 8, tempo de 10 horas e enxertia sem os reagentes e (C) Filme de PMP-g-GMA preparado na condição (B) com os reagentes.
- Figura 48: _____ 89
Fotomicrografias com aumento de 2000 vezes das secções transversais dos filmes de PP: (A) virgem,

(B) após contato com CO₂ supercrítico por 4 horas, 130bar e 700C, (C) obtido na condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação do monômero GMA.

Figura 49: _____ 92
Fotomicrografias com aumento de 2000 vezes da superfície dos filmes de PP: (A) virgem; (B) enxertada com o GMA e (C) região do teste de adesão.

Figura 50: _____ 94
Fotomicrografias com aumento de 3000 vezes da superfície dos filmes de PMP (A) virgem; (B) enxertado com GMA e (C) após o teste de adesão.

Figura 51: _____ 95
Imagens de AFM da superfície do (A) filme de PP virgem e (B) filme de PP-g-GMA após teste de adesão.

Figura 52: _____ 96
Espectros FTIR de (A) filme de PP virgem, (B) filme de PP-g-GMA obtido nas condições do experimento 8 e (C) é o filme (B) após imersão em etilenodiamina.

Figura 53: _____ 97
Reação entre o GMA e a etilenodiamina.

Figura 54: _____ 97
Espectros XPS do filme de PP virgem (A), filme de PP-g-GMA preparado nas condições do experimento 8 (B) e PP-g-GMA após imersão em etilenodiamina (C).

Figura 55: _____ 100
Espectros FTIR dos filmes de: (A) filme de PP-g-GMA com 1 hora de tratamento térmico; (B) filme de PP-g-GMA com 4 horas de tratamento térmico e (C) filme de PP-g-GMA obtido nas condições de pressão e temperatura do experimento 8 com 10 horas de incorporação e 4 horas de tratamento térmico. Todos imersos em solução de polimerização da anilina.

Figura 56: _____ 101
Efeito da concentração da PANI na condutividade elétrica da superfície dos filmes enxertados com diferentes tempos de tratamento térmico.

Figura 57: _____ 103
Imagens de AFM de (A) filme de PP virgem; (B) PP funcionalizado com GMA obtido nas condições de pressão e temperatura do experimento 8 com 10 horas de incorporação e (C) PP funcionalizado com GMA do item (B) imerso na solução de polimerização da anilina. As imagens foram obtidas por análise em áreas de 5x5µm.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: _____	13
<i>Propriedades críticas de alguns fluidos supercríticos utilizados como meios reacionais.</i>	
Tabela 2: _____	30
<i>Valor do fator de correção C3.</i>	
Tabela 3: _____	41
<i>Condições do planejamento fatorial 23 envolvidas no processo de enxertia dos filmes de PP e PMP.</i>	
Tabela 4: _____	51
<i>Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos para o sistema CO₂+GMA/BPO.</i>	
Tabela 5: _____	53
<i>Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos para o sistema propano+GMA/BPO.</i>	
Tabela 6: _____	57
<i>Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos para o sistema propano+CO₂+GMA/BPO.</i>	
Tabela 7: _____	63
<i>Intensidade relativa da banda a 1724cm⁻¹ (C=O) (razão 1724cm⁻¹ / 2721cm⁻¹) para os filmes de PP enxertados com GMA em meio de CO₂, propano e mistura propano/CO₂ à 700C.</i>	
Tabela 8: _____	73
<i>Intensidade relativa da banda a 1724cm⁻¹ (C=O) (razão 1724 cm⁻¹/2721cm⁻¹) para os filmes de PP e PMP enxertados com GMA nas condições do fatorial 23.</i>	
Tabela 9: _____	79
<i>Grau de enxertia dos filmes de PP e PMP preparados nas condições (+) de temperatura.</i>	
Tabela 10: _____	87
<i>Áreas dos picos de difração 2θ = 14 e 21 dos filmes de PP virgem; PP sem GMA, submetido às condições de enxertia (primeira e segunda etapas) e PP-g-GMA.</i>	
Tabela 11: _____	90
<i>Medidas de adesão para os filmes de PP-g-GMA e PMP-g-GMA preparados nas condições de pressão e tempo do planejamento fatorial, e nível (+) de temperatura e também filmes preparados nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação.</i>	
Tabela 12: _____	98
<i>Concentração atômica percentual dos elementos da superfície de: i) filme de PP virgem; ii) PP-g-GMA e iii) PP-g-GMA após imersão em etilenodiamina</i>	

RESUMO

Foi estudada a enxertia de metacrilato de glicidila (GMA) via radical livre em filmes poliméricos utilizando-se dióxido de carbono (CO₂) supercrítico como solvente e agente de intumescimento. A temperatura utilizada nas reações foi abaixo da temperatura de fusão dos polímeros, desta forma o processo de modificação dos materiais ocorreu em fase sólida. Os filmes poliméricos foram primeiramente impregnados com o monômero GMA e o iniciador peróxido de benzoíla (BPO) utilizando-se o CO₂ supercrítico em diferentes condições experimentais de pressão, tempo e temperatura. Ao término da etapa de impregnação, o sistema foi depressurizado e os polímeros com o GMA incorporado, foram submetidos ao tratamento térmico nas condições de i) tempo = 4 horas; ii) temperatura = 115^oC e pressão de 50bar de nitrogênio. Utilizando-se este método, o grau de enxertia e a morfologia podem ser controladas pela combinação do tempo, temperatura e pressão de incorporação do monômero. Espectros de infravermelho confirmaram a enxertia do GMA nos filmes de PP e o polipropileno-graft-metacrilato de glicidila (PP-g-GMA) apresentaram alta reatividade em sua superfície para o ancoramento de polianilina. Análises termogravimétricas (TG) e calorimetria diferencial de varredura apresentaram resultados similares dos filmes de PP e PMP virgens com relação aos materiais enxertados, com relação ao perfil de degradação térmica e temperatura de fusão respectivamente. Dados de difração de raios-X mostraram que em altos níveis de enxertia, ocorre uma diminuição no grau de cristalinidade do polipropileno.

Palavras chave: CO₂ supercrítico, filmes poliméricos, enxertia, metacrilato de glicidila, espectroscopia infravermelha.

ABSTRACT

Free-radical grafting of glycidyl methacrylate (GMA) onto polymeric films was studied using supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) as solvent and swelling agent. The reaction temperature was below the melting point of the polymers so that polymeric matrixes were modified in the solid phase. The polymeric films were first impregnated with the monomer GMA and initiator benzoyl peroxide (BPO), using SC-CO₂ at different experimental conditions of pressure, temperature, and time. After releasing CO₂, the GMA/polymer were submitted to thermal treatment in) time= 4 hours, ii) temperature = 115⁰C and iii) pressure = 50bar with nitrogen. The purpose of the thermal treatment was promoting the GMA grafting onto the polymeric chains. Using this method the grafting level and the morphology can be controlled by the combination of soaking time, pressure, and temperature. FTIR spectra confirm that GMA grafted onto PP and the polypropylene-graft-glycidyl methacrylate (PP-g-GMA) presented a high surface reactivity to conductive polyaniline anchoring. DSC measurements and TG analyses show that the thermal profiles of the graft copolymers and the virgin PP and PMP are quite similar and the graft PP and PMP does not exhibit changes in terms of thermal degradation profile and melting temperature, respectively. X-ray diffraction data showed that high graft levels leads to a lower degree of crystallinity for polypropylene.

Key words: supercritical CO₂, polymeric films, grafting process, glycidyl methacrylate, infrared spectroscopy.

I - INTRODUÇÃO

I.1. Considerações Gerais

No futuro, talvez se refiram à nossa época como sendo a era dos plásticos. Embora o primeiro polímero sintético só tenha sido obtido em 1907, hoje os plásticos já se encontram presentes em nosso cotidiano. Muitos dos utensílios domésticos, peças de automóveis, embalagens e roupas, são constituídas de materiais poliméricos.

Os polímeros são caracterizados pela repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos, conhecidas como unidades de repetição constitucionais¹. A repetição pode atingir grandes valores e, estas macromoléculas ganham características próprias, gerais, muito mais dominantes que as características que decorrem da natureza química dos átomos que as constituem ou dos grupamentos funcionais presentes. Estas propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos da mesma macromolécula ou de outras; a forma e o comprimento das ramificações presentes na cadeia macromolecular têm papel importante^{1,2}.

A utilização dos materiais poliméricos está ligada às propriedades mecânicas que por sua vez, dependem da constituição química, massa molar, grau de interações intermoleculares e cristalinidade. O uso dos polímeros pode ser limitado, por exemplo, em situações de aplicações nas quais as características de superfície têm papel preponderante, tais como adesão, resistência elétrica, molhabilidade, permeabilidade, adsorção de pigmentos, etc.^{3,4}.

I.2. Tipos de Polímeros

Dependendo da composição química e conseqüente estrutura física, os polímeros podem ser classificados em elastômeros, plásticos, fibras, adesivos, etc. Polímeros de baixa massa molar podem ser utilizados como plastificantes, lubrificantes, antioxidantes etc. A classificação dos polímeros sintéticos pode ser feita sob alguns aspectos, como por exemplo: 1) em relação aos grupos funcionais presentes; 2) quanto ao estado físico e 3) quanto ao grau de cristalinidade

(cristalinos, semi-cristalinos e amorfos) que varia muito para cada material e têm influência nas propriedades mecânicas do polímero; 4) quanto ao comportamento frente à temperatura, que são os termoplásticos e os termofixos. Os polímeros termoplásticos são suscetíveis à fusão ou amolecimento quando sujeitos à uma dada temperatura e com isso, podem ser moldados. Conceitualmente, este processo poderia ser repetido indefinidamente entretanto na prática, o polímero está sujeito à degradação em altas temperaturas, limitando desta forma, o número de vezes que este pode ser processado e ainda preservar suas propriedades. Os termoplásticos também podem ser dissolvidos em um solvente apropriado. Em ambos os casos, após a fusão e resfriamento e após dissolução e precipitação, o material termoplástico não apresenta modificações em sua constituição química. Termofixos ou termorrígidos são polímeros reticulados. Após a reticulação, formando uma rede tridimensional, estes não podem mais ser fundidos ou dissolvidos mas apenas intumescidos em um solvente apropriado formando assim, um gel. Os termofixos podem ser destruídos termicamente, quimicamente ou mecanicamente em substâncias de estrutura e composição diferentes dos materiais de partida. Os termoplásticos podem ser convertidos em termorrígidos, mas não é possível reverter esta conversão^{5,6}.

I.2.1. Polietileno

Existem diferentes processos de obtenção do polietileno. Dependendo do método de síntese pode-se obter, entre outros, o Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) e o Polietileno de Alta Densidade (HDPE). O LDPE é sintetizado em processo que envolve alta pressão e temperatura, enquanto que o HDPE é sintetizado em processo de baixa pressão e temperatura⁷. Devido aos diferentes processos de preparação, existem, a nível de estrutura molecular, diferenças nas ramificações e no grau de insaturação das cadeias dos materiais obtidos.

A presença de ramificação reduz a capacidade das cadeias para o empacotamento orientado, ou seja, para a formação de cristais. Portanto, os polietilenos mais ramificados são menos densos, menos cristalinos, apresentam menor resistência mecânica, são mais flexíveis e mais permeáveis a vapores e gases. O PEBD tem um grau de cristalinidade em torno de 50 a 60% e o ponto de

fusão entre 104 a 120⁰C, enquanto que o PEAD tem cristalinidade entre 70 a 90% e o ponto de fusão varia de 136 a 138⁰C⁸.

O polietileno é um sólido orgânico de alto peso molecular e quimicamente inerte. À temperatura ambiente não há nenhum solvente para o mesmo, mas solubiliza-se à altas temperaturas em solventes como benzeno, tetracloreto de carbono, xileno e tolueno. A faixa de temperatura de solubilização é de 60 a 80⁰C para os materiais comerciais. O PE apresenta ainda uma grande resistência à ácidos e álcalis⁹.

I.2.2. Polipropileno

O polipropileno (PP) é uma poliolefina como o polietileno, apresentando um grupo metila (-CH₃) adicional. A polimerização do propileno ocorre da mesma maneira que a do etileno, utilizando-se catalisadores Ziegler-Natta. Este polímero é produzido comercialmente na fase condensada ou na fase gasosa¹.

PP na forma de fibras e filamentos é comercializado em tecidos e tapetes. Outros empregos comerciais do polímero envolvem a utilização deste em tecidos hospitalares, revestimento interno de automóveis, e produtos de higiene. Na forma de filmes, o PP encontra numerosas aplicações em embalagens flexíveis e produtos de consumo¹⁰.

O PP apresenta três configurações: i) isotático; ii) sindioctático e iii) atático. O PP comercial é isotático e esta estereoespecificidade é produzida pelas unidades de propileno, adicionadas à seqüência da cadeia polimérica na polimerização, de tal forma que os grupos metila estejam todos em um mesmo lado do plano. O PP sindioctático é produzido, inserindo-se os grupos metila alternadamente à seqüência da cadeia polimérica sendo formada. Este material não apresenta a dureza do PP isotático, mas apresenta propriedades como resistência ao impacto e transparência. O PP atático é produzido via inserção aleatória do mero no processo de polimerização. Este não apresenta cristalinidade e é muito utilizado como adesivo¹¹.

O polipropileno apresenta uma transparência 5% maior que o polietileno de alta densidade, 14% maior que o poliestireno e o ABS (copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno) e 33% maior que o poli(cloreto de vinila) (PVC). O alto ponto de

fusão do PP (entre 165 a 170⁰C) facilita seu uso em aplicações envolvendo temperaturas elevadas. O PP apresenta boa resistência a hidrocarbonetos, álcoois e reagentes não oxidantes. Este material apresenta boa resistência à fadiga o que facilita o uso deste também como dobradiças¹¹.

I.2.3. Poli(4-metil-1-penteno)

O poli(4-metil-1-penteno) (PMP) é um polímero com uma gama de potenciais aplicações devido às sua excelente transparência combinada com o alto ponto de fusão, propriedades elétricas, alta resistência química e alta permeabilidade a gases¹².

Suas propriedades mecânicas são comparadas a outras poliolefinas na temperatura ambiente, no entanto, sua temperatura de fusão (235⁰C) é maior que a do polietileno e a do polipropileno¹³. As características referentes a este material como boas propriedades elétricas e resistência ao calor, provém meios para aplicações deste em recobrimentos resistentes ao calor, cabos de comunicação, entre outras. A utilização do PMP inicialmente foi em materiais laboratoriais e produtos hospitalares e a confecção de membranas semipermeáveis a diversos gases^{14,15}.

I.2.4. Politetrafluoretileno

O politetrafluoretileno (PTFE) de fórmula $\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$, foi descoberto em 6 de abril de 1938 pelo Dr. Roy Plunkett em um dos laboratórios de pesquisa da Du Pont. É um polímero altamente inerte e praticamente insolúvel nos solventes orgânicos e inorgânicos. A temperatura de fusão deste polímero é de aproximadamente 328⁰C, porém em seu estado fundido, apresenta uma alta viscosidade. A decomposição térmica do PTFE inicia-se em aproximadamente 400⁰C. Suas aplicações envolvem o recobrimento de painéis, coberturas de isolamento elétrico, superfícies com pouco atrito, acessórios hospitalares, componentes têxteis repelentes de água, entre outras^{16,17}.

O PTFE é freqüentemente apresentado como um exemplo ideal de sólido de baixa energia superficial, devido à ausência de grupos polares na cadeia polimérica. Esta propriedade é muitas vezes, decisiva para muitas aplicações, mas é também fonte de alguns problemas. Este polímero que apresenta superfície com baixa energia superficial e com isso, as propriedades adesivas deste material são muito dificultadas¹⁸. Também conhecido como Teflon[®], que é a marca registrada da Du Pont, este polímero é resistente ao ataque da maioria dos agentes químicos agressivos, com exceção do sódio metálico e soluções alcalinas sob condições extremas. Em adição, este polímero ainda é imiscível com a maioria dos sólidos e líquidos. Esta combinação de propriedades é um grande obstáculo no desenvolvimento de materiais compósitos, no qual o PTFE é um dos componentes¹⁹.

I.2.5. Polissulfona

A polissulfona (PSf) é um material com grande aplicação industrial, devido às suas propriedades, tais como resistência à temperaturas elevadas, baixa inflamabilidade e alta performance como termoplástico de engenharia. Este material possui propriedades elétricas que permanecem inalteradas em temperaturas e pressões próximas a sua temperatura de transição vítrea (160 a 190⁰C). Estes aspectos são resultantes da estrutura molecular da polissulfona, que possui grupos diaril sulfona primários.

Este polímero é resistente à hidrólise, a soluções ácidas e meios alcalinos, pois as cadeias conectadas ao anel benzênico são resistentes à hidrólise. Aplicações eletro-eletrônicas deste polímero incluem conectores, disjuntores e capacitores, além disso, são utilizados em equipamentos de processamentos na indústria química, principalmente como tubulações resistentes à corrosão^{20,21}.

Na literatura são relatados vários trabalhos utilizando a polissulfona na forma de membranas. A polissulfona é modificada primeiramente pela sulfonação do material com ácido clorosulfônico e, posteriormente trocando os grupamentos sulfona por aminas^{22,23}. A aplicabilidade é devido à membrana de polissulfona possuir excelente estabilidade química, térmica, mecânica e biológica, o que torna possível trabalhar em largas faixas de temperatura (acima de 80⁰C), pressão e pH.

I.2.6. Poli(tereftalato de etileno)

O poli(tereftalato de etileno), (PET) foi o primeiro poliéster produzido comercialmente pela Du Pont e hoje é a mais comercializada dentre as fibras sintéticas do mercado. O PET é um polímero obtido da policondensação de etileno glicol e ácido tereftálico. Possui uma estrutura regular linear com grupamento éster-carbono fixado diretamente no anel aromático, no esqueleto da cadeia principal, o que o diferencia dos ésteres de celulose e dos policarbonatos²⁴. Este poliéster é largamente utilizado nas indústrias devido a suas excelentes propriedades mecânica, elétrica e óptica, como estabilidade dimensional e hidrolítica, transparência e flexibilidade²⁵. A alta estabilidade à hidrólise se deve a dois fatores: baixa absorção de umidade e a baixa polaridade, o que dificulta a hidrólise ácida ou alcalina, por dificultar a penetração destes agentes de hidrólise. A temperatura de transição vítrea é em torno de 70⁰C, sendo portanto a faixa de temperatura para a moldagem deste material, entre 70 e 90⁰C. A degradação térmica deste material ocorre em torno de 400⁰C e a fotodegradação ocorre em comprimento de onda de aproximadamente 310nm cujo responsável é o grupamento tereftaloil²⁶. O PET forma soluções estáveis em baixa temperatura com fenóis e com ácidos orgânicos fortes como *m*-cresol, *o*-clorofenol e ácido dicloroacético. Solventes não usuais que podem ser usados para a obtenção de solução são o hexafluorisopropanol e 1,1,3-tricloro-1,3,3-trifluoracetona hidratada. Amostras com baixo conteúdo cristalino, formam soluções em temperatura ambiente porém, amostras com alto conteúdo cristalino necessitam de aquecimento²⁴.

I.3. Modificação de polímeros

Materiais poliméricos tais como polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poli(4-metil-1-penteno) (PMP) e Politetrafluoretileno (PTFE) são utilizados nas mais diversas áreas, porém, o uso destes é limitado em determinadas aplicações muitas vezes devido à falta de grupos funcionais.

O polietileno de baixa densidade é amplamente utilizado em diversas aplicações devido ao seu baixo custo, baixa demanda de energia no processamento, resistência a diversos reagentes químicos entre outros. A modificação deste polímero provê meio para aumentar suas aplicações. Vários métodos de modificação do PEBD têm sido propostos, principalmente onde a propriedade de adesão é necessária²⁷⁻²⁸²⁹.

A funcionalização do polipropileno e Poli(4-metil-1-penteno) tem papel importante na melhora das propriedades em aplicações como adesão, tingimento e molhabilidade, entre outras. Reações de funcionalização do polipropileno têm sido realizadas com o propósito de melhorar as interações interfaciais com outros polímeros, aumentando o campo de aplicação deste polímero³⁰.

O Poli(4-metil-1-penteno), que tem como uma de suas aplicações a confecção de membranas³¹⁻³²³³, apresenta uma substancial modificação nas propriedades de transporte a diversos gases quando este material é funcionalizado por processo de fluoração^{34,35}.

O PTFE é utilizado como embalagens para componentes eletrônicos devido a sua estabilidade térmica e baixa constante dielétrica. Entretanto, este material apresenta seu uso limitado devido à superfície inerte. Diversos estudos de modificação do PTFE com metacrilato de glicidila têm sido realizados para aumentar a sua aplicabilidade^{36,37}.

Devido às propriedades como resistência a elevadas temperaturas, baixa inflamabilidade e alta performance como termoplástico de engenharia, a polisulfona (PSf) encontra grande aplicação nas mais diversas áreas. Aplicações eletro-eletrônicas deste material incluem conectores, disjuntores e capacitores⁹. A PSf também é utilizada na preparação de blendas enfatizando as propriedades mecânicas porém, muitas vezes é necessária a modificação deste material para a compatibilização^{38,39}. Diversos autores propõem modificações da polisulfona, por exemplo com anidrido maleico⁴⁰ com a finalidade de melhorar as propriedades de interação com outros materiais⁴¹⁴².

O poli(tereftalato de etileno) (PET) devido às suas propriedades como estabilidade hidrolítica, transparência e flexibilidade é largamente utilizado em diversas áreas^{43,44}. A modificação do PET apresenta-se como meio para compatibilização com outros materiais, tais como blendas com fibras de polipropileno⁴⁵, blendas com estireno-butadieno⁴⁶, entre outras.

O PEBD, PP, PMP, PTFE, PSf e PET têm sido modificados por diversas maneiras, sendo uma delas, a enxertia de monômeros à cadeia polimérica⁴⁷⁻⁴⁸⁴⁹⁵⁰⁵¹⁵². Um dos monômeros que podem ser utilizados com o propósito da funcionalização das matrizes poliméricas é o metacrilato de glicidila (GMA)⁵³⁻⁵⁴⁵⁵⁵⁶⁵⁷⁵⁸.

I.4. Metacrilato de Glicidila

O monômero metacrilato de glicidila (GMA) é um composto que apresenta dois sítios de reação, contendo grupos epóxi em um dos lados da cadeia e grupos acrílicos do outro. Estas duas funções trazem benefícios na preparação de polímeros, devido este material oferecer propriedades como flexibilidade e molhabilidade oriundas da função acrílico juntamente com a resistência química proveniente do epóxi⁵⁹.

Os homopolímeros e copolímeros baseados no metacrilato de glicidila (GMA) formam uma classe de polímeros potencialmente funcionais. A alta reatividade do grupo epóxi frente a uma larga variedade de reagentes, provém novas rotas para preparar inúmeros polímeros multifuncionais através das modificações químicas, como o exemplo da Figura 1⁵⁹.

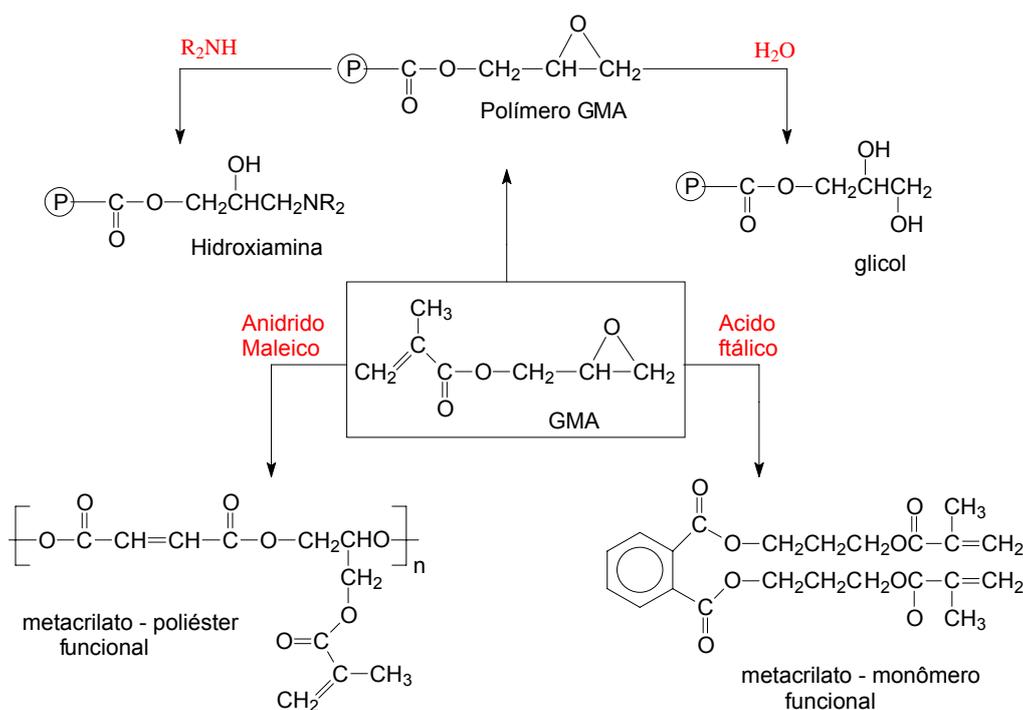


Figura 1: Reações típicas do grupamento epóxi do metacrilato de glicidila.

Estes materiais obtidos do metacrilato de glicidila, têm encontrado diversas aplicações como suporte para imobilização de enzimas, em processos cromatográficos, em processos de adesão, entre outras^{59-60,61,62}.

O GMA apresenta reação de polimerização por adição, iniciado por peróxido de benzoíla, segundo o esquema da Figura 2⁶³.

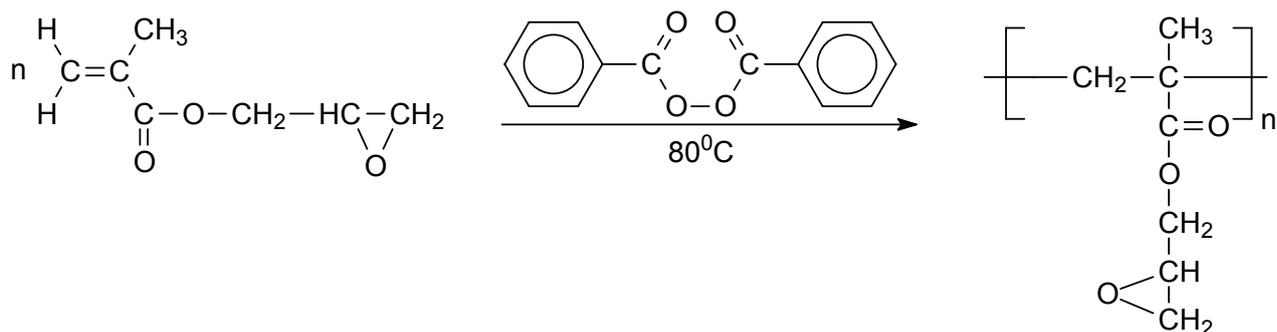
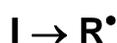


Figura 2: Esquema de polimerização do metacrilato de glicidila.

Segundo a literatura, a enxertia de metacrilato de glicidila no polipropileno utilizando-se o peróxido de benzoíla como iniciador, ocorre da seguinte forma⁵³:

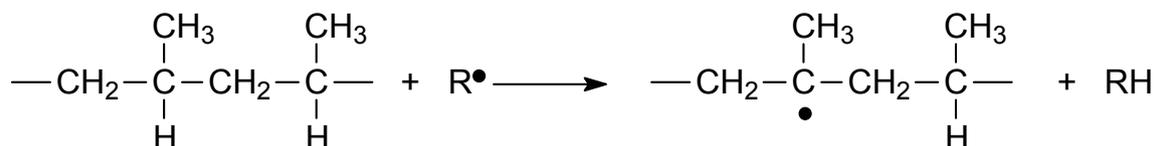
i) Decomposição do iniciador:



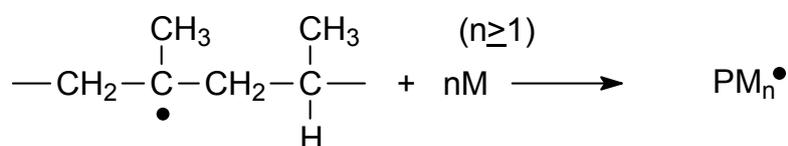
ii) Ataque ao monômero e sua homopolimerização:



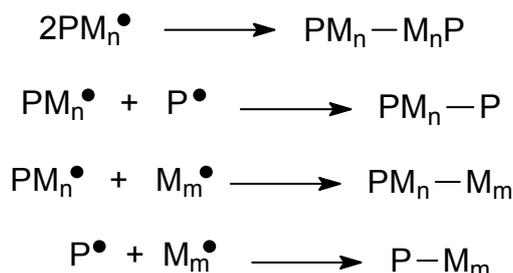
iii) Abstração do Hidrogênio:



iv) Enxertia do monômero:



v) Terminação por combinação:



Observa-se que a enxertia do monômero na matriz polimérica, ocorrendo via quebra da dupla ligação, não afeta a estabilidade do anel epóxi. Desta forma, ao final da reação de enxertia de GMA nos polímeros, tem-se um material funcionalizado e apresentando a reatividade do anel epóxi. Vários autores utilizam-se desta reatividade para ancorar substâncias com propriedades específicas. Bernard e colaboradores⁶⁴ por exemplo, fizeram o ancoramento de ciclodextrinas em polipropileno enxertado com metacrilato de glicidila para tratamento e descontaminação de águas residuais. Huang e colaboradores⁵³ desenvolveram um método de enxertia de GMA em polipropileno para melhorar a compatibilização na preparação de blendas poliméricas. Isto foi possível devido ao anel epóxi do metacrilato de glicidila apresentar-se reativo frente a diversos compostos que apresentem grupos funcionais tais como aminas e hidroxilas^{47,65}. Wang e colaboradores⁵⁴ apresentaram um trabalho onde se utilizou membranas de PMP para separação de água em uma solução concentrada em etanol. Para aumentar a seletividade no processo de separação de água, os autores enxertaram e sulfonaram o monômero GMA na membrana polimérica. Os melhores resultados foram obtidos para a membrana de PMP com grau de enxertia de 5,8%.

Diversos polímeros são suscetíveis à oxidação e degradação pelo oxigênio em combinação com luz UV ou calor sob determinadas condições. Por este fator, Allmér e colaboradores⁴⁷ enxertaram metacrilato de glicidila em polipropileno, poliestireno e polietileno de baixa densidade para promover interações com estabilizantes como 2,4-dihidroxibenzofenona, fenil 4-aminosalicilato e 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina. Estes estabilizantes foram ancorados aos polímeros modificados para prevenir sua oxidação e degradação.

O PTFE tem como uma de suas propriedades, a baixa energia superficial. Com isso, a sua adesão e interação com diversos materiais é um dos fatores

limitantes. Com a finalidade de melhorar esta propriedade, Kang e colaboradores⁵⁰ modificaram a superfície do PTFE com plasma de argônio e enxertaram 1-vinilimidazol (VIDz) e metacrilato de glicidila (GMA) por processo com luz UV. Com a superfície do PTFE devidamente modificada, os autores depositaram cobre e níquel eletroliticamente. Por testes de força de adesão, estes metais depositados apresentaram aderência afetada pelo tipo e concentração do monômero enxertado na superfície do PTFE. A força de despelamento para o Cu depositado eletroliticamente na superfície dos filmes de PTFE enxertados com VIDz e com GMA foram de 2,7 e 6,3N/cm respectivamente. Para os filmes de PTFE enxertados, porém com níquel depositado, a força de despelamento foi de 2N/cm para os filmes com VIDz e 5,7N/cm para os filmes enxertados com GMA.

No caso do poli(tereftalato de etileno), o GMA é utilizado para a compatibilização/obtenção de blendas deste com outros polímeros. Champagne e colaboradores⁶⁶ enxertaram metacrilato de glicidila em filmes de polipropileno para a compatibilização com o poli(tereftalato de etileno). As blendas obtidas apresentaram variações nas propriedades mecânicas passando a apresentar-se dúcteis e tendo-se um aumento no módulo de elasticidade de 44 para 49MPa (aumento de ~10%) nas blendas com 70 e 90% de PET respectivamente. O ponto de ruptura para estas blendas apresentou um aumento de aproximadamente 20 vezes.

Com o objetivo de se produzir membranas para ultrafiltração com superfícies altamente hidrofílicas, Crivello e colaboradores⁵⁷ enxertaram metacrilato de glicidila em membranas de polisulfona por irradiação UV. Os autores observaram que a polisulfona apresentava-se intrinsecamente fotoativa e que o uso de iniciadores de radical livre seria neste caso, desnecessário. Eles estudaram os efeitos da enxertia variando-se as condições de irradiação e concentração do monômero e os resultados mostram que: i) o método é aplicável a todas as membranas de PSf; ii) o uso de fotoiniciadores é desnecessário; iii) muitos monômeros diferentes podem ser utilizados e iv) as cadeias poliméricas enxertadas podem ser funcionalizadas por reações posteriores.

I.5. Fluidos Supercríticos

A primeira observação da ocorrência de uma fase supercrítica foi feita pelo Barão Cagniard de la Tour em 1822. Ele notou que a interface líquido-gás de certos materiais desaparecia quando estes eram aquecidos em um recipiente fechado. Hannay e Hogart em 1879, foram os primeiros pesquisadores a demonstrar o poder de solvatação dos fluidos supercríticos, estudando a solubilidade de cloreto de cobalto (II), cloreto de ferro (III), brometo de potássio e iodeto de potássio em etanol supercrítico ($T_c = 243^{\circ}\text{C}$ e $P_c = 63\text{atm}$). Eles observaram que com o aumento na pressão do etanol, ocorria a solubilização do soluto e com a diminuição desta, o material precipitava como “neve”. Em 1980 houve o rápido desenvolvimento nos processos de extração com fluidos supercríticos, envolvendo extração de óleos essenciais, aromas, solventes residuais, monômeros de polímeros entre outras. Aplicações adicionais no uso dos fluidos supercríticos envolvem correção de solo, reações químicas, síntese de polímeros, impregnação de substâncias, nucleação e crescimento de partículas, encapsulamento de substâncias, controle do tamanho de partículas. O meio supercrítico é um local onde reações biocatalíticas podem ser realizadas. Estas representam uma parte dos possíveis usos para os fluidos supercríticos^{67-68,69}.

Apesar de usualmente definido a partir de diagramas de fases, onde o fluido supercrítico é conceituado como uma região física que se encontra acima do ponto crítico da substância, este conceito tem pouca importância prática, uma vez que a passagem do estado gasoso ou líquido para o estado supercrítico ocorre de uma forma contínua e não como usualmente sugerido por estes diagramas (descontínuo). Na prática, o estado supercrítico é obtido elevando-se a pressão e a temperatura de um gás ou de um líquido de forma que se altere o estado de agregação e como consequência, modifique as propriedades da substância de interesse.

Um fluido supercrítico é definido como qualquer substância que esteja acima de sua temperatura crítica (T_c) e pressão crítica (P_c). Na Figura 3 é apresentado o diagrama de fase de uma substância pura.

A temperatura crítica (T_c), como ilustrada na Figura 3, é a maior temperatura na qual um gás pode ser convertido a líquido por aumento na pressão. A pressão crítica (P_c) é a maior pressão onde um líquido pode ser convertido em gás por aumento na temperatura. A denominada região crítica é conhecida como uma região de uma única fase e esta possui ambas as propriedades, o de líquido (solvatação) e o de gás (difusividade)^{67,68,70}.

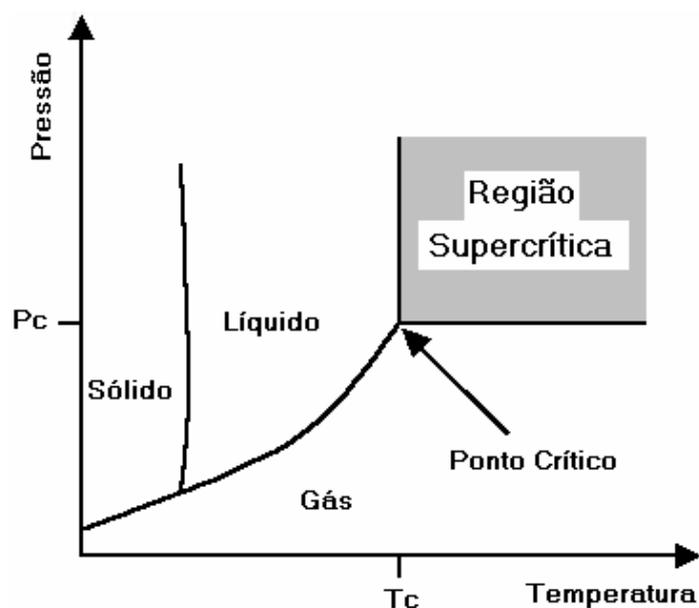


Figura 3: Diagrama de fase de uma substância pura.

Na Tabela 1 são apresentados os pontos críticos de algumas substâncias puras que têm sido utilizadas em condições supercríticas como meio reacional.

Tabela 1: Propriedades críticas de alguns fluidos supercríticos utilizados como meios reacionais.

Solvente	Fórmula	T_c ($^{\circ}\text{C}$)	P_c (bar)	ρ_c (g/cm^3)
Etileno	C_2H_4	9,3	50,4	0,22
Xenônio	Xe	16,6	58,4	1,11
Fluorofórmio	CHF_3	26,2	48,6	0,53
Dióxido de Carbono	CO_2	31,0	73,8	0,47
Etano	C_2H_6	32,2	48,8	0,20
Óxido Nitroso	N_2O	36,5	72,4	0,45
Hexafluoreto de enxofre	SF_6	45,6	37,6	0,73
Difluormetano	CH_2F_2	78,4	58,3	0,43
Propileno	C_3H_6	91,8	46,0	0,23
Propano	C_3H_8	96,7	42,5	0,22
Éter Dimetílico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	126,9	52,4	0,26

Tabela 1: Continuação.

Amônia	NH ₃	132,4	113,5	0,23
<i>n</i> -pentano	C ₅ H ₁₂	196,6	33,7	0,24
Isopropanol	CH ₃ CH ₂ (OH)CH ₃	235,1	47,6	0,27
Metanol	CH ₃ OH	239,5	80,9	0,27
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	240,7	61,4	0,28
Água	H ₂ O	374,2	221,2	0,32

O dióxido de carbono listado na Tabela 1 é o mais indicado para o uso analítico devido à ser relativamente não tóxico, não inflamável e o seu custo é relativamente reduzido^{68,70}.

I.5.1. Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono (CO₂) supercrítico é potencialmente considerado como substituto para os solventes convencionais em laboratórios analíticos para i) extração, ii) cromatografia e iii) estudos espectroscópicos de misturas. O CO₂ supercrítico tem atraído o interesse de muitos pesquisadores em diversas áreas, devido a este se apresentar como solvente ambientalmente correto, em relação aos processos convencionais adotados. O CO₂ supercrítico apresenta-se como técnica de grande interesse na preparação de vários tipos de materiais sendo que, no uso deste como meio reacional, é dispensado o uso de solventes muitas vezes tóxicos, de difícil remoção e ao final, o solvente dióxido de carbono como gás nas condições ambientes, é de fácil recuperação. Há também a possibilidade da reciclagem e re-introdução deste gás em um novo processo^{67,71,72}.

Um exemplo ilustrando a evolução do CO₂ da forma líquido-gás para o estado supercrítico é apresentado na Figura 4⁷³.



Figura 4: Ilustração da mudança de estado líquido-gás para o estado supercrítico.

Na Figura 4 é possível observar que quando a temperatura e/ou pressão aumentam (da esquerda para a direita), as duas fases coalescem e se tornam um fluido supercrítico. Esta alteração de agregação das moléculas em função do aumento na pressão e temperatura, conduz a uma mudança gradual e controlada na densidade e no poder de solvatação, o que modifica o comportamento químico do CO_2 .

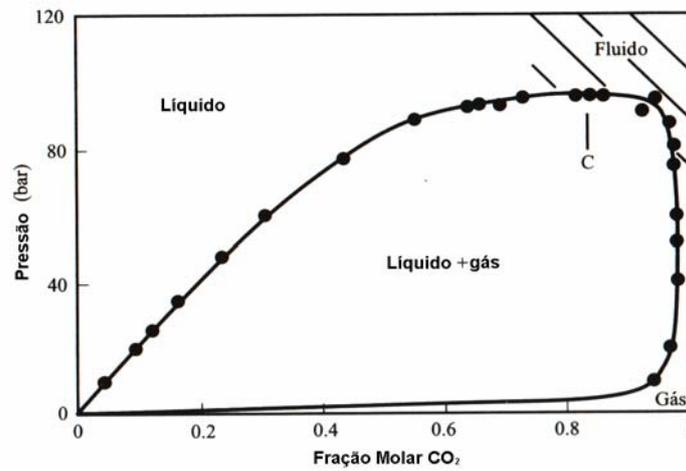
O CO_2 apresenta outros fatores além do seu possível uso como substituto para os solventes orgânicos. Acima do ponto crítico (31°C e $73,8\text{atm}$) onde a separação entre o líquido e o gás desaparece, a densidade deste gás pode ser variada drasticamente em algumas ordens de magnitude, com relativamente pequenas variações na pressão ou temperatura e com isso, o poder de solvatação do CO_2 supercrítico pode ser controlado⁷⁴.

Para um estudo detalhado com relação às aplicações do CO_2 supercrítico, há a necessidade de definir os comportamentos do equilíbrio de fase entre este e os componentes do sistema próximos ao ponto crítico. Na prática, quando se utiliza o CO_2 supercrítico, seja para extração, reação, impregnação entre outras, sempre haverá a necessidade de envolver mais de uma substância. Em extração por exemplo, haverá interações entre soluto e no caso, o CO_2 ; em reação, haverá interações entre reagentes e produtos e assim por diante.

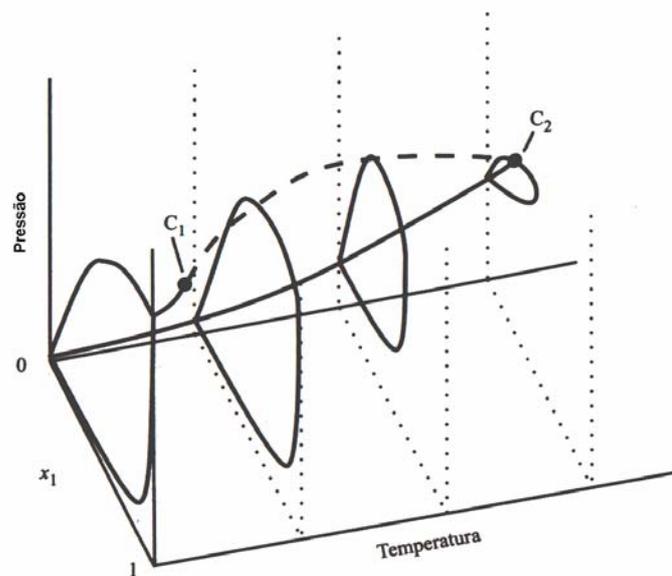
Para uma mistura entre dois componentes, um diagrama de fase será formado por um gráfico tridimensional onde, além da temperatura e pressão, faz-se necessário considerar um terceiro componente que é a fração molar das substâncias envolvidas.

Vários autores têm discutido o equilíbrio de fases de sistemas supercríticos. Taylor⁶⁷ propõe uma equação linear baseada na lei de Raoult, para determinar a condição crítica para uma mistura. Como exemplo, na Figura 5 é apresentado um

diagrama $P(X_{CO_2})$ e $P(T, X_{CO_2})$ para uma mistura entre dois componentes, o CO_2 /metanol.



(A)



(B)

Figura 5: Diagrama de fases de uma mistura CO_2 /metanol (A) $50^\circ C$ e (B) diagrama de fase tridimensional mostrando as curvas de pressão de vapor para os componentes 1 e 2.

Na Figura 5-(A) é mostrado um diagrama de fase do tipo P-X de uma mistura CO_2 /metanol a temperatura de $50^\circ C$. Na Figura 5-(B) é apresentado um diagrama tridimensional P-T-X. Neste diagrama, a linha tracejada (que liga os pontos C_1 a C_2) representa a linha crítica, os pontos C_1 e C_2 representam os pontos críticos dos

componentes 1 e 2, os quais se localizam no final da curva de pressão de vapor para cada componente puro.

I.5.1.1. Modificação de Polímeros utilizando como meio o CO₂ Supercrítico

O uso do CO₂ supercrítico no processamento de polímeros envolve a solubilização, modificação, incorporação de aditivos e substâncias, entre outras. Este processo traz variações nas propriedades dos polímeros que ocorrem quando o polímero entra em contato com o fluido. Com esta técnica, a fusão ou a dissolução do material polimérico para o seu processamento é freqüentemente desnecessária⁷⁰.

O processo de incorporação de um soluto em uma matriz polimérica utilizando CO₂ em estado supercrítico inclui basicamente três etapas principais: i) a exposição do polímero ao CO₂ supercrítico por um determinado tempo para ocorrer o intumescimento da matriz pelo fluido; ii) transferência do soluto da fase do CO₂ supercrítico para a matriz polimérica e iii) retirada do CO₂ de forma controlada para que o soluto fique retido no polímero⁷⁵.

Na linha de pesquisa com fluido supercrítico, Liu e colaboradores⁷⁶ prepararam filmes de polipropileno isotático enxertados com metacrilato de metila via processo com CO₂ supercrítico. Os autores observaram que a cristalinidade do polímero diminuiu com aumento no grau de enxertia.

Hayes e colaboradores⁷⁷ enxertaram filmes de PMP com anidrido maleico via radical livre, tendo-se o CO₂ supercrítico como meio reacional. O grau de enxertia foi controlado variando-se as condições de tempo e temperatura. Em uma comparação entre os iniciadores peróxido de benzoíla (BPO) e peróxido de dicumila (DCP), os autores observaram que o DCP, foi o iniciador que melhor se adequou ao sistema estudado. As vantagens citadas pelos autores, no uso do CO₂ supercrítico para conduzir as reações de maleinização no substrato polimérico foram a capacidade de controlar o grau de enxertia no interior do polímero, a não necessidade da reação ocorrer em solução ou uso de uma extrusora eficiente.

Muth e colaboradores⁷⁸ investigaram a modificação de vários substratos poliméricos, dentre eles o PTFE com diversos monômeros via processo com CO₂ supercrítico. Na primeira etapa, os polímeros foram impregnados com os monômeros juntamente com o iniciador de radical livre. Nesta etapa seguiu-se ainda

a polimerização dos monômeros dentro do polímero intumescido, para gerar um polímero dentro de outro. Os parâmetros temperatura e pressão dos processos foram controlados pela concentração do iniciador de radical livre e a solubilidade do monômero em CO₂ supercrítico. Como resultados, o PTFE apresentou baixo grau de modificação devido à baixa capacidade de intumescimento no fluido supercrítico. A comparação com as condições normais de impregnação (sem o uso do fluido supercrítico) demonstraram a significância do uso do CO₂ supercrítico durante ambas: i) impregnação e ii) polimerização pois, este atua como agente plastificante de baixa massa molar, o qual aumenta a mobilidade do monômero dentro do substrato polimérico intumescido.

Diversos autores utilizam-se do CO₂ supercrítico para modificar as propriedades do poli(tereftalato de etileno) buscando principalmente a incorporação de pigmentos neste material^{79,80}. Rubira e colaboradores⁸¹ utilizaram CO₂ supercrítico para incorporar corantes dispersos em fibras de PET modificadas com N,N-dimetilacrilamida. Os autores verificaram que as fibras de PET modificadas apresentavam aumento na incorporação de corante em aproximadamente de 3,8 vezes.

Trabalhos de modificação da polisulfona por processos envolvendo fluidos supercríticos são geralmente direcionados para a obtenção de materiais expandidos. Van der Vegt e colaboradores⁸² prepararam espumas à partir de membranas de PSf com 100µm de espessura variando-se a concentração de tetrahydrofurano e utilizando-se o CO₂ supercrítico e temperatura como agentes de expansão do polímero. Os autores avaliaram a resistência ao transporte de massa por medidas de permeação a gases e observaram que esta pode ser controlada por duas variáveis: i) concentração do solvente residual no filme polimérico e ii) temperatura de expansão do filme.

Nesse trabalho também foram estudadas algumas condições de funcionalização de materiais poliméricos com outro tipo de monômero, o N,N-Dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA). Esse monômero é utilizado nas reações de enxertia em matrizes poliméricas^{83,84}, sendo sua principal aplicação direcionada para cristais líquidos. Homopolímeros obtidos deste monômero que contém grupos funcionais amina terciários, formam sais com vários derivados de ácidos benzóicos. Entretanto, esses materiais são geralmente higroscópicos e não apresentam boas propriedades mecânicas⁸⁵. Nessa linha de pesquisa, Aliev e colaboradores⁸⁶

enxertaram DMAEMA em placas de PET por meio de irradiação gama. Os autores verificaram que neste método de enxertia proposto, as propriedades do PET como cristalinidade, transparência e durabilidade não foram afetadas.

I.5.2. Propano

O propano compete em muitas aplicações supercríticas com o dióxido de carbono. Como é possível observar na Tabela 1, o propano tem uma pressão crítica de 42,5 bar, de modo que se é possível trabalhar a pressões mais baixas que a do CO₂, o que redundaria em menores gastos de pressurização. Por outro lado, embora o poder solvente do propano seja maior que a do CO₂, com baixo grau de toxicidade, seu uso é restrito por ser um solvente inflamável⁸⁷. Este gás, apesar da inflamabilidade, tem se mostrado interessante para a solvatação ou intumescimento de polímeros de alta massa molar⁸⁸. Não obstante, o propano está ganhando popularidade, seja por suas propriedades, seja por razões econômicas. Um exemplo citado por Espinosa⁸⁷ é o uso do propano para a extração de etanol em misturas de etanol-água; um outro exemplo é a recuperação de solventes utilizados no refino de óleos vegetais. Em uma comparação de custos de ambos os exemplos, (custos operacionais) observou-se que a operação com propano líquido envolve um gasto de aproximadamente 25% menor que a operação com CO₂⁸⁷.

I.5.3. Equilíbrio de Fases a Altas Pressões

Informações sobre o equilíbrio de fase a altas pressões são essenciais para muitos processos químicos e operações de separação realizados sob condições de alta pressão. Em se tratando de reações químicas, em meio supercrítico, o estudo prévio do comportamento de fases do sistema reacional é muito importante, uma vez que fornece informações sobre a solubilidade dos reagentes, e produtos em relação ao solvente, bem como as condições de temperatura e pressão em que ocorrem uma, duas ou mais fases em equilíbrio. Outros exemplos em que é necessário conhecer o comportamento de fases em altas pressões são na simulação de reservatórios de petróleo, na recuperação de óleo, no transporte e estocagem de

gás natural, entre outras. Em particular, o interesse nos processos de extração com fluidos supercríticos, tem aumentado o número de publicações com relação aos dados de equilíbrio de fase de sistemas a altas pressões^{89,90}.

Considerando-se sistemas a altas pressões, há vários métodos de se obter o comportamento de fases de misturas. A medida direta dos dados do equilíbrio apresenta-se como uma fonte importante de informação do sistema embora na maioria dos casos, a obtenção destas informações não é trivial e o processo envolve altos custos^{89,91}.

I.6. Técnicas Espectroscópicas

Os métodos espectroscópicos como a espectroscopia infravermelha (FTIR) e a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) apresentam-se como ferramentas de grande importância na determinação das diversas modificações feitas em sistemas poliméricos.

I.6.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e microondas⁹² (a região do infravermelho médio se localiza na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1}). A espectroscopia infravermelha é utilizada para conveniente obtenção de informação estrutural da amostra, ou seja, na detecção de moléculas de um composto. Porém, só interagem com esta radiação os modos vibracionais da molécula com uma correspondente variação no momento dipolar, ou melhor, a molécula será ativa se apresentar variação no momento dipolar com a vibração^{93,94}.

A análise realizada por um espectrofotômetro infravermelho dispersivo é um registro da interação da radiação infravermelha com a amostra analisada. O aparelho detecta as frequências às quais esta absorve radiação descrevendo o sinal obtido em um gráfico bi-dimensional. Neste gráfico, têm-se a resposta da variação na intensidade da radiação versus o número de onda (número de onda é o inverso do comprimento de onda). A intensidade é tratada em termos de absorbância. A

quantia de luz absorvida por uma amostra ou ainda, em Transmitância percentual, que é a porcentagem de luz transmitida pela amostra.

Esta técnica é muito utilizada para caracterização de polímeros por exemplo, para a determinação de conteúdos amorfos, monitoramento de reações envolvendo oxidação, degradação, enxertia e outros^{95-96,97,98}.

A vantagem de um instrumento de FT-IR é que este adquire um interferograma em poucos segundos, podendo assim, coletar dezenas de interferogramas da amostra em um pequeno intervalo de tempo. Isto leva à um aumento da razão sinal-ruído o que permite a obtenção de espectros mais precisos^{99-100,101}.

Diversos trabalhos têm sido realizados utilizando a técnica de espectroscopia na região do infravermelho como ferramenta para o monitoramento de experimentos envolvendo matrizes poliméricas. Por exemplo, Gaspar e colaboradores⁹⁶ modificaram quimicamente a superfície de polipropileno para posteriormente depositar sulfeto de cobre. As etapas envolvidas no processo de modificação foram acompanhadas por espectroscopia infravermelha com acessório de ATR (reflexão total atenuada). Os autores observaram que no tratamento com NaOH, da superfície previamente oxidada, esta apresentava uma melhor aderência do sulfeto depositado. A resistência elétrica dos compósitos obtidos variou de 10 a 200 ohms.

Konar e colaboradores¹⁰² utilizaram a técnica de espectroscopia infravermelha para avaliar a quantidade de grupos silano e maleato de dibutila (DBM) enxertados em polietileno de baixa densidade. A absorbância referente ao estiramento da carbonila do maleato na região de 1738 cm^{-1} foi usada para determinar o grau de enxertia no polímero (razão DBM enxertado em mmol por 100 gramas de produto). A absorbância referente ao estiramento do grupo (—Si—O—C) em 1090 cm^{-1} foi utilizada para estimar quantitativamente o grau de enxertia do silano.

Evanson e colaboradores¹⁰³ utilizaram a espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier com os acessórios de fotoacústica (FTIR-PAS) e também reflexão total atenuada (FTIR-ATR) para a caracterização de interações entre dioctilsulfocuccinato de sódio e copolímero acrilato de etila / ácido metacrílico (SDOSS/EA/MAA) em filmes de látex e nas interfaces, filme – ar e filme – substrato.

Na técnica de (ATR) a radiação é refletida internamente na interface entre um prisma e a amostra. Durante a reflexão, a radiação penetra na amostra com uma

certa profundidade e, nos números de ondas em que ocorre a absorção pela amostra, o feixe é atenuado.

I.6.2. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

Esta é uma técnica de análise espectroscópica, também conhecida como ESCA (Espectroscopia de Elétrons para Análise Química), que envolve análise da superfície de materiais. Baseia-se no fenômeno de ionização de um sólido produzido por incidência de fótons. Na fotoionização, são produzidos elétrons com valores baixos de energia cinética; estes elétrons são produzidos, detectados e contados, em um espectrômetro ESCA.

A energia de ligação de um elétron pode ser determinada medindo-se a sua energia cinética e conhecendo-se a energia da radiação ionizante utilizada, já que a energia cinética do elétron (E_c) é essencialmente a diferença entre a energia do fóton incidente ($h\nu$) e a energia de ligação (E_b) do elétron, sendo que esta equivale ao potencial de ionização do orbital envolvido. A energia de ligação é característica do elemento do qual o elétron é ejetado. A Figura 6 ilustra um esquema do processo XPS, a equação de fotoionização e a energia cinética do elétron ejetado¹⁰⁴.

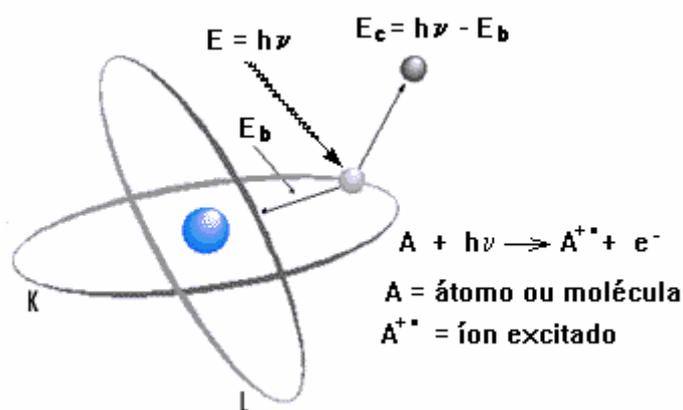


Figura 6: Ilustração do processo de fotoionização de um elétron.

A técnica de XPS fornece informações sobre a natureza das ligações químicas em um sólido e pode ser utilizada com todos os elementos, exceto H e He. É uma técnica quantitativa, podendo chegar a estimativas da composição da superfície, sem calibração, em torno de 30% do seu valor real. Em sistemas bem

calibrados, o desvio relativo das medidas é usualmente de $\pm 5\%$. Além da análise elementar, o XPS fornece outras informações através do efeito do “deslocamento químico” produzido por mudanças no ambiente químico de um átomo em uma molécula e, portanto, uma variação de ligação do elétron.

Muitas propriedades químicas, físicas, elétricas e mecânicas, importantes dependem da estrutura, ligação e morfologia de pouco mais que poucos ângstroms da superfície dos polímeros. A técnica de espectroscopia de elétrons para análises químicas (ESCA), o qual pode diferenciar superfície e substrato destes materiais, é algo de considerável importância em análises de polímeros¹⁰⁵.

A técnica de XPS têm sido utilizada para investigar interações de metais depositados sobre a superfície de matrizes poliméricas¹⁰⁶, modificação da superfície de substratos poliméricos por enxertia¹⁰², entre outros. Stewart e colaboradores¹⁰⁷ estudaram as diferentes interações das interfaces formadas durante a cura da poliimida PMDA/ODA em substratos de ouro, cromo e cobre. A maior interação do cobre com a poliimida em comparação à interação da mesma com ouro é analisada e discutida pelos autores, em termos da intensidade da energia de ligação do polímero curado sobre o substrato.

I.7. Microscopia

O crédito pela invenção do microscópio é dado ao holandês Zacharias Jansen, por volta do ano de 1595. O século XVIII foi uma época de melhorias nas lentes e microscópios: maior estabilidade, precisão de foco e facilidades de uso. No século XIX, os fabricantes de microscópios desenvolveram novas técnicas para fabricação de lentes. Finalmente, por volta de 1880, os chamados microscópios ópticos atingiram a resolução de 0,2 micrômetros, limite que permanece até os dias de hoje. Atualmente, os microscópios e as técnicas de observação estão bastante avançados. Os modelos ópticos confocais possibilitam regulagens extremamente precisas no foco e na capacidade de ampliação. Novos microscópios eletrônicos estão levando a observação a um limite que os cientistas do século XVI jamais imaginariam: o nível atômico. No século XX, o microscópio conquistou seu espaço em campos tão diversos quanto a medicina e a engenharia.

O microscópio eletrônico foi inventado no início dos anos 30, pelo alemão Ernest Ruska. Esses instrumentos utilizam feixes de elétrons e lentes eletromagnéticas, no lugar da luz e das lentes de vidro, permitindo ampliações de até um milhão de vezes. Há 3 tipos básicos de microscópio eletrônico: transmissão (para observação de cortes ultrafinos), varredura (para observação de superfícies) e tunelamento (para visualização de átomos).

I.7.1. Microscopia de Força Atômica

Microscopia de Força Atômica (AFM), é uma técnica precursora da linha de Microscopia de Varredura por Força (SFM)¹⁰⁸ e faz parte de uma família de técnicas de microscopia conhecidas como Microscopia de Varredura por Sonda (SPM), cuja precursora é a Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM)¹⁰⁹. A técnica AFM surgiu como um análogo da STM, uma vez que esta apresentava uma limitação, isto é, aplicável apenas a materiais condutores e semi-condutores.

O Microscópio de Força Atômica, o primeiro da linha do SFM, abrange aplicações simples, desde o estudo da morfologia da superfície dos polímeros até o exame das características morfológicas, estruturais e moleculares de propriedades em escala nanométrica. É possível obter imagens com aumentos de várias dezenas de milhões de vezes, com a vantagem de ter a mesma resolução nas três dimensões comparados com os microscópios eletrônicos comerciais que possibilitam aumento de no máximo algumas centenas de milhares de vezes.

Dentre as aplicações do AFM para o estudo de polímeros se destacam: morfologia da superfície, nanoestrutura, empacotamento e conformação das cadeias, distribuição de fases por topografia ou por diferença em módulo de elasticidade, nanoidentificação, estudo de mecanismos de desgaste, porosidade, rugosidade, mapeamento da distribuição de cargas elétricas, perfil de força de interação química específica, entre outras.

Os trabalhos envolvendo estudos de modificação em superfície de polímeros monitorados por AFM têm crescido significativamente¹¹⁰. Gupta e colaboradores¹¹¹ trataram a superfície de poli(tereftalato de etileno) (PET) por plasma. Um aumento na rugosidade do material foi detectado por medidas de AFM.

I.7.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

O princípio da Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)¹¹² é que um feixe de elétrons emitidos de um filamento é acelerado por uma voltagem, comumente na faixa de 1-30kV, e direcionado a uma coluna óptica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas. Essas lentes produzem um feixe fino de elétrons e os dirigem sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão, colocados antes das lentes finais, fazem com que o feixe de elétrons colimado rastreie toda a superfície da amostra. Este feixe produz na amostra vários fenômenos, dos quais a emissão de elétrons secundários é o mais comumente usado. O sinal de um detector de elétrons secundários modula a área formadora da imagem na tela de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronização com o feixe de elétrons colimado. Cada ponto da área formadora da imagem sobre o tubo de raios catódicos corresponde a um ponto sobre a superfície da amostra, e o brilho da imagem em cada ponto varia de acordo com a intensidade de produção de elétrons secundários a partir do correspondente ponto sobre a superfície.

Este tipo de investigação morfológica é utilizada para obter informações diretas sobre o formato das partículas¹¹³, morfologia¹⁰¹ e textura do material¹¹⁴.

Em trabalhos recentes, a técnica de SEM foi utilizada para observar características dos compósitos como interações interfaciais, podendo-se, com isto estimar a quantia limite de mistura dos componentes^{115,116} e ainda, monitorar fraturas quando estes materiais são submetidos à testes de flexibilidade¹¹⁷.

I.8. Análises Térmicas

Análises térmicas envolvem um grupo de técnicas onde as propriedades térmicas da amostra são investigadas em função da temperatura ou tempo. O programa de temperatura aplicado consiste de uma seqüência de segmentos onde a amostra é aquecida ou resfriada em uma razão constante ou mantida em uma temperatura constante¹¹⁸.

As vantagens do uso de análises térmicas em relação aos demais métodos analíticos são: i) a amostra pode ser estudada em uma larga faixa de temperatura; ii)

diversos tipos de amostra (sólidos, líquidos ou na forma gel) podem ser acondicionados usando uma variedade de recipientes; iii) são requeridos pequenas quantias de amostra (0,1 μg – 10 mg); iv) a atmosfera na vizinhança da amostra pode ser padronizada; v) o tempo requerido para completar uma análise pode ser estipulado para alguns minutos ou algumas horas¹¹⁸.

Em análises de polímeros, esta técnica compreende o estudo de diversas transições térmicas, uma vez que estas, são acompanhadas de mudanças no volume ou entalpia da amostra.

As principais técnicas de análise térmica são a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Termomecânica (TMA) e Análise Dinâmico-mecânica (DMA).

I.8.1. Calorimetria Diferencial de Varredura

A calorimetria diferencial de varredura (ou calorimetria diferencial exploratória), é uma técnica que envolve a análise da variação de entalpia de uma amostra em função da temperatura ou tempo. Nessa modalidade, de análise térmica, uma cápsula (que não sofra reação com o material de análise) com a amostra é colocada em uma posição determinada sobre uma plataforma de aquecimento, ao lado de outra cápsula vazia. Esta é chamada de cápsula de referência (o material do qual é feita a cápsula, não deve sofrer transição térmica na faixa de temperatura estipulada para estudar a amostra). Os materiais do qual estes recipientes são fabricados, geralmente são o ouro, a prata, o cobre e o alumínio¹¹⁸.

Ambos os recipientes são submetidos a taxas de aquecimento programados, juntamente com o conjunto de termopares fixados (Figura 7).

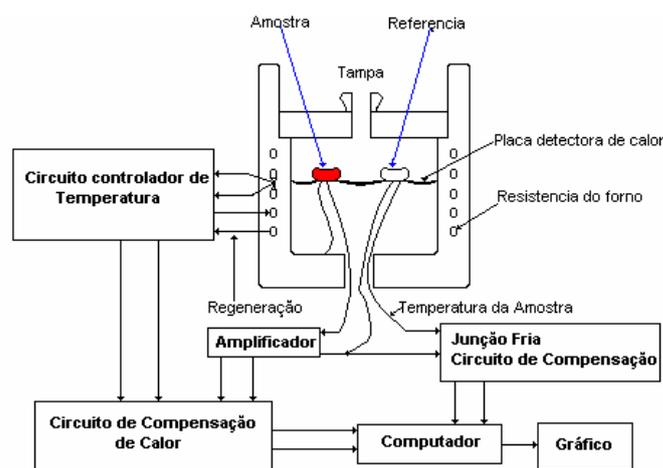


Figura 7: Diagrama esquemático do aparelho de DSC.

O conjunto de termopares são acoplados da seguinte forma: i) na base da cápsula com a amostra e na base da cápsula da referência; ii) na placa e sob a cápsula da amostra. Através deste conjunto de termopares, é possível controlar as variações de temperaturas na placa. Sempre que a amostra passar por uma transição de fase exotérmica ou endotérmica, energia será emitida ou absorvida pela amostra, alterando a temperatura através da placa sob a amostra.

Desta forma, curvas de dH/dt em função do tempo são registradas pelo aparelho e transições de fase como transição vítrea (T_g), cristalização, fusão, perda de solvente, entre outras, podem ser observadas.

A transição vítrea (T_g) corresponde à uma transição de segunda ordem caracterizada pelo início do aumento na mobilidade das cadeias de polímeros amorfos ou semi-cristalinos. Esta transição provoca mudanças em algumas propriedades físicas do polímero, tais como: densidade, calor específico, módulos mecânicos, etc¹¹⁸.

Badr e colaboradores¹¹⁹, utilizaram DSC para investigar o efeito da radiação gama nas propriedades térmicas e estrutura cristalina de PEBD. Eles observaram que a temperatura de fusão dos filmes do material diminuíam linearmente com o aumento da dose de radiação.

Liao e colaboradores¹²⁰, investigaram por DSC, fibras de polipropileno tingidas pelo processo de tingimento utilizando CO_2 supercrítico. As análises indicaram que a estrutura da fibra não foi modificada quando o material foi submetido ao processo de tingimento a $100^{\circ}C$.

I.8.2. Análises Termogravimétricas

É uma técnica utilizada para determinar a estabilidade térmica do material, obtendo-se a temperatura na qual este perde um determinado percentual de massa. As curvas de TG são registradas através de uma termobalança composta por uma microbalança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados.

Uma curva de TG de um material polimérico compreende as seguintes etapas de perda de massa: 1) voláteis (solventes, monômeros residuais); 2) decomposição polimérica; - mudança de atmosfera – 3) pirólise do carbono (negro de fumo ou fibra de carbono) e 4) resíduos¹¹⁸.

Dentre as técnicas de análise térmica, a termogravimetria (TGA), provavelmente é a que apresenta maior número de variáveis, devido à natureza dinâmica da variação de massa da amostra. Basicamente, os parâmetros que influenciam esses resultados são atribuídos a fatores instrumentais e relacionados com as características da amostra¹²¹.

Dos fatores acima, o efeito da razão de aquecimento nas curvas TG é o mais amplamente estudado. Geralmente, à medida que se aumenta a razão de aquecimento, há um deslocamento da temperatura de decomposição para valores mais elevados. A detecção de compostos intermediários a partir das curvas TG também depende da razão de aquecimento, bem como a natureza da amostra¹²².

I.9. Difração de Raios-X

Raios-X são ondas eletromagnéticas na ordem de poucos ângstrons de comprimento de onda. Se incidirmos um feixe de tais ondas sobre um cristal ocorre difração, e um número de raios difratados aparece em adição ao feixe primário. Os átomos e moléculas de um cristal estão arranjas em estruturas ordenadas de tal maneira que as celas unitárias têm a mesma ordem de comprimento de onda de raios-X.

A difração de uma radiação incidente em um cristal ocorre somente se a condição expressa na equação de Bragg for satisfeita:

$$2.d.\text{sen}\theta = n\lambda,$$

onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência dos raios-X sobre o plano, n é um inteiro e λ é o comprimento de onda dos raios-X.

Desde que o ângulo de incidência do raio-X sobre o plano é igual ao ângulo de sua reflexão a partir do plano, o ângulo entre o raio incidente e o raio difratado é igual a 2θ . Dessa maneira, pode ser considerado que a cada raio difratado é gerado por um conjunto de planos paralelos e aparece somente se o sistema de planos estiver em uma posição de reflexão.

Quando a amostra tem uma estrutura não periódica ou se o retículo for suficientemente perturbado, os diagramas de difração de raios-X não serão limitados a pontos, manchas ou linhas, mas conterão regiões mais ou menos extensas de espalhamento, chamados de halos ou halo-amorfos¹²³.

I.10. Resistividade Elétrica

A resistência elétrica (R) é uma grandeza física que expressa o “impedimento” sofrido pelos elétrons ao atravessarem de um ponto a outro em um determinado material. Porém, existe uma outra grandeza com um nome muito parecido, a “resistividade”. A resistividade (ρ) é uma grandeza que também está relacionada a um impedimento sofrido pelos elétrons porém, leva-se em consideração as dimensões geométricas deste material.

Muitas vezes, a resolução do multímetro pode não ser suficiente para medir a corrente em materiais que possuam alta resistência elétrica. Por isso é usado o método da sonda 4 pontas¹²⁴.

Considerando que a amostra em análise apresente uma espessura (w) muito menor que distância (s) entre as pontas da sonda ($w \ll s$). A equação utilizada para se obter a resistividade da amostra é:

$$\rho = \frac{V}{i} w B C_3$$

onde V é o potencial (volts); i é a corrente (ampéres); w é a espessura da amostra (metros); B é uma constante ($\pi / \ln 2 \cong 4,53$); C_3 é o fator de correção da Tabela 2 e ρ é a resistividade ($\Omega.m$).

Tabela 2: Valor do fator de correção C_3 .

w/s	C_3
0,4	0,9995
0,5	0,9974
0,5555	0,9948
0,6250	0,9898
0,7143	0,9798
0,8333	0,9600
1,0	0,9214
1,1111	0,8907
1,25	0,8490
1,4286	0,7938
1,6666	0,7225
2,0	0,6336

O fator de correção C_3 é obtido mediante o cálculo da razão entre a espessura da amostra (w) e a constante (s) das pontas (que é referente à distância entre estas). O valor encontrado desta razão é extrapolado a um valor no qual este é o correspondente C_3 . Se w/s é menor que 0,4 então o fator de correção C_3 é considerado igual a 1.

O método da sonda quatro pontas foi desenvolvido baseando-se em uma teoria chamada “método das imagens”. Esta teoria leva em consideração os gradientes de potencial propagados pelo material quando este é colocado em contato com as sondas e também que o contato entre a amostra-ponta é entendido como se fosse uma carga pontual. Por isso, é importante observar também que todo o desenvolvimento matemático e teórico considera que a área de contato entre as pontas da sonda e a amostra é desprezível^{125,126}.

I.11. Ângulo de Contato

O caráter heterogêneo de uma superfície sólida é de fundamental importância nas propriedades de sólidos como, por exemplo, molhabilidade.

A medida da tensão superficial de um sólido contra ar ou líquido não pode ser feita experimentalmente porém, o trabalho de adesão de um sólido-líquido, W_{SL} , pode ser medido facilmente. Define-se como trabalho de adesão o trabalho necessário para separar um líquido de um sólido, utilizando-se uma força contrária às forças adesivas entre sólido e líquido. É expresso pela equação de Dupré¹²⁷:

$$W_{SL} = \gamma_{SA} + \gamma_{LA} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

onde, γ_{SA} e γ_{SL} , são tensão superficial do sólido contra o ar e o líquido, respectivamente, e γ_{LA} , é a tensão superficial do líquido.

Por outro lado, se existe equilíbrio mecânico em um sistema constituído por uma gota de um líquido sobre uma superfície sólida, o ângulo que o líquido forma com a superfície sólida é definido como *ângulo de contato*.

Existem diversas técnicas para se medir o ângulo de contato de um líquido sobre uma superfície, uma das mais simples é a obtenção indireta da medida de uma gota presa pela base (gota séssil) (Figura 8).

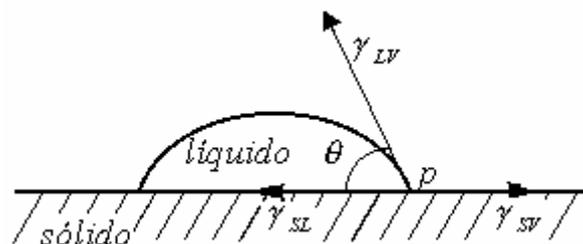


Figura 8: Representação esquemática da medida de ângulo de contato¹²⁸.

Na Figura 8, θ representa o ângulo de contato entre o líquido e a superfície sólida. Nas condições de equilíbrio, obtém-se a equação¹²⁹:

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SL} + \gamma_{LA} \cos \theta \quad (2)$$

substituindo-se (02) em (01), tem-se:

$$W_{SL} = \gamma_{LA} (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

Esta equação foi primeiramente deduzida por Young¹²⁹. Ela relaciona o ângulo de contato com a força de adesão líquido-sólido. A molhabilidade de uma superfície sólida é, portanto, caracterizada em termos de ângulos de contato e, conseqüentemente, em adesões relativas entre sólido-líquido e do líquido para com ele mesmo. Mais especificamente, a medida de ângulo de contato com água é um método quantitativo de medição da polaridade de uma superfície sólida. Admite-se que uma superfície sólida está completamente molhada quando $\theta = 0^\circ$ e, que um líquido não molha esta superfície quando $\theta > 90^\circ$ ^{130,131}.

I.12. Testes de Adesão

Há vários métodos para se realizar testes de adesão, diretos e indiretos encontrados na literatura, para as diferentes superfícies dos diversos tipos de materiais. Para se saber qual método escolher é necessário conhecer qual será a aplicação que é destinada esta superfície, qual a proposta deste estudo e quais os fatores de interesse que influenciam na adesão. Embora alguns métodos sejam mais sofisticados que outros, os resultados obtidos podem não corresponder ao que seria esperado. Testes de adesão que simulam condições reais podem ser tão precisos quanto os testes mais sofisticados. Para um teste de adesão que apresente resultados mais precisos, costuma-se utilizar um método que dê informações sobre a estrutura da superfície e um que meça a força de adesão quantitativamente ¹³².

O método mais susceptível para ser usado depende de quais parâmetros de adesão a serem medidos, o substrato utilizado e qual a sua finalidade.

Um dos testes comumente utilizados para a análise de adesão de filmes finos, é o de friccionar a superfície da amostra com uma ponta de prova lisa e circular. Esta ponta de prova desliza sobre a superfície da amostra e uma carga vai sendo adicionada à esta até atingir um valor crítico. O valor crítico é atingido quando a ponta risca o filme, arrancando parte deste da superfície da amostra e o valor é tomado como a adesão do filme ^{133,134}.

Um outro teste para a análise de adesão consiste em puxar um pino colado à superfície do substrato. No procedimento cola-se um pino metálico na superfície de teste. Uma força contrária perpendicular é aplicada à esta superfície (Figura 9).

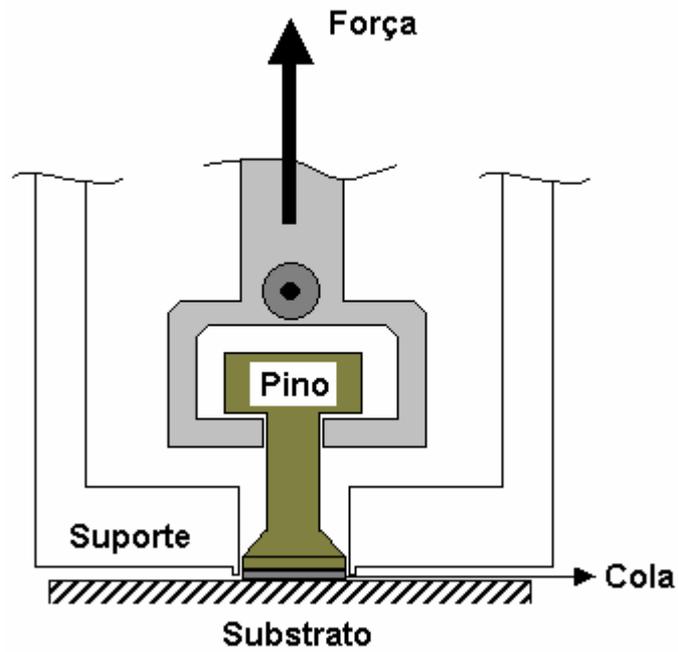


Figura 9: Ilustração do esquema utilizado para o teste de adesão com pino de prova.

A força contrária ao substrato é aumentada continuamente até um valor crítico. Neste ponto há o desprendimento do pino de prova da superfície do material. A adesão é determinada quantitativamente da razão F/A onde A é a área de contato do pino¹³³.

II - OBJETIVOS

Objetivo Geral

Investigar a funcionalização de polímeros através de enxertia com metacrilado de glicidila (GMA) em ambiente supercrítico.

Objetivos Específicos

→ i) Estudar o processo de enxertia de GMA em polietileno de baixa densidade, polipropileno, poli(4-metil-1-penteno), PTFE, PET e PSf através de enxertia com metacrilato de glicidila (GMA) via radical livre, utilizando-se o peróxido de benzoíla como iniciador de radical livre e o CO₂ supercrítico como meio reacional;

→ ii) Estudar através de planejamento fatorial os efeitos das principais variáveis envolvidas no processo de enxertia em CO₂ supercrítico;

→ iii) Investigar a influência de diferentes fluidos supercríticos no processo de enxertia;

→ iv) Avaliar a reatividade do grupamento epóxi do metacrilato de glicidila enxertado nos filmes poliméricos frente à compostos com grupamentos tais como aminas.

III - EXPERIMENTAL

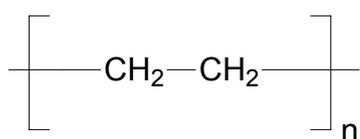
II.1. Materiais

II.1.1. Polímeros

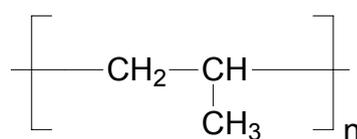
Polipropileno isotático em filmes com espessura aproximada de 30 μ m, polietileno de baixa densidade em filmes com espessura aproximada de 100 μ m e poli(tereftalato de etileno) com espessura de 100 μ m, foram cortados em tamanho de 1,5x4cm, lavados em sistema Soxhlet por 12 horas com acetona e secos em estufa à 80⁰C por 4 horas. Os filmes foram acondicionados em dessecador para os experimentos e análises posteriores.

Poli(4-metil-1-penteno) da Acros, na forma de grânulos foi prensado sob aquecimento para obter filmes com aproximadamente 100 μ m de espessura. Estes filmes foram cortados em tamanhos de aproximadamente 1,5x4cm e acondicionados em dessecador.

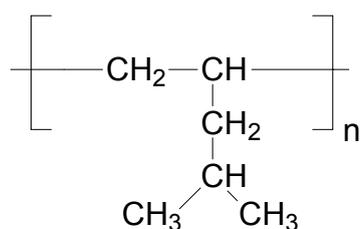
Filmes de PTFE com espessura inicial de 500 μ m foram prensados sob aquecimento para obter filmes com espessura aproximada de 100 μ m. Posteriormente os filmes foram cortados em tamanhos de aproximadamente 1,5x4cm e acondicionados em dessecador. A unidade repetitiva das três poliolefinas e do PTFE são apresentadas na Figura 10.



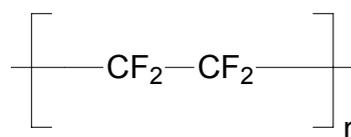
(A) Polietileno



(B) Polipropileno



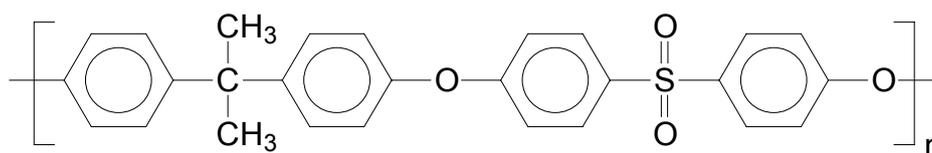
(C) Poli(4-metil-1-penteno)



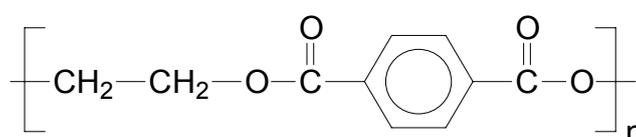
(D) PTFE

Figura 10: Unidades repetitivas do: (A) polietileno, (B) polipropileno, (C) poli(4-metil-1-penteno) e (D) PTFE.

A polisulfona (PSf) utilizada, foi a fornecida pela Aldrich, catálogo nº 18.244-3, na forma de grânulos com massa molar de 22.000g/mol e densidade de 1,240 g/cm³. A PSf foi solubilizada em 1,2-dicloroetano (1,2-C₂H₄Cl₂), na proporção de 1,5 gramas para 10 mililitros de solvente. Um determinado volume de solução para obter filmes com espessura final de aproximadamente 100 µm, foi espalhado em placa de Petri e deixado à pressão e temperatura ambientes. Posteriormente à secagem, o polímero foi colocado em forno com ventilação à 60^oC por 4 horas e o acondicionamento foi feito em dessecador a vácuo. Os filmes de PSf foram cortados em tamanho de 1,5 x 4cm. A unidade repetitiva da polisulfona é apresentada na Figura 11.

**Figura 11:** Unidade repetitiva da polisulfona.

O poli(tereftalato de etileno) utilizado na forma de filme foi o Mylar comercial do tipo B com 100µm de espessura. Para as reações posteriores, os filmes foram cortados em tamanho de 1,5 x 4cm. A unidade repetitiva do PET é apresentada na Figura 12.

**Figura 12:** Unidade repetitiva do poli(tereftalato de etileno).

II.1.2. Monômeros e Iniciador

O monômero metacrilato de glicidila (GMA) Aldrich Cat. nº 15,123-8, com grau de pureza de 97% e o 2-(dimetilamino)etil metacrilato (DMAEMA) Aldrich Cat. nº 23,490-7 com pureza de 98% foram utilizados como recebidos. As estruturas de ambos os monômeros são apresentadas na Figura 13.

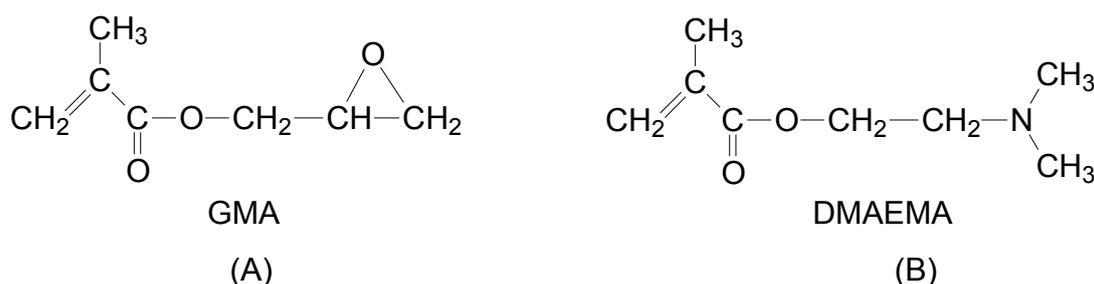


Figura 13: Estruturas do (A) metacrilato de glicidila e (B) 2-(dimetilamino)etil metacrilato.

O peróxido de benzoíla (BPO) obtido da Riedel-de Haën com grau de pureza de 98% foi utilizado como recebido. A estrutura deste composto é apresentada na Figura 14.

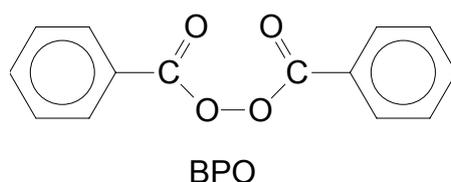


Figura 14: Estrutura do peróxido de benzoíla.

II.2. Metodologia

II.2.1. Enxertia do Monômero em Matrizes Poliméricas

Para os experimentos propostos, envolvendo incorporação do monômero por processo com fluido supercrítico, primeiramente foi necessário a adequação do

aparelho a ser utilizado. Inicialmente, o equipamento projetado para experimentos envolvendo extração foi adequado para processos de infusão de substâncias. Na Figura 15 é apresentada uma ilustração da unidade de fluido supercrítico e os acessórios que a compõe.

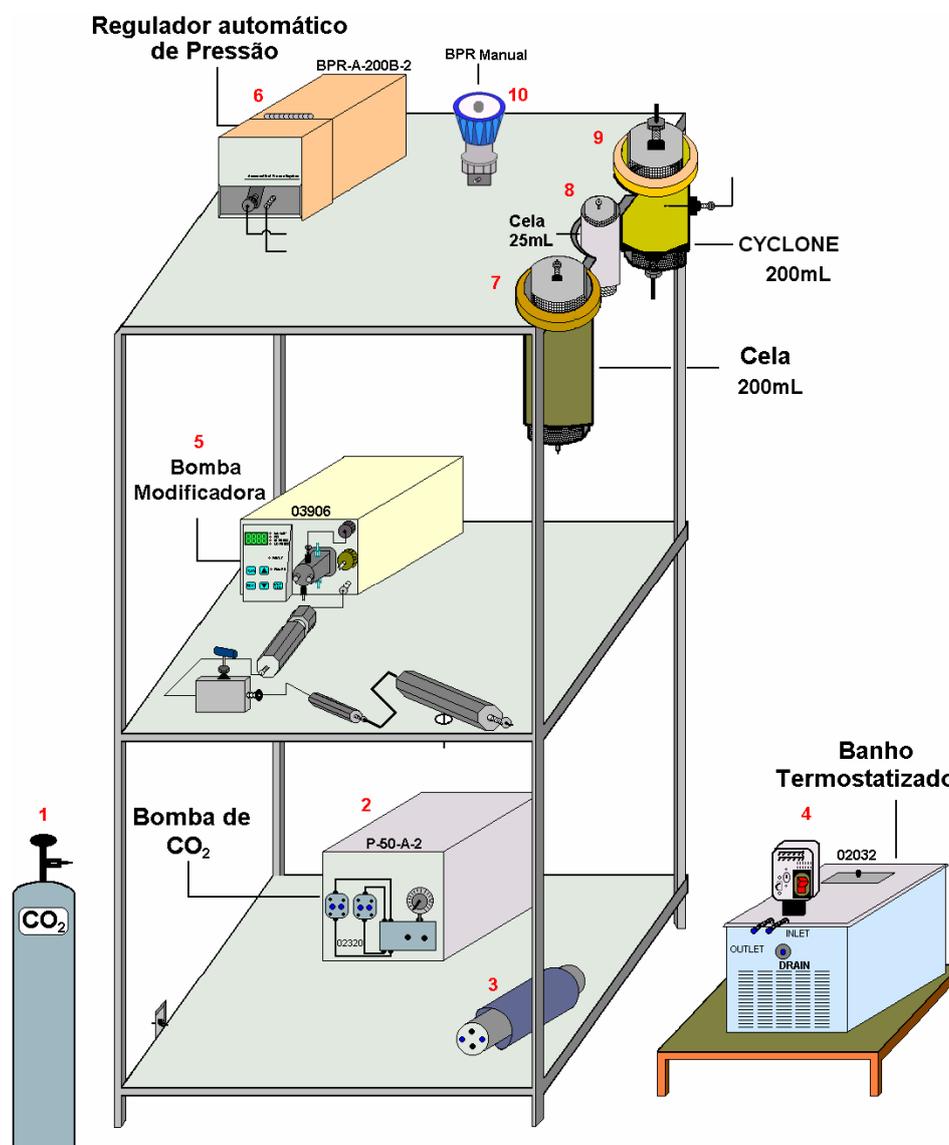


Figura 15: Ilustração da Unidade de Fluido Supercrítico.

Os acessórios básicos constituintes da unidade de fluido supercrítico enumerados são: 1) cilindro de gás (CO_2); 2) bomba de pressurização; 3) acessório trocador de calor; 4) banho de refrigeração; 5) bomba modificadora; 6) regulador de pressão eletrônico; 7) cela de reação com capacidade para 500mL; 8) cela de reação com capacidade para 25mL; 9) câmara de despressurização; 10) regulador de pressão manual. Todos os itens citados já vieram com esta configuração. Para a adaptação do sistema para processos envolvendo infusão de substâncias, foi

necessária a aquisição de itens adicionais. Estes itens foram: i) microcomputador para a automação do sistema ii) válvulas de conexão e controle de pressão, iii) adaptadores para a conexão dos tubos de alta pressão, iv) tubos de alta pressão de vários diâmetros para as diferentes conexões, v) adaptadores (parafusos e conectores) para conectar os diferentes tubos de alta pressão vi) mangueiras para conectar o sistema de refrigeração vii) sistema de aquecimento adequado para o aquecimento das celas de reação (controladores e jaquetas térmicas). O sistema, após diversos ensaios prévios e rearranjos, apresentou configuração segundo esquema da Figura 16, adequado para os experimentos propostos.

O processo de enxertia do monômero nas matrizes poliméricas foi efetuado segundo uma seqüência de duas etapas. A primeira etapa foi realizada utilizando-se uma unidade de fluido supercrítico o qual é ilustrado na Figura 16.

A seqüência na primeira etapa utilizando o equipamento foram: (i) injeção do CO₂; (ii) pressurização seguida de aquecimento e (iii) incorporação. Na segunda etapa os filmes de PEBD, PP, PMP, PTFE, PSf e PET com o monômero GMA ou DMAEMA incorporado foram submetidos a tratamento térmico.

Os filmes poliméricos foram acondicionados no reator de fluido supercrítico, juntamente com o monômero (Figura 16, item (iii)-a). A proporção de iniciador foi mantida constante em 0,25% em mol com relação ao monômero⁷⁶. Ensaios prévios de incorporação do GMA aos polímeros foram realizados em diferentes tempos, temperaturas e pressões, para avaliar a possível degradação/polimerização do monômero.

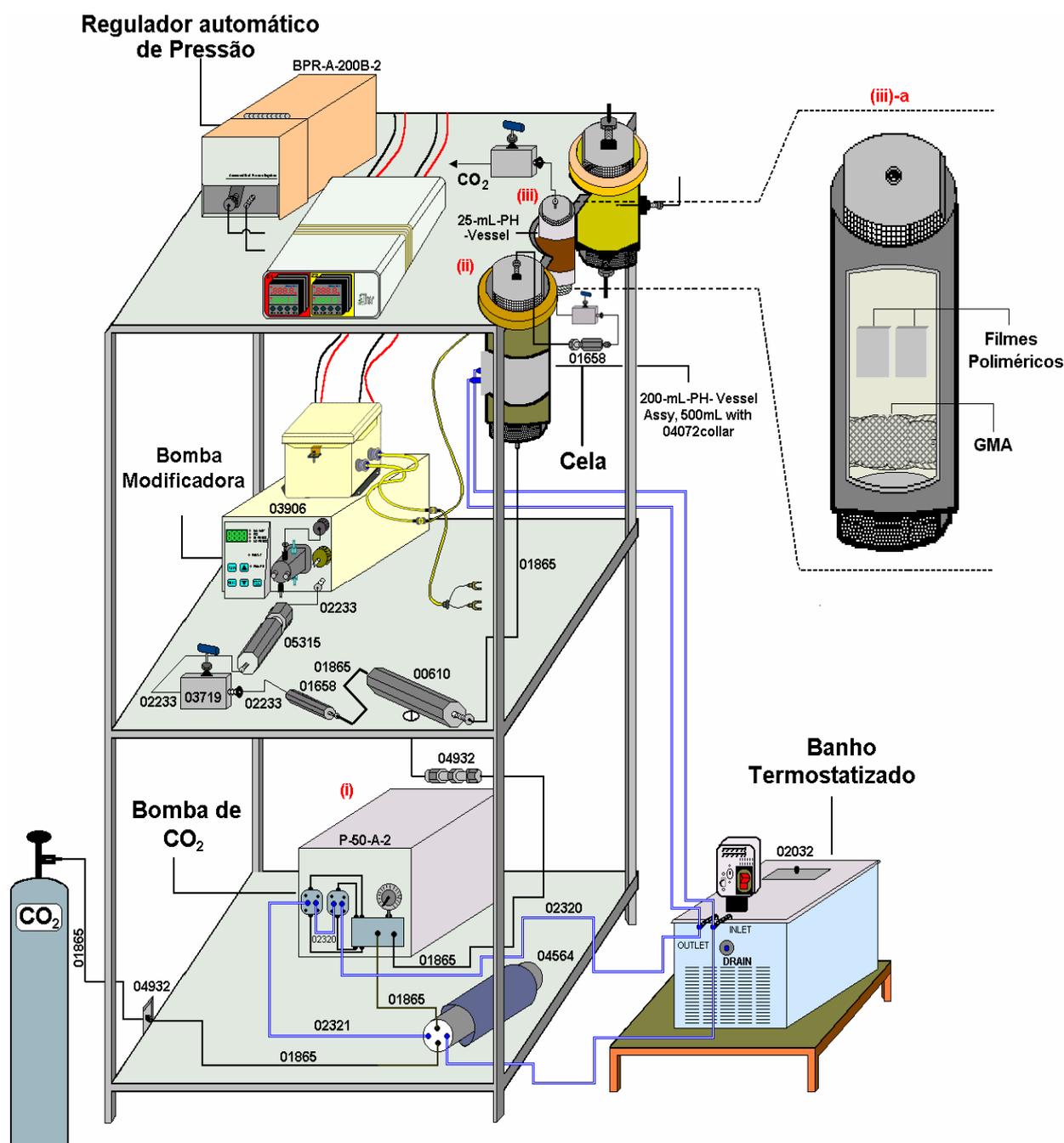


Figura 16: Ilustração da unidade de fluido supercrítico utilizada nos experimentos de incorporação do GMA nas matrizes poliméricas.

II.2.2. Diagrama de Fases

Após os ensaios de incorporação, experimentos foram realizados para se obter o diagrama de fase do sistema em estudo. Esta parte do estudo foi realizada em um trabalho de cooperação com a Universidade Regional Integrada do Alto

Uruguaí e das Missões – URI - Campus de Erechim - RS, no laboratório de Termodinâmica, sob coordenação dos professores Dr. Cláudio Dariva, Dr. Marcos Lúcio Corazza e Dr. José Vladimir de Oliveira. A mistura GMA/peróxido de benzoíla foi analisada com CO₂ e além deste, em propano e mistura equimolar de propano/CO₂, em uma unidade para medidas de transições de fases a altas pressões em célula de volume variável, através do método estático sintético^{91,135}, que permitiu selecionar condições (pressão e temperatura) para a obtenção de um sistema homogêneo.

Após a obtenção das curvas de equilíbrio, os experimentos de incorporação do GMA nos polímeros foram realizados, seguindo as condições de temperatura, pressão e tempo, avaliadas em um planejamento fatorial 2³ apresentado na Tabela 3. Estes parâmetros foram determinados com base nas curvas de equilíbrio e em ensaios prévios^{136-137,138}.

Tabela 3: Condições do planejamento fatorial 2³ envolvidas no processo de enxertia dos filmes de PP e PMP.

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
Tempo (h)	5	7
Temperatura (°C)	40	70
Pressão (bar)	110	130

Após a etapa de incorporação, os filmes foram retirados do reator, devidamente limpos com papel toalha e submetidos a segunda etapa do processo de enxertia. Na segunda etapa os filmes poliméricos com o monômero incorporado (GMA ou DMAEMA) foram inseridos em outra cela. Este conjunto foi pressurizado com nitrogênio e levado ao forno, sendo submetido a aquecimento nas condições de a) tempo = 4 horas, b) temperatura = 115^oC e c) pressão = 50bar (Figura 17).

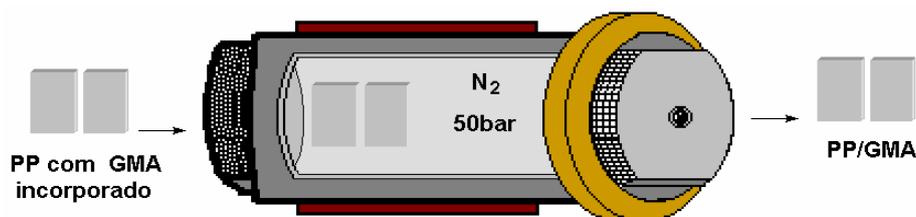


Figura 17: Ilustração do esquema utilizado no tratamento térmico dos filmes de PP com GMA incorporado.

Ao final deste processo, os filmes foram submetidos à extração Soxhlet com acetona por 12 horas. As amostras foram acondicionadas em recipiente plástico hermeticamente fechado para as análises posteriores.

II.2.3. Reatividade do Polímero Enxertado

Reações utilizando-se etilenodiamina foram realizadas com o intuito de se avaliar a reatividade do anel epóxi do metacrilato de glicidila enxertado nos polímeros^{47,139}. Filmes de PP-g-GMA foram imersos em etilenodiamina e estes ficaram sob constante agitação por 4 horas à temperatura de 50^oC.

Filmes de PP-g-GMA e PMP-g-GMA foram colocados em contato com cola à base de amina. Estes materiais foram posteriormente submetidos a testes de adesão.

Com o intuito de se preparar compósitos eletricamente condutores à base de PP-g-GMA, o polímero enxertado foi imerso em solução de polimerização da anilina^{140-141,142,143}. Este material ficou sob constante agitação durante 4 horas à temperatura de 1^oC.

II.2.4. Metodologia Utilizada na Caracterização dos Materiais

A incorporação do monômero GMA nas matrizes poliméricas foi acompanhada por espectroscopia infravermelha, utilizando-se aparelho Bomem-MB100, para monitorar as intensidades relativas da banda da carbonila (C=O) referente ao GMA (posterior ao processo de enxertia).

Análises por Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas para acompanhar as possíveis modificações das propriedades térmicas em função do grau de enxertia, utilizando-se aparelho SHIMADZU modelo DSC-50. As análises de DSC foram realizadas nas condições de aquecimento de 10⁰C/min com fluxo de 20mL/min com atmosfera de nitrogênio.

A estabilidade térmica dos materiais enxertados foi verificada por análises termogravimétricas (TGA) com equipamento SHIMADZU modelo TGA-50. As curvas de TG para os polímeros foram obtidas nas condições de aquecimento de 10⁰C/min em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20mL/min.

As possíveis variações no grau de cristalinidade dos materiais poliméricos foram analisadas através dos difratogramas obtidos em Difratorômetro de raios-X SHIMADZU modelo D6000 com radiação Cu K_α, gerador de voltagem de 40kV e corrente de 30mA.

Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) foi realizada para monitorar a variação das percentagens atômicas dos elementos da superfície dos filmes poliméricos, em função da enxertia. Para esta análise foi utilizado um aparelho da Perkin Elmer Phi modelo 5400-ESCA system com anodo de magnésio (K_α = 1253.6 eV) operando a 400W.

Análise da morfologia da superfície dos filmes de polipropileno após o processo de enxertia foi realizado com microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU SS-550 Superscan.

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para observar as possíveis variações na hidrofobicidade da superfície dos filmes de polipropileno, em função da enxertia do monômero GMA e posterior tratamento da superfície do PP-g-GMA com etilenodiamina, utilizando-se aparelho Tantec modelo CAM-Micro.

Testes de adesão para os filmes de PP-g-GMA e PMP-g-GMA foram realizados para avaliar as possíveis modificações da superfície destes filmes em função da enxertia do metacrilato, utilizando-se medidor Elcometer modelo 106 – Adhesion Tester.

Medidas de condutividade elétrica para os filmes de PP enxertados com GMA e posteriormente imersos em solução de polimerização da anilina, foram realizadas utilizando-se o método da sonda quatro pontas.

Microscopia de força atômica para a análise da topografia da superfície dos filmes de PP em função dos tratamentos empregados foram realizados com aparelho SHIMADZU SPM-9500J3.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Incorporação do monômero DMAEMA em PP e PEBD

Filmes de PEBD e PP foram submetidos a incorporação do monômero, N,N-dimetilaminoetilmetacrilato (DMAEMA) em CO₂ supercrítico. A quantidade de iniciador peróxido de benzoíla utilizado foi de 0,25% em mol com relação ao monômero⁷⁶. As condições de incorporação do monômero foram: i) tempo = 6 horas; ii) temperatura = 60^oC e iii) pressão = 110bar. No tratamento térmico dos filmes, utilizou-se as condições de 4 horas à 115^oC em cela pressurizada com 50bar de N₂ para o PP e para os filmes de PEBD, a temperatura foi alterada de 115^oC para 80^oC, para evitar a fusão do PEBD. Espectros FTIR destas amostras (Figura 18 e Figura 19) foram obtidos para avaliar o processo de incorporação e enxertia.

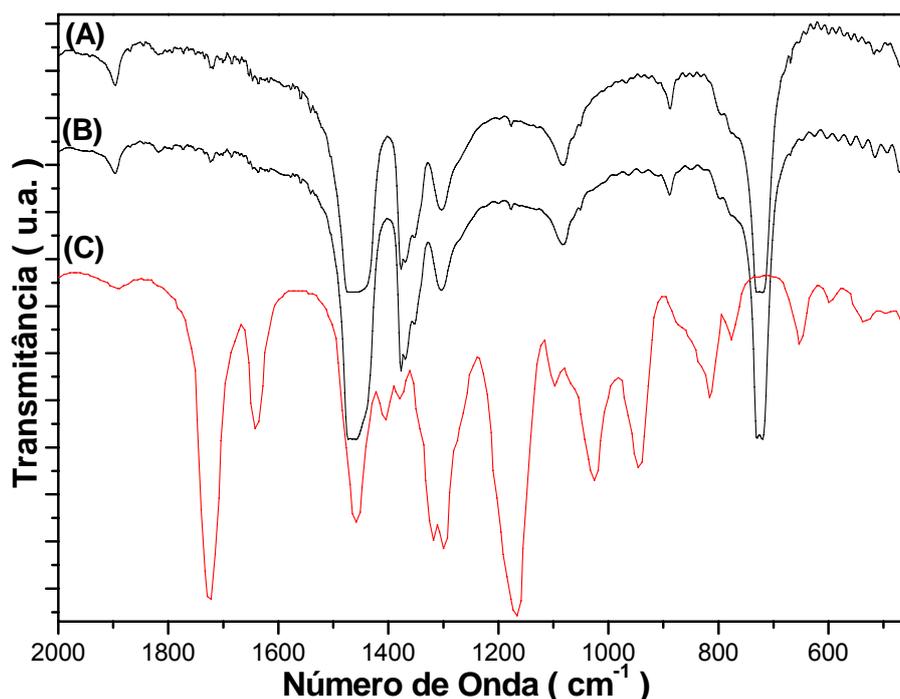


Figura 18: Espectros FTIR de (A) filme de PEBD virgem; (B) filme de PEBD submetido ao processo de incorporação de DMAEMA nas condições de i) tempo = 6 horas; ii) temperatura = 60^oC e iii) pressão = 110bar. Este material foi posteriormente submetido a tratamento térmico por 4 horas à 80^oC em cela pressurizada com 50bar de N₂ e (C) monômero DMAEMA.

A análise dos espectros de FTIR deste material mostra que o processo de enxertia de DMAEMA em filmes de PEBD não foi eficiente. Como visualizado na Figura 18-(B), não há variações significativas em relação às bandas características, quando comparada ao espectro do polímero virgem (Figura 18-(A)) e não há o aparecimento de bandas referentes ao monômero, quando este é comparado ao espectro do DMAEMA.

Na Figura 19 são apresentados os espectros FTIR dos filmes de PP submetidos ao processo de enxertia com o monômero DMAEMA em meio de CO₂ supercrítico.

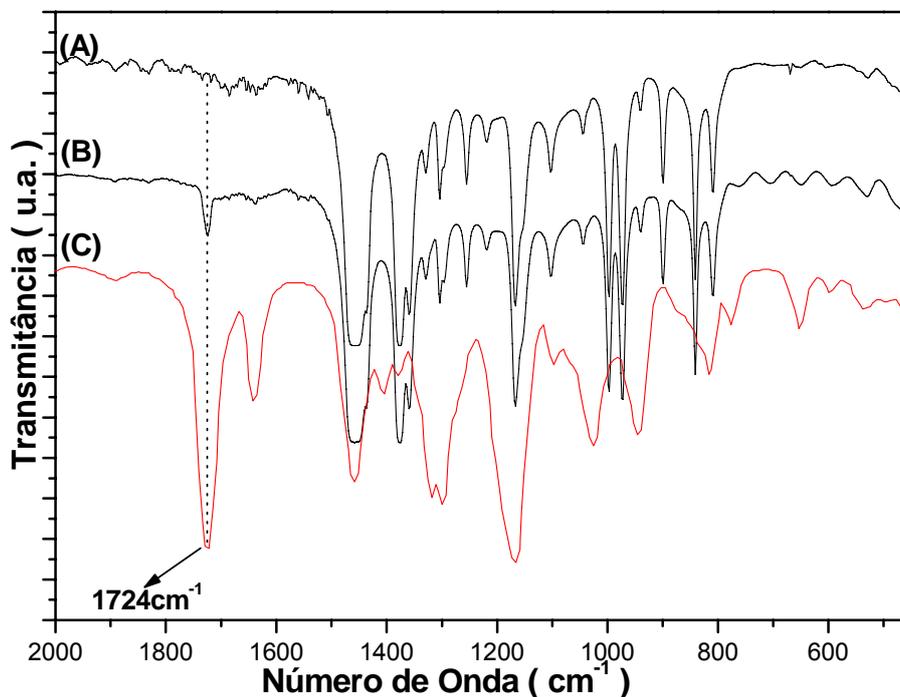


Figura 19: Espectros FTIR de (A) filme de PP virgem; (B) filme de PP após o processo de enxertia com DMAEMA nas condições de i) tempo = 6 horas; ii) temperatura = 60^oC e iii) pressão = 110bar. O filme do item (B) foi posteriormente aquecido em forno à 115^oC por 4 horas, pressurizado com 50 bar de N₂ e (C) monômero DMAEMA.

O espectro infravermelho do filme de PP após o processo de enxertia (Figura 19-(B)) apresenta banda de transmitância diferenciado do filme virgem (Figura 19-(A)). Esta banda é observada em aproximadamente 1724cm⁻¹ e quando comparada à do espectro do monômero (Figura 19-(C)) é possível relacioná-la com a do

estiramento da carbonila (C=O)¹⁴⁴ do monômero DMAEMA. Este fato evidencia que o monômero DMAEMA está sendo incorporado à matriz de polipropileno.

IV.2. Incorporação do monômero GMA em filmes poliméricos

Filmes poliméricos foram submetidos ao processo de incorporação do monômero GMA juntamente com o iniciador de radical livre (BPO). Nesta primeira etapa ocorreu o intumescimento da matriz polimérica pelo CO₂ e a permeação do monômero, juntamente com o iniciador para dentro da matriz polimérica⁷⁵. Os espectros na região do infravermelho dos filmes de PP virgem e PP após a etapa de incorporação, são apresentados na Figura 20.

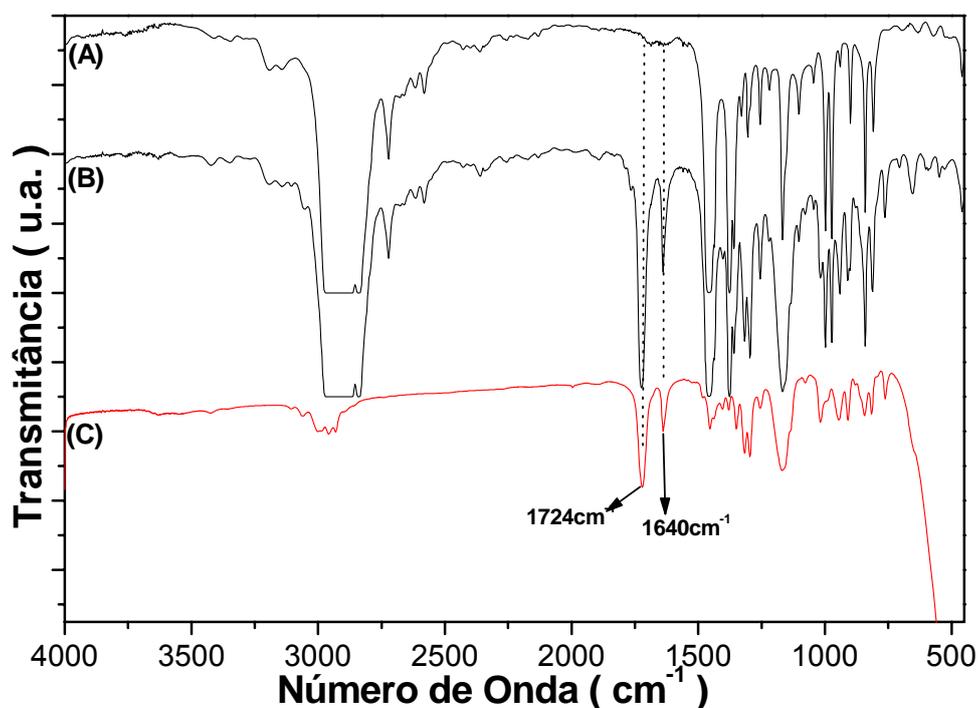


Figura 20: Espectros FTIR de filme de PP virgem (A), filme de PP submetido à incorporação de monômero GMA em CO₂ supercrítico nas condições de 130bar; 70°C e 7 horas (B) e do monômero puro metacrilato de glicidila (C).

Através da análise da Figura 20 é possível verificar que as principais modificações no filme de PP com a incorporação do monômero GMA (Figura 20-B), são o aparecimento das bandas em 1724 e 1640cm⁻¹, referentes ao estiramento C=O e C=C, respectivamente. O aparecimento destes grupamentos podem ser

atribuídos ao monômero (GMA)^{60,144,145}, como observado no espectro da Figura 20-(C), uma vez que o PP não contém estes grupamentos (Figura 20-A).

Na Figura 21 são apresentados os espectros de FTIR dos filmes de PMP virgem, PMP após o processo de incorporação do monômero GMA em CO₂ supercrítico e do monômero GMA.

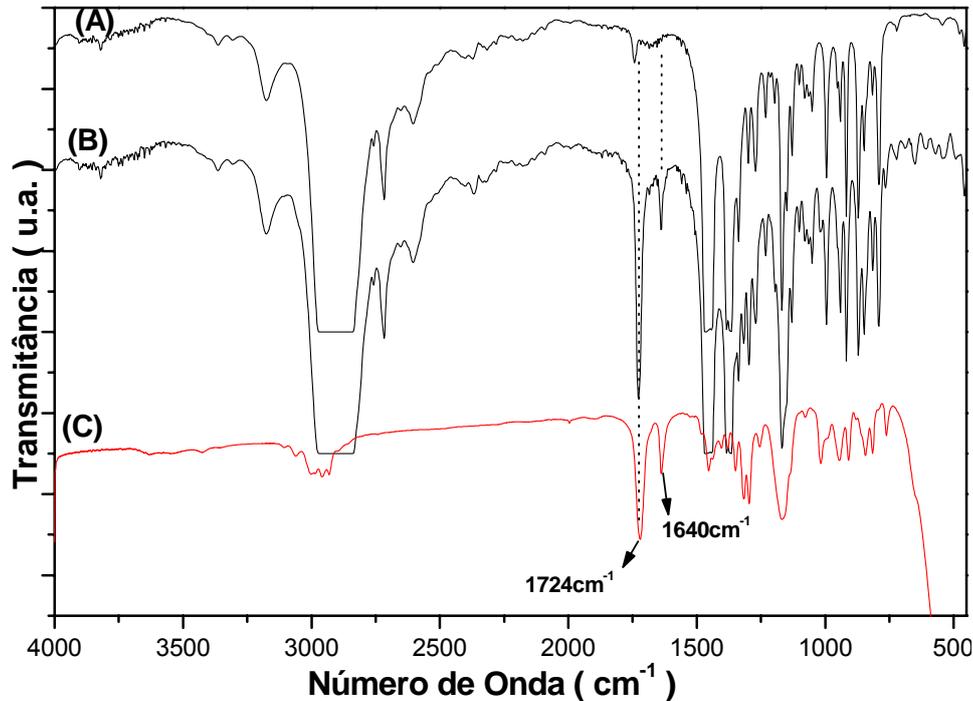


Figura 21: Espectros FTIR de filme de PMP virgem (A), filme de PMP submetido à incorporação de monômero GMA por CO₂ supercrítico nas condições de 130bar; 70°C e 7 horas (B) e do monômero metacrilato de glicidila (C).

Observa-se na Figura 21-(B), que as bandas adicionais aos do filme de PMP, após incorporação do GMA, são semelhantes aos do monômero (estiramento C=O em 1724cm⁻¹ e C=C em 1640cm⁻¹) e também, aos apresentados pelos filmes de PP após processo idêntico de incorporação (Figura 20-B). Estes dados obtidos a partir da análise dos espectros de FTIR, mostra que o GMA no sistema reacional é incorporado aos polímeros pois, após o resfriamento e despressurização da cela de reação, o GMA fica retido nas matrizes poliméricas.

O monitoramento do tempo de retenção do monômero GMA incorporado no polímero foi realizado por espectroscopia infravermelha. Na Figura 22 são apresentados os espectros de infravermelho de um filme de polipropileno com GMA incorporado monitorado em função do tempo de preparo do filme.

Analisando as bandas de estiramento da C=O em 1724cm^{-1} observa-se que cinco dias após a incorporação, aproximadamente 100% do monômero GMA incorporado não mais se encontra retido na matriz de PP (Figura 22-C).

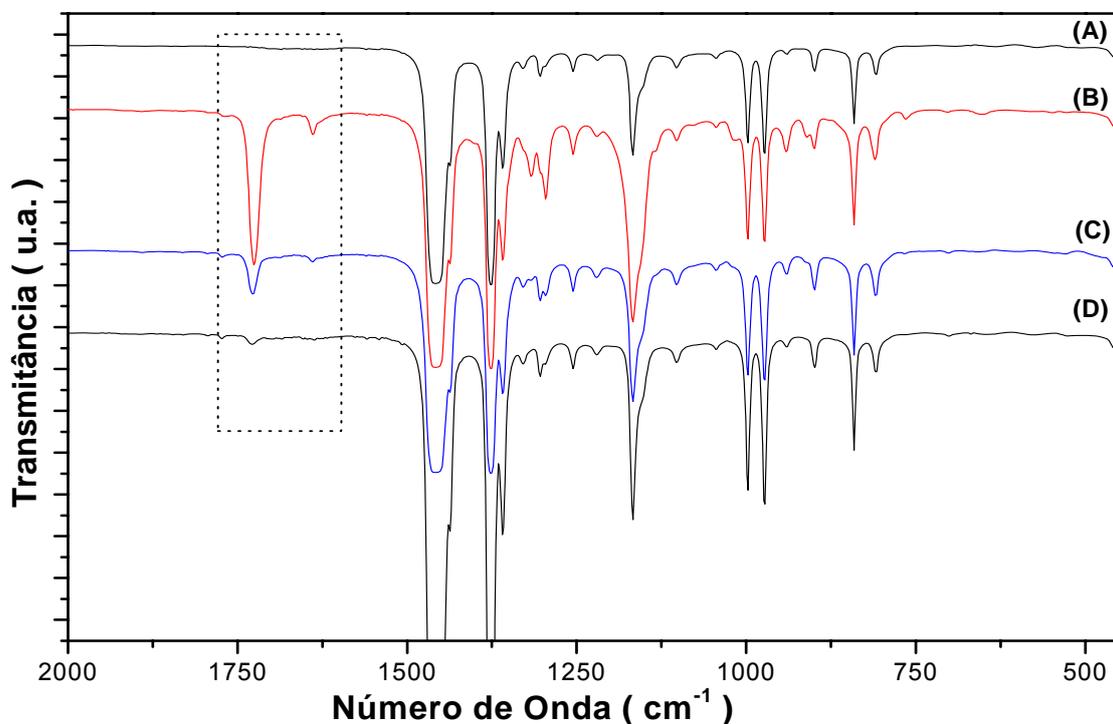


Figura 22: Espectros FTIR de (A) filme de PP virgem; (B) PP após processo de incorporação de GMA nas condições de i) tempo = 5 horas, ii) temperatura = 50°C e iii) pressão = 120bar, (C) PP do item (B) após 1 dia; (D) PP do item (B) após 5 dias.

Com base neste monitoramento, é possível postular que o monômero apresenta-se fracamente retido na matriz polimérica e que, a etapa envolvendo o tratamento térmico para a geração de radical livre a partir do BPO e subsequente interação do radical é fundamental no processo de enxertia⁷⁶.

IV.3. Equilíbrio de Fases

IV.3.1. Sistema CO_2 +GMA/BPO

Para avaliar as condições do processo de enxertia de GMA, medidas de equilíbrio de fases para a mistura CO_2 +GMA/BPO foram realizadas em uma unidade com cela óptica, conforme mencionado anteriormente. A janela óptica desta cela,

para a visualização das transições de fase, é apresentada na Figura 23. O procedimento experimental para a obtenção das medidas de transição de fase foi utilizado conforme descrito por Corazza⁹¹.

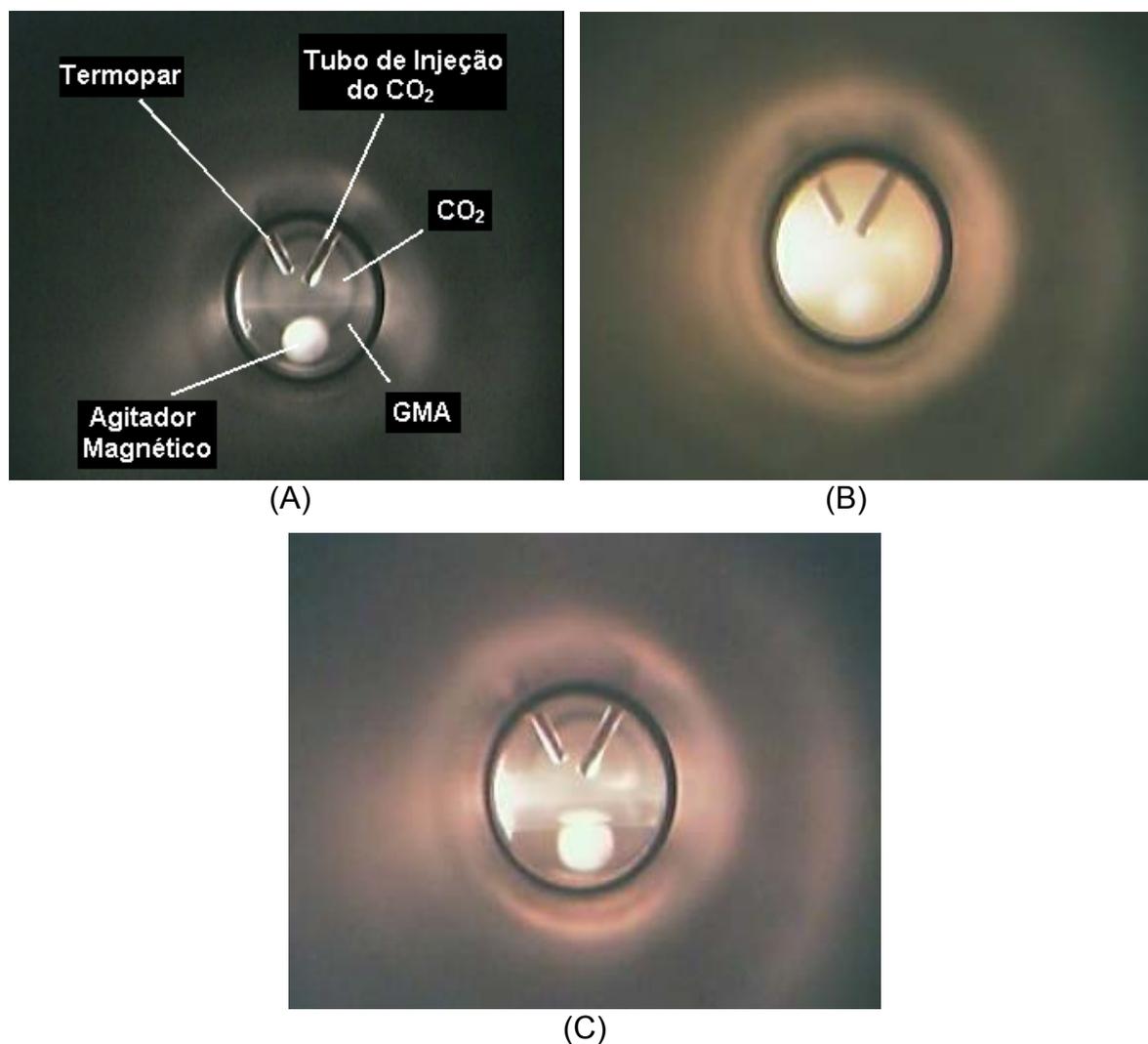


Figura 23: Fotos obtidas das transições de fase do sistema CO₂+GMA/BPO a 70°C e x = 0,85 de CO₂. (A) uma única fase a 140bar; (B) transição de fase a 128bar e (C) duas fases a 120bar.

Para as medidas de transição de fases (estudo do comportamento) foi preparada uma solução estoque de GMA/BPO (99,7% mol de GMA e 0,3% mol de BPO), os quais são caracteristicamente de interesse neste trabalho.

Os dados experimentais obtidos para o sistema CO₂+GMA/BPO estão apresentados na Tabela 4. Para este sistema foram observadas transições de fases tipo ponto de bolha (PB) e ponto de orvalho (PO), dependendo da composição global do sistema.

Tabela 4: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos para o sistema CO₂+GMA/BPO.

Temperatura (K)	Fração molar CO ₂	Pressão de Transição (bar)	Tipo de Transição
303	0,262	26,16 ± 0,11	PB
	0,519	41,1 ± 0,33	PB
	0,764	57,28 ± 0,05	PB
	0,882	63,28 ± 0,18	PB
	0,948	64,58 ± 0,04	PB
	0,984	67,44 ± 0,04	PB
313	0,262	29,36 ± 0,09	PB
	0,519	48,14 ± 0,15	PB
	0,764	69,36 ± 0,40	PB
	0,882	77,50 ± 0,11	PB
	0,948	79,89 ± 0,32	PB
	0,984	82,58 ± 0,08	PB
323	0,262	32,24 ± 0,05	PB
	0,519	55,42 ± 0,10	PB
	0,764	83,04 ± 0,08	PB
	0,882	93,62 ± 0,11	PB
	0,948	96,72 ± 0,36	PB
	0,984	96,47 ± 0,02	PB
333	0,262	35,12 ± 0,01	PB
	0,519	63,83 ± 0,01	PB
	0,764	97,09 ± 0,09	PB
	0,882	110,87 ± 0,06	PB

Tabela 4: Continuação.

Temperatura (K)	Fração molar CO ₂	Pressão de Transição (bar)	Tipo de Transição
333	0,948	114,31 ± 0,35	PB
	0,984	111,67 ± 0,38	PO
343	0,262	37,67 ± 0,42	PB
	0,519	72,37 ± 0,13	PB
	0,764	112,43 ± 0,10	PB
	0,882	128,99 ± 0,07	PB
	0,948	131,03 ± 0,04	PB
	0,984	125,10 ± 0,49	PO

PO - Ponto de Orvalho

PB – Ponto de Bolha.

Os pontos experimentais coletados, referentes à Tabela 4 apresentaram transição de fases do tipo líquido-vapor. Todas as composições medidas apresentaram pontos de bolha (PB), com exceção a 0,984, nas isotermas de 333 e 343K, que verificou-se pontos de orvalho (PO). Para melhor visualização, os dados experimentais apresentados na Tabela 4 são apresentados de forma gráfica, na Figura 24.

Observa-se pela Figura 24 que as curvas apresentam um aumento na pressão de transição, com o aumento da composição de CO₂ até a fração molar de 0,948. Nesta composição, é possível observar a localização aproximada do ponto crítico da mistura para as isotermas de 333 e 343K (transição de ponto de bolha para ponto de orvalho). O ponto crítico da mistura se torna menor, à medida que há um aumento na concentração do CO₂. Este resultado está de acordo com o esperado pois, conforme a concentração da mistura tende para o gás puro, os valores do ponto crítico da mistura tendem para o valor do ponto crítico do CO₂.

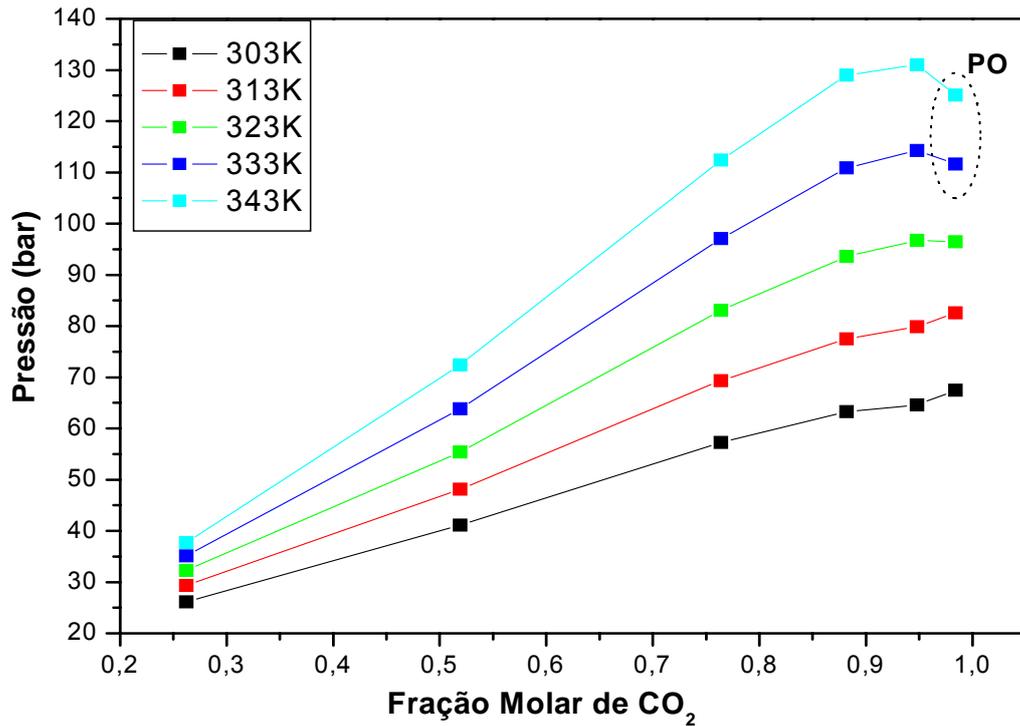


Figura 24: Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema CO₂+GMA/BPO nas isotermas de 303, 313, 323, 333 e 343K.

IV.3.2. Sistema Propano+GMA/BPO

Medidas de equilíbrio de fase para o metacrilato de glicidila em propano foram realizadas para se observar o comportamento de fases. Os dados experimentais de equilíbrio obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos para o sistema propano+GMA/BPO.

Temperatura (K)	Fração molar propano	Pressão de Transição (bar)	Tipo de Transição
303	0,146	13,08 ± 0,0	PB
	0,364	16,17 ± 0,04	PB
	0,519	14,46 ± 0,01	PB
	0,584	13,57 ± 0,02	PB
	0,726	11,46 ± 0,05	PB

Tabela 5: Continuação.

Temperatura (K)	Fração molar propano	Pressão de Transição (bar)	Tipo de Transição
303	0,883	$9,98 \pm 0,16$	PB
	0,928	$9,99 \pm 0,08$	PB
	0,975	$10,46 \pm 0,10$	PB
313	0,146	$13,64 \pm 0,03$	PB
	0,364	$17,84 \pm 0,02$	PB
	0,519	$16,53 \pm 0,15$	PB
	0,584	$16,02 \pm 0,02$	PB
	0,726	$14,08 \pm 0,07$	PB
	0,883	$12,76 \pm 0,11$	PB
	0,928	$12,74 \pm 0,02$	PB
	0,975	$13,25 \pm 0,06$	PB
323	0,146	$14,05 \pm 0,01$	PB
	0,364	$19,67 \pm 0,01$	PB
	0,519	$18,94 \pm 0,11$	PB
	0,584	$18,63 \pm 0,02$	PB
	0,726	$16,93 \pm 0,02$	PB
	0,883	$15,91 \pm 0,14$	PB
	0,928	$15,84 \pm 0,02$	PB
	0,975	$16,31 \pm 0,16$	PB
333	0,146	$15,07 \pm 0,01$	PB
	0,364	$21,67 \pm 0,01$	PB
	0,519	$21,65 \pm 0,04$	PB
	0,584	$21,40 \pm 0,04$	PB
	0,726	$19,71 \pm 0,13$	PB

Tabela 5: Continuação.

Temperatura (K)	Fração molar propano	Pressão de Transição (bar)	Tipo de Transição
333	0,883	19,17 ± 0,12	PB
	0,928	19,22 ± 0,05	PB
	0,975	19,73 ± 0,13	PB
343	0,146	15,74 ± 0,11	PB
	0,364	23,86 ± 0,01	PB
	0,519	24,79 ± 0,04	PB
	0,584	24,54 ± 0,13	PB
	0,726	23,53 ± 0,06	PB
	0,883	22,63 ± 0,06	PB
	0,928	22,65 ± 0,08	PB
	0,975	23,80 ± 0,16	PB

PB – Ponto de Bolha.

Para este sistema, observa-se a partir da Tabela 5 apenas transições líquido-vapor do tipo PB. Para melhor visualização dos dados da Tabela 5, estes são apresentados de forma gráfica, na Figura 25.

Observa-se a partir da Figura 25 que as curvas para este sistema, quando comparados ao sistema CO₂+GMA/BPO, apresentam menores pressões de transição líquido-vapor. O maior valor encontrado para a pressão de transição neste sistema foi de aproximadamente 25 bar com composição de propano de 0,519 na temperatura de 70⁰C. Para o sistema CO₂+GMA/BPO, o maior valor de pressão de transição encontrado foi de aproximadamente 131 bar, na temperatura de 70⁰C. Desta análise verifica-se que o monômero em meio de propano forma uma mistura homogênea a pressões mais baixas do que quando utiliza-se o CO₂ como solvente.

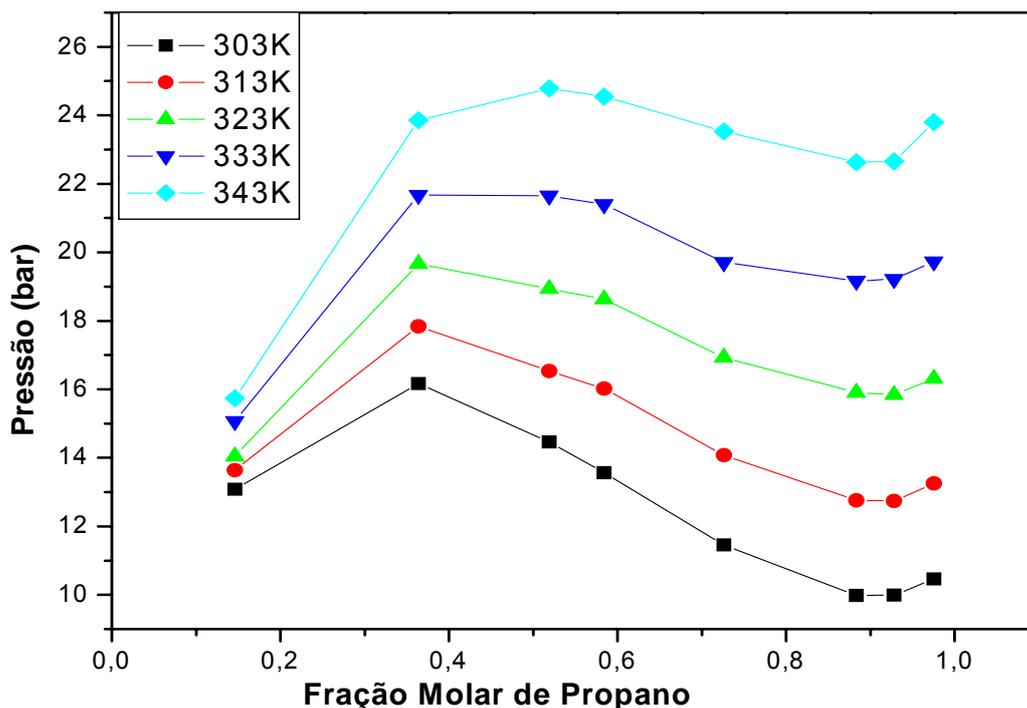


Figura 25: Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano+GMA/BPO. As isotermas foram obtidas a 303, 313, 323, 333 e 343K.

Considerando-se apenas a solubilidade do GMA em propano, o processo de incorporação do monômero nos polímeros pode ser realizado em condições que envolvem menos gastos, quando comparados com o CO_2 .

Para este sistema propano+GMA, as isotermas apresentam variações com pontos de máximo e mínimo, para todas as temperaturas estudadas. Estas variações provavelmente ocorrem devido à pequenos erros experimentais. Isto ocorre provavelmente, devido às variações de pressão entre cada ponto da isoterma serem muito próximas (variação de aproximadamente 14bar entre o menor e o maior ponto coletado).

IV.3.3. Sistema Propano+ CO_2 +GMA/BPO

Neste trabalho, utilizou-se também uma mistura dos solventes propano+ CO_2 em iguais razões molares para se avaliar o comportamento de fases do GMA/BPO nas misturas de solventes. Os dados experimentais de equilíbrio de fases obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor obtidos para o sistema propano+CO₂+GMA/BPO.

Temperatura (K)	Fração molar propano+CO ₂	Pressão de Transição (bar)	Tipo de Transição
303	0,271	23,12 ± 0,03	PB
	0,580	31,93 ± 0,03	PB
	0,763	35,51 ± 0,01	PB
	0,883	37,80 ± 0,04	PB
	0,948	40,92 ± 0,01	PB
	0,984	41,92 ± 0,01	PB
	0,994	42,67 ± 0,01	PB
313	0,271	25,04 ± 0,02	PB
	0,580	37,24 ± 0,04	PB
	0,763	41,02 ± 0,10	PB
	0,883	45,15 ± 0,06	PB
	0,948	48,64 ± 0,04	PB
	0,984	49,74 ± 0,01	PB
	0,994	50,52 ± 0,01	PB
323	0,271	27,17 ± 0,05	PB
	0,580	42,96 ± 0,02	PB
	0,763	49,40 ± 0,08	PB
	0,883	52,94 ± 0,03	PB
	0,948	56,81 ± 0,01	PB
	0,984	57,59 ± 0,04	PB
	0,994	58,24 ± 0,02	PB

Tabela 6: Continuação.

Temperatura (K)	Fração molar propano+CO ₂	Pressão de Transição (bar)	Tipo de Transição
333	0,271	29,24 ± 0,08	PB
	0,580	49,16 ± 0,08	PB
	0,763	57,12 ± 0,13	PB
	0,883	61,25 ± 0,01	PB
	0,948	65,26 ± 0,02	PB
	0,984	65,11 ± 0,08	PB
	0,994	64,93 ± 0,11	PO
343	0,271	31,32 ± 0,02	PB
	0,580	55,77 ± 0,05	PB
	0,763	65,77 ± 0,09	PB
	0,883	70,04 ± 0,03	PB
	0,948	73,95 ± 0,04	PB
	0,984	70,97 ± 0,03	PO
	0,994	-	

PB – Ponto de Bolha.

PO – Ponto de Orvalho.

No sistema propano+CO₂+GMA/BPO (Tabela 6) verificou-se transições líquido-vapor e todos os pontos foram observados como ponto de bolha (PB), exceto os pontos de 0,994 a 333K e 0,984 a 343K que foram observados como ponto de orvalho (PO). Na temperatura de 343K com a fração molar da mistura propano+CO₂ de 0,994, não foi possível observar o ponto de transição devido à problemas experimentais de análise. Nesta composição, o pistão da cela óptica chegou ao seu limite de variação com isso, impossibilitando a observação do ponto de transição. Para melhor visualização dos pontos do sistema apresentado na Tabela 6, estes são apresentados na forma gráfica, na Figura 26.

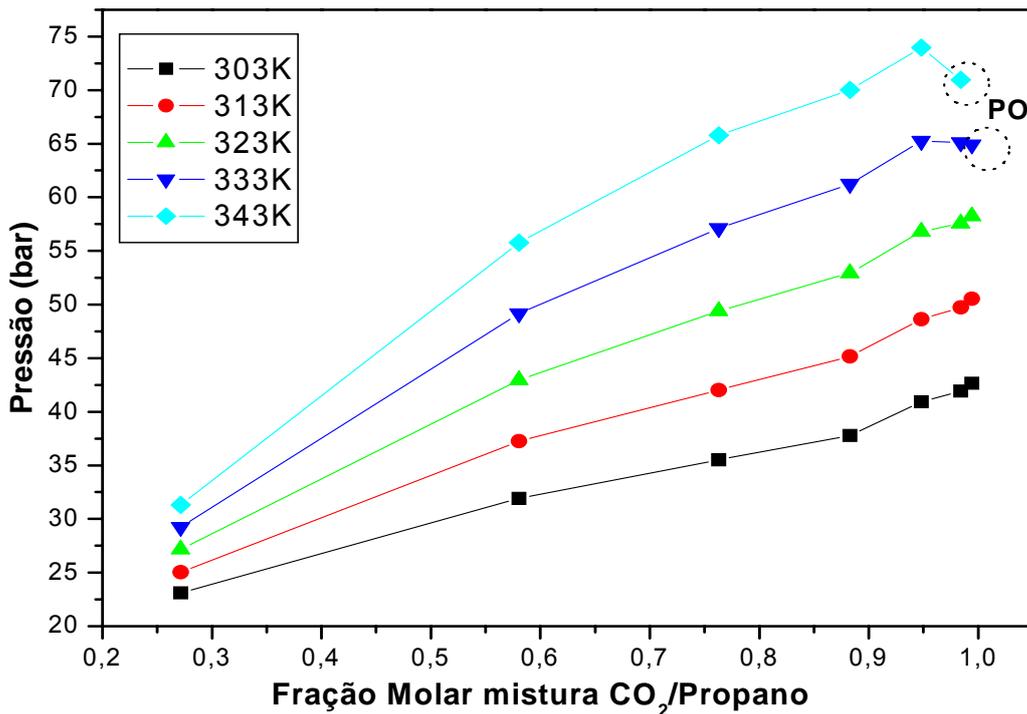


Figura 26: Dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema propano+CO₂+GMA/BPO. As isotermas foram obtidas a 303, 313, 323, 333 e 343K.

A partir da Figura 26 observa-se que as isotermas da mistura propano+CO₂+GMA/BPO apresentaram os valores das transições variando entre as composições dos sistemas propano+GMA/BPO e CO₂+GMA/BPO. Todas as isotermas apresentaram um aumento na pressão de transição em função da composição. Para as misturas a 333K e 343K, observou-se um aumento na pressão até a composição de 0,984. Neste ponto, observa-se a localização aproximada do ponto crítico da mistura.

Os dados experimentais obtidos referentes ao comportamento de fases para os sistemas envolvidos neste estudo (CO₂-GMA, propano-GMA e propano/CO₂-GMA) são importantes, uma vez que fornecem informações que podem auxiliar na operação do processo de incorporação e seleção da região adequada para a enxertia do metacrilato de glicidila em filmes de polipropileno.

IV.4. Incorporação e enxertia de GMA em filmes poliméricos

Após a obtenção dos dados de equilíbrio de fase, foram realizados ensaios de incorporação do GMA em filmes de polipropileno. Para estes ensaios utilizou-se o CO_2 , o propano e a mistura CO_2 /propano com a finalidade de se observar as possíveis variações no processo de incorporação do GMA nos filmes de PP, em função do gás utilizado. As concentrações do monômero/iniciador foram mantidas constantes (iniciador = 0,25% em mol do monômero) e a fração molar dos gases utilizados foi mantida fixa em 0,88. Após a incorporação, os filmes com o GMA obtidos de cada processo foram submetidos ao tratamento térmico, da forma como mencionado anteriormente. Para monitorar os processos de incorporação do GMA nos filmes de PP com os diferentes gases, utilizou-se a técnica de espectroscopia infravermelha. Na Figura 27 são apresentados os espectros dos filmes de PP submetidos à enxertia de GMA em meio de CO_2 supercrítico.

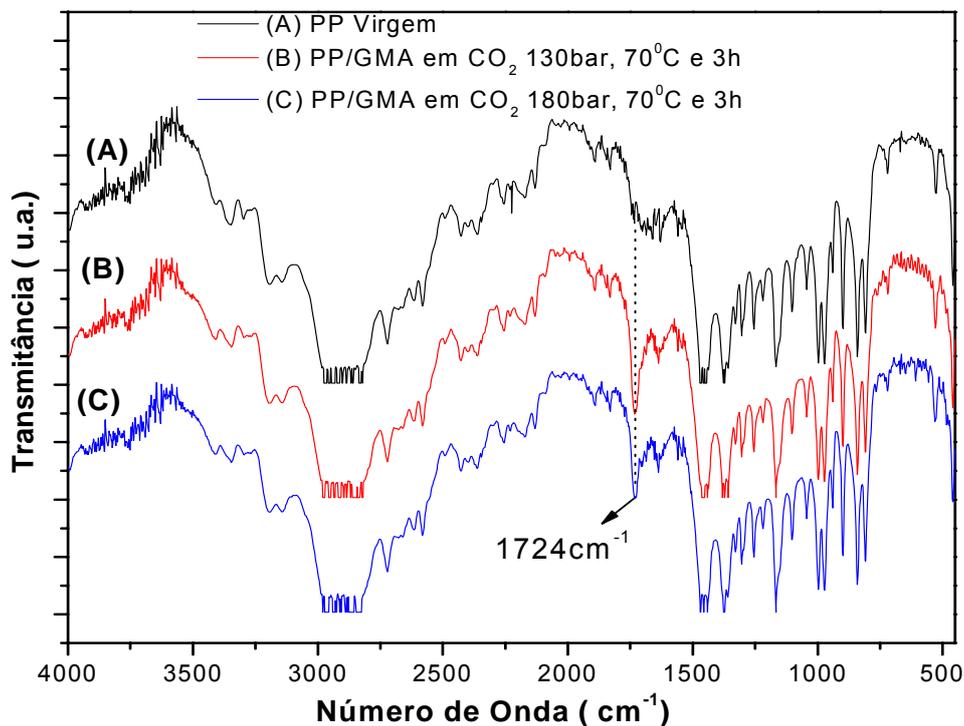


Figura 27: Espectros FTIR de (A) Filme de PP virgem, (B) PP submetido à incorporação de GMA/BPO em CO_2 supercrítico com i) tempo = 3 horas; ii) temperatura = 70°C e iii) pressão = 130bar, posteriormente submetido ao tratamento térmico e (C) PP submetido às condições do filme (B) com pressão de 180bar.

Na Figura 27 é possível observar que o espectro (B) apresenta variações com relação ao espectro do filme de PP virgem (espectro (A)). Observa-se neste espectro o aparecimento de uma banda em aproximadamente 1724cm^{-1} . O aparecimento de um evento nesta região, pode ser atribuído à grupos carbonila ($\text{C}=\text{O}$)¹⁴⁴, referente à carbonila do monômero enxertado no PP conforme já discutido anteriormente. Mantendo-se as mesmas condições de temperatura e tempo de incorporação, mas elevando a pressão de 130 para 180bar é verificado no espectro (C) da Figura 27 uma banda nesta mesma região de 1724cm^{-1} , com intensidade similar ao do espectro (B). Com base nestes resultados podemos postular que o processo de enxertia de GMA nos filmes de PP nestas condições foi efetivo.

Filmes de PP também foram submetidos à incorporação de GMA utilizando propano como meio reacional. O processo de incorporação foi monitorado através dos espectros de FTIR (Figura 28).

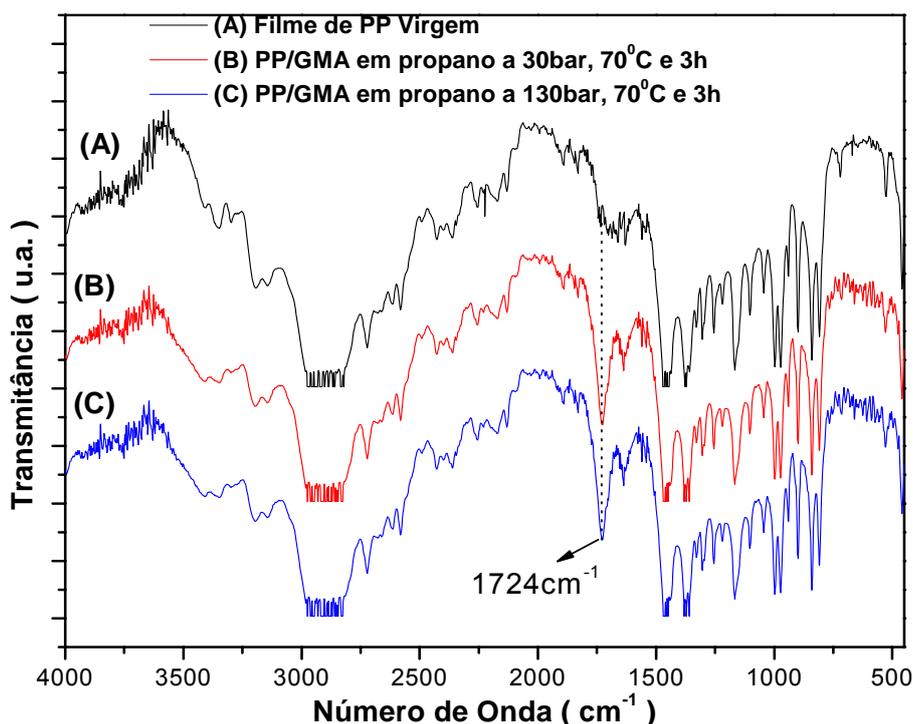


Figura 28: Espectros FTIR de (A) Filme de PP virgem, (B) PP submetido à incorporação de GMA/BPO em propano com i) tempo = 3 horas; ii) temperatura = 70°C e iii) pressão = 30bar, posteriormente submetido ao tratamento térmico e (C) PP submetido às condições do filme (B) com pressão de 130bar.

Em comparação ao espectro (A) da Figura 27 é possível verificar nos espectros (B) e (C) da Figura 28 o aparecimento de uma banda na região de aproximadamente 1724cm^{-1} , que é referente à carbonila¹⁴⁴ do metacrilato de glicidila incorporado ao polímero. É possível postular que utilizando-se propano como meio reacional o monômero é incorporado à matriz polimérica. Comparando-se os espectros de FTIR das Figura 27-(B) e Figura 28(C) podemos verificar que utilizando o meio reacional propano, podemos obter uma quantidade de GMA incorporada superior ao processo em CO_2 .

Ensaio de incorporação do GMA em filmes de PP também foram realizados, utilizando-se a mistura propano/ CO_2 (razões molares iguais) como meio reacional. Análises por FTIR foram realizadas para acompanhar o processo de modificação dos filmes (Figura 29).

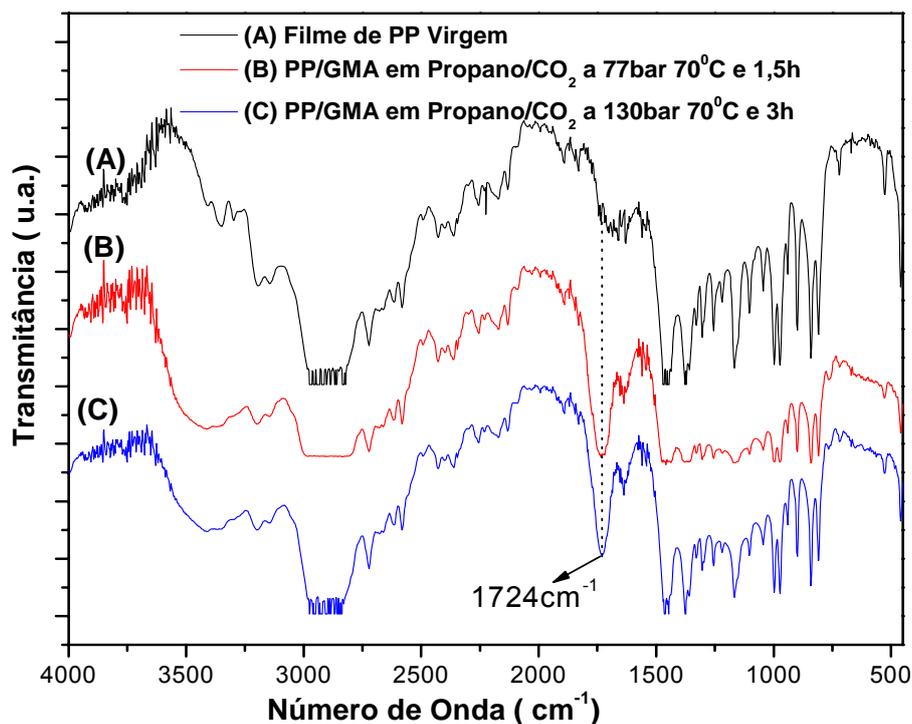


Figura 29: Espectros FTIR de (A) Filme de PP virgem, (B) PP submetido à incorporação de GMA/BPO em propano/ CO_2 com i) tempo = 1,5 horas; ii) temperatura = 70°C e iii) pressão = 77bar, posteriormente submetido ao tratamento térmico e (C) PP submetido às condições do filme (B) com i) tempo = 3 horas e ii) pressão de 130bar.

Os espectros (B) e (C) da Figura 29 referentes ao processo de enxertia de GMA em filmes de PP, tendo-se como meio reacional a mistura propano/CO₂, apresentam variações na região de aproximadamente 1724cm⁻¹, quando comparados ao espectro do filme de PP virgem (A). Estas variações são referentes ao estiramento do grupamento carbonila (C=O), do GMA enxertado ao polipropileno. Para o filme de PP submetido às condições de incorporação do GMA a 70⁰C, 77bar (Figura 29-B) utilizou-se um tempo de incorporação de 1,5 horas devido à variação na coloração da solução do monômero dentro da cela óptica de reação, evidenciando um início de polimerização. Para o filme referente ao espectro (C), preparado em condições de pressão maior que o filme do espectro (B), não houve qualquer variação na coloração, durante o decorrer do processo de incorporação. Através da comparação dos espectros das Figura 27, Figura 28 e Figura 29 é possível observar que há comparativamente uma maior quantidade de material enxertado nos polímeros obtidos em meio de propano e em meio da mistura propano/CO₂.

Com a finalidade de se verificar a quantidade de monômero GMA enxertado aos filmes de PP, através dos diferentes meios reacionais, utilizou-se do cálculo das intensidades relativas das bandas referentes à carbonila dos espectros FTIR. Na Tabela 7 são apresentados os valores das intensidades relativas das bandas de (C=O) para cada filme de PP. Os experimentos de incorporação do monômero foram realizados em temperatura de 70⁰C, fração molar do fluido x = 0,88 e tempo de 3 horas. Foi utilizada para este cálculo a banda em 2721cm⁻¹ como banda de referência.

Tabela 7: Intensidade relativa da banda a 1724cm⁻¹ (C=O) (razão 1724cm⁻¹ / 2721cm⁻¹) para os filmes de PP enxertados com GMA em meio de CO₂, propano e mistura propano/CO₂ à 70⁰C.

Fluidos	Razão 1724 cm ⁻¹ /2721cm ⁻¹	
	Experimentos com pressão acima da curva de equilíbrio	Experimentos a 130bar
CO ₂	0,86	0,56 *
Propano	1,6	3,3
Propano/CO ₂	9,0	8,6

* Filme preparado a 180bar e 70⁰C.

Através da análise dos dados da Tabela 7 é possível observar um aumento das intensidades relativas das bandas da carbonila, para os filmes de PP obtidos acima da curva de equilíbrio de cada gás. Tomando-se como base o processo com CO₂, um aumento da ordem de 2 vezes é obtido quando se é utilizado o propano na enxertia. No caso da utilização da mistura propano/CO₂ o aumento na intensidade de enxertia atinge a ordem de 10 vezes. No caso dos filmes de PP preparados nos ensaios de incorporação com pressão de 130bar e tomando-se como base para comparação o material obtido em CO₂ a 180bar, foi observado um aumento no grau de enxertia de aproximadamente 6 vezes quando se utiliza o propano como meio reacional e de aproximadamente 15 vezes quando a mistura equimolar propano/CO₂ é utilizada. Com base nos resultados descritos é possível supor que logo acima da curva de equilíbrio de cada gás, é possível obter filmes de PP enxertados com GMA, ou seja, o processo de incorporação do monômero é independente da pressão do sistema. Trabalhando-se em condições de pressão 50bar acima das curvas de equilíbrio para cada gás, como no caso do CO₂ e da mistura propano/CO₂ e 100 bar acima da curva de equilíbrio para o propano, observa-se que comparativamente não há um aumento na quantidade de monômero enxertado na matriz de PP, com exceção do ensaio com o gás propano, que aumenta em torno de 2 vezes. Com base no aumento da quantidade de GMA enxertados nos filmes de PP, pode-se supor que o propano, nestas condições de ensaio, apresenta uma maior permeabilidade no polímero. Conseqüentemente, uma maior quantidade de GMA é carregado para dentro da matriz. Com relação à mistura, o que pode ocorrer provavelmente é um sinergismo de propriedades. O propano pode apresentar uma maior afinidade para interagir com a matriz de PP e o CO₂, uma maior afinidade com o monômero GMA. Desta forma, ocorre maior solubilização do GMA e esta mistura apresenta uma maior penetração para dentro do polímero. Esta quantidade de material incorporada ao polímero, nas condições de ensaio para a mistura propano/CO₂, levaram a obtenção de filmes de PP enxertados com propriedades mecânicas não satisfatórias, ou seja, os filmes enxertados apresentaram-se quebradiços.

Com base nestas observações, foram realizados testes de incorporação do monômero nas matrizes de polietileno de baixa densidade (PEBD), PTFE, PET e polisulfona. Foram obtidos espectros FTIR de filmes poliméricos preparados em

condições específicas de tempo, temperatura e pressão no processo de incorporação do monômero GMA.

Na Figura 30 são apresentados os espectros FTIR dos filmes de PEBD submetidos à incorporação de GMA por CO₂ supercrítico.

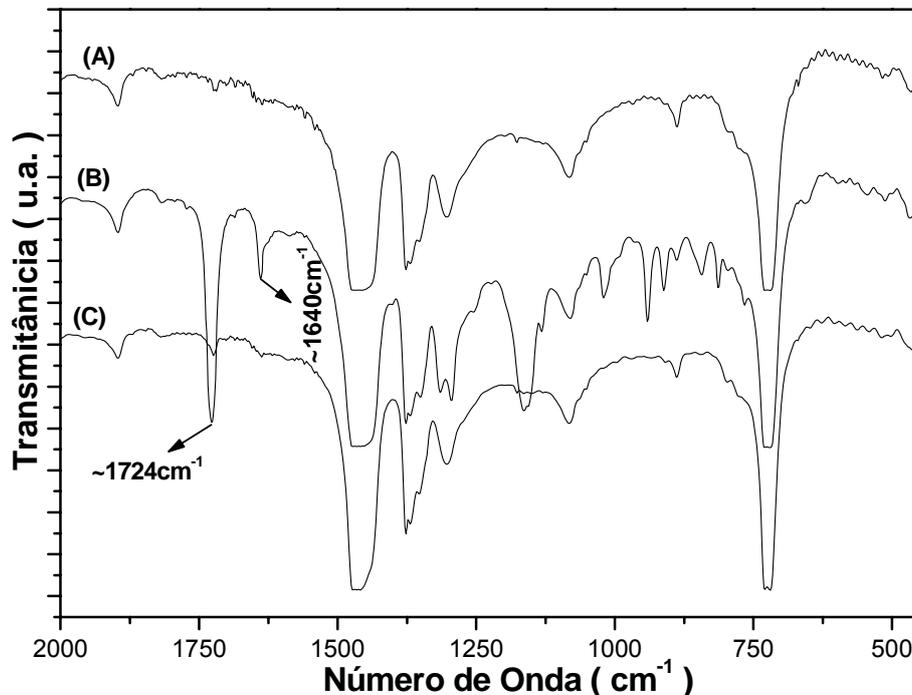


Figura 30: Espectros FTIR de (A) filme de PEBD virgem; (B) filme de PEBD submetido à incorporação de GMA nas condições de i) temperatura = 65^oC, ii) tempo = 5 horas e iii) pressão = 110bar e (C) = filme do item (B) pressurizado com 50bar de N₂ e submetido à aquecimento em forno à 115^oC por 4 horas.

Observando-se o espectro da Figura 30-(B), com relação às bandas em aproximadamente 1724 e 1640cm⁻¹, pode-se afirmar que o GMA está sendo incorporado à matriz polimérica. Entretanto quando submetido ao processo de tratamento térmico à 115^oC, o PEBD foi totalmente fundido e ao final foi necessária a remoção da massa polimérica por raspagem das paredes da cela de reação. Para as análises posteriores do PEBD enxertado com GMA, foi necessária a prensagem para a obtenção de filmes. O espectro ilustrado na Figura 30-(C) é referente ao PEBD após o processo de tratamento térmico/prensagem. As bandas características, referentes ao monômero GMA não são detectáveis. Isto se deve provavelmente à fusão do PEBD na etapa da reação de polimerização do monômero na matriz polimérica e conseqüente liberação do GMA antes da reação de enxertia.

No processo de tratamento térmico para os filmes de PEBD com GMA incorporado, as temperaturas de 70 e 80°C também foram utilizadas para avaliar o grau de enxertia. Os espectros FTIR obtidos após este processo são semelhantes aos da Figura 30-(C). As temperaturas de 70 e 80°C não foram suficientes para gerar radical livre a partir do BPO e conseqüentemente a não enxertia do GMA na matriz de PEBD.

Filmes de PTFE foram submetidos ao processo de incorporação de GMA juntamente com o iniciador peróxido de benzoíla em CO₂ supercrítico. Espectros FTIR dos filmes de PTFE após o processo de incorporação são apresentados na Figura 31.

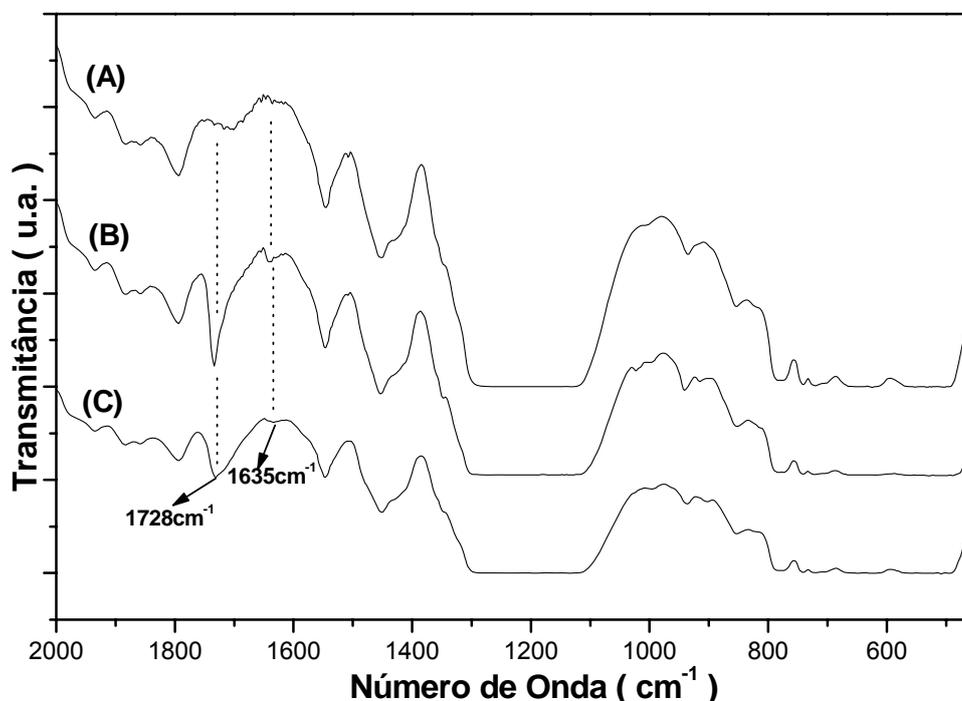


Figura 31: Espectros FTIR de: (A) Filme de PTFE virgem; (B) PTFE submetido à incorporação de GMA por CO₂ supercrítico nas condições de i) temperatura = 50°C, ii) pressão = 120bar e iii) tempo = 5 horas e (C) = item (B) submetido à aquecimento em forno à 115°C por 4 horas, pressurizado com 50bar de N₂.

Observa-se que a incorporação do GMA em filmes de PTFE ocorre através da análise da banda característico de estiramento do grupo C=O do monômero em aproximadamente 1728cm⁻¹ (Figura 31-(B)). Após o tratamento térmico em forno à 115°C por 4 horas em cela inicialmente pressurizada com 50bar de N₂, é possível verificar através da análise dos espectros de FTIR a continuidade do sinal a

1728cm^{-1} , bem como o desaparecimento da banda de estiramento C=C em 1635cm^{-1} , evidenciando a incorporação do GMA em PTFE.

Filmes de PET foram submetidos ao processo de incorporação de GMA em meio de CO_2 supercrítico. Posteriormente os filmes foram submetidos ao tratamento térmico à 115°C por 4 horas, em cela de fluido supercrítico pressurizado com 50bar de N_2 . Espectros de infravermelho com acessório de fotoacústica (FTIR-PAS), obtidos dos filmes após o processo de enxertia são apresentados na Figura 32.

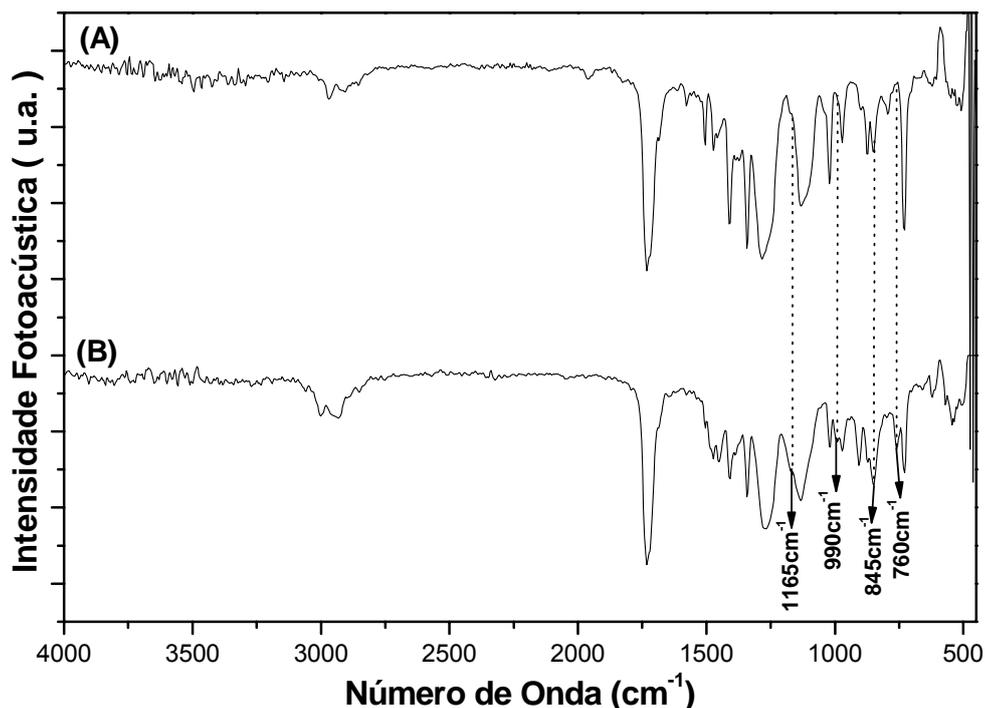


Figura 32: Espectros FTIR-PAS de (A) filme de PET virgem e (B) Filme de PET submetido ao processo de incorporação do GMA nas condições de i) temperatura = 70°C , pressão = 120bar e iii) tempo = 5 horas e posteriormente submetido a tratamento térmico a 115°C por 4 horas em cela pressurizada com 50bar de N_2 .

Os filmes de PET, nas condições de temperatura, pressão e tempo de enxertia estudadas, não apresentaram variações significativas nos espectros de infravermelho obtidos pela técnica de FTIR-PAS que evidenciassem a incorporação do monômero (Figura 32). Observa-se que o material após o processo de enxertia (Figura 32-(B)), não apresenta diferenciação acentuada das bandas características para a comprovação da incorporação do monômero. Observa-se variações com relação às intensidades relativas destes, como em 1165 , 990 , 845 e 760cm^{-1} . As variações dos números de onda referentes à 1165 e 845cm^{-1} , podem ser atribuídos

provavelmente à sobreposição das bandas do grupo éster (C-O-C) e epóxi do metacrilato de glicidila, respectivamente⁵⁵.

A incorporação de GMA em filmes de PSf foi realizada tendo-se o CO₂ supercrítico como meio reacional. Posterior a esta etapa, os filmes foram submetidos a tratamento térmico a 115^oC por 4 horas em cela pressurizada com 50bar de N₂. Os espectros de FTIR-PAS dos filmes de PSf e de PSf com GMA enxertado são apresentados na Figura 33.

Ao final do processo de incorporação de GMA, os filmes de PSf apresentaram-se parcialmente solubilizados pelo monômero, tendo um aspecto viscoso de difícil remoção da cela de reação. Este material foi submetido ao tratamento térmico e a Figura 33-(B) é o espectro FTIR-PAS do filme posterior à este tratamento.

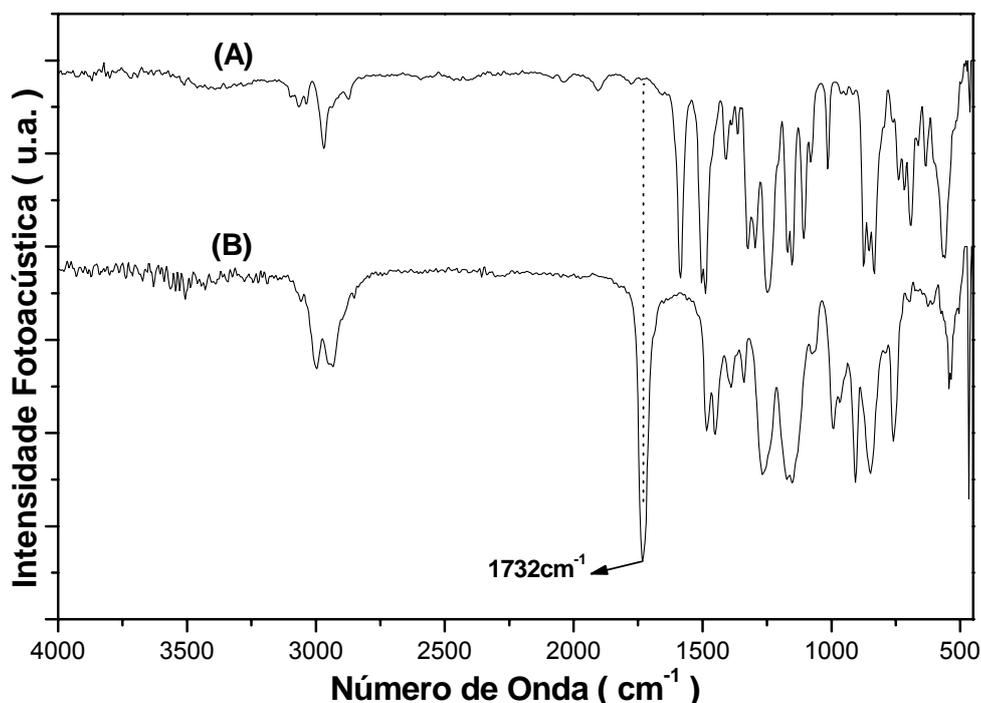


Figura 33: Espectros FTIR-PAS de (A) filme de PSf virgem e (B) filme de polisulfona submetido ao processo de incorporação do GMA nas condições de i) temperatura = 70^oC, ii) pressão = 120bar e iii) tempo = 5 horas e posteriormente submetido a tratamento térmico a 115^oC por 4 horas em cela pressurizada com 50bar de N₂.

Observa-se que o GMA é incorporado na matriz de PSf e, ao contrário do ocorrido para os filmes de PEBD, após o tratamento o monômero permanece retido no material, como visualizado principalmente pela banda em aproximadamente 1732cm⁻¹, característico da carbonila do metacrilato.

IV.4.1. Análise do perfil de profundidade do GMA enxertado nos filmes de PP

Os perfis de profundidade de enxertia de filmes de PP, para uma determinada condição experimental foram determinadas através da análise dos espectros de infravermelho dos filmes obtidos com acessório de reflexão atenuada total (ATR) baseando-se na equação 1¹⁴⁶:

$$dp = \frac{\lambda_1}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (1)$$

onde λ_1 é o comprimento de onda, θ é o ângulo da radiação infravermelha incidente, n_1 é o índice de refração do cristal (KRS5 = 2,37)¹⁴⁶ e n_2 é o índice de refração da amostra polimérica (PP = 1,49)¹⁴⁷.

Para avaliar a profundidade da enxertia, variou-se o ângulo de incidência da radiação. Os ângulos utilizados para efetuar as análises foram: 45, 50, 55 e 60°. As profundidades foram calculadas fazendo-se a relação da banda de estiramento da carbonila (C=O) em aproximadamente 1724cm⁻¹ com a banda em 1454cm⁻¹, relativo à deformação C-H que não sofre alteração de intensidade em função do processo de enxertia com GMA (Figura 34).

Na Figura 34 pode-se visualizar a representação gráfica do perfil de profundidade versus a razão das áreas entre as bandas de 1724 e 1454cm⁻¹ (A_{1724}/A_{1454}). Pode-se observar na Figura 34, que o metacrilato de glicidila enxertado no filme de PP, no intervalo analisado (com relação aos ângulos de incidência), apresenta distribuição com aumento na intensidade da carbonila, tendendo para o interior do polímero. Com base nestes resultados pode-se supor que (dentro do intervalo analisado) a concentração do monômero enxertado aumenta na medida em que se aumenta a profundidade de análise no polímero.

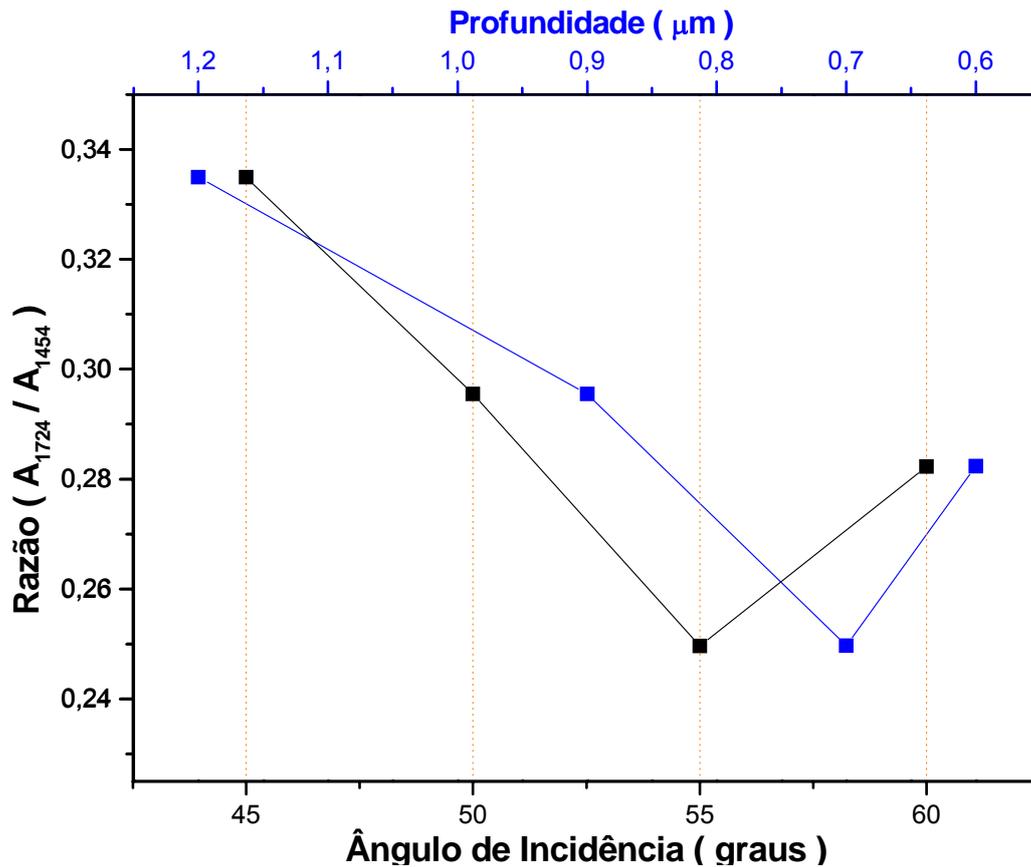


Figura 34: Gráfico do perfil de profundidade do metacrilato de glicidila enxertado na matriz de PP. Condições de incorporação: i) tempo = 5 horas, ii) temperatura = 50°C e iii) pressão = 110bar. Após a incorporação do GMA o material foi submetido a tratamento térmico por 4 horas à 115°C em cela pressurizada com 50bar de N₂.

IV.4.2. Utilização de planejamento fatorial no processo de enxertia de GMA em filmes de PP e PMP.

Com os resultados dos experimentos, os ensaios posteriores foram concentrados principalmente na enxertia do monômero metacrilato de glicidila em filmes de polipropileno e poli(4-metil-1-penteno) por processo com CO₂ supercrítico, tendo-se como base os níveis apresentados na Tabela 3 para a realização do planejamento fatorial. A fração molar do CO₂ foi mantida constante em $x = 0,8$.

Os filmes de PP com GMA incorporado (nas diferentes condições de tempo, temperatura e pressão do planejamento fatorial 2³), foram submetidos ao processo

de enxertia (tratamento térmico) como descrito anteriormente. Os espectros FTIR destes filmes, após o mencionado processo, são apresentados na Figura 35.

Como observado na Figura 35, a banda da carbonila (C=O) do monômero em aproximadamente 1724cm^{-1} após o processo de enxertia, apresenta visualmente variações na intensidade relativa, em função das condições do processo, mas continua em evidência em todos os filmes de PP.

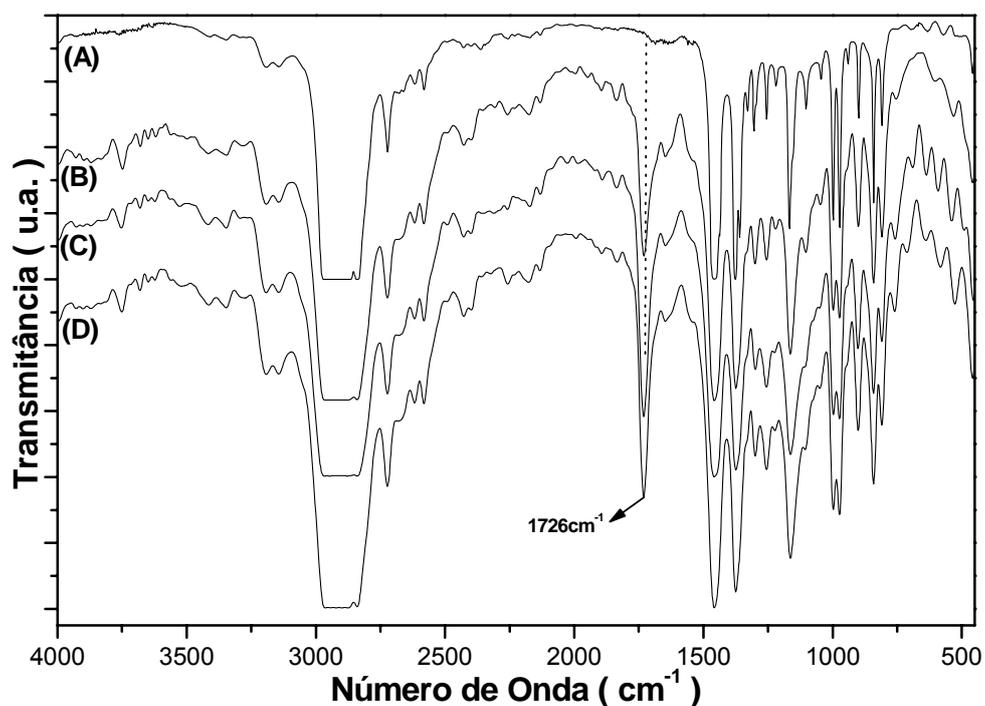


Figura 35: Espectros FTIR do filme de PP virgem (A), filme de PP após o processo de enxertia com GMA – experimento 4 (B), filme PP após enxertia – experimento 7 (C) e filme de PP após enxertia – experimento 8 (D).

Filmes de PMP com GMA incorporado nas diferentes condições de temperatura, pressão e tempo (planejamento fatorial 2^3) foram submetidos ao tratamento térmico, em condições semelhantes às dos filmes de PP. Os espectros FTIR destes filmes de PMP após a enxertia são apresentados na Figura 36.

Comparando-se os espectros da Figura 35 (filmes de PP após o processo de enxertia) e Figura 36 (filmes de PMP após o processo de enxertia), observa-se que a banda em aproximadamente 1724cm^{-1} , referente ao grupamento carbonila (C=O) proveniente do monômero GMA, continua presente em ambos os polímeros preparados nas diferentes condições de enxertia.

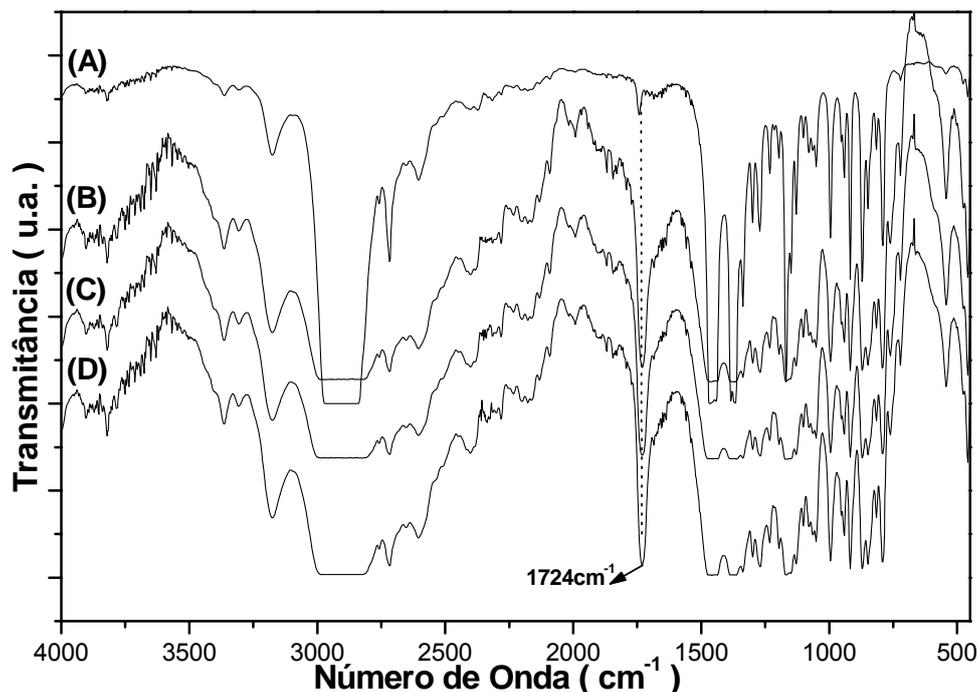


Figura 36: Espectros FTIR do filme de PMP virgem (A), filme de PMP após o processo de enxertia com GMA – experimento 4 (B), filme de PMP após enxertia – experimento 7 (C) e filme de PMP após enxertia – experimento 8 (D).

Este fato indica que o metacrilato de glicidila está retido em ambos os filmes poliméricos. Uma segunda evidência é observada na diminuição acentuada da banda de aproximadamente 1640cm^{-1} , relacionado ao grupamento C=C. Este grupamento em processos envolvendo radicais livres, tem uma das ligações rompidas para a formação de novas ligações⁵³ e algumas destas, podem resultar em ligações nos polímeros (enxertia).

Com base nos resultados de FTIR, relacionados ao monitoramento da banda da carbonila do GMA, como função do grau de enxertia nos filmes de PP e PMP, construiu-se uma tabela com o cálculo das áreas dos referidas bandas para cada filme do experimento do planejamento fatorial 2^3 (Tabela 8).

Tabela 8: Intensidade relativa da banda a 1724cm^{-1} (C=O) (razão $1724\text{ cm}^{-1}/2721\text{cm}^{-1}$) para os filmes de PP e PMP enxertados com GMA nas condições do fatorial 2^3 .

Nº	Pressão	Temperatura	Tempo	PP	PMP
				Razão $1724\text{ cm}^{-1}/2721\text{cm}^{-1}$ *	Razão $1724\text{ cm}^{-1}/2721\text{cm}^{-1}$ *
1	-	-	-	0,74	0,23
2	+	-	-	0,83	0,42
3	-	+	-	2,00	1,45
4	+	+	-	2,10	1,50
5	-	-	+	0,33	0,18
6	+	-	+	0,33	0,18
7	-	+	+	4,61	2,20
8	+	+	+	3,56	2,30

* Medidas em duplicata.

Os maiores valores de intensidade (razão $1724\text{cm}^{-1}/2721\text{cm}^{-1}$) são obtidos para os experimentos com temperatura maior (70°C). O maior valor encontrado, foi para o experimento envolvendo maior tempo (7 horas) e temperatura (70°C) (experimento 7). Para a enxertia de GMA nos filmes de PMP, o processo de incorporação foi similar ao processo de enxertia dos filmes de PP. Observa-se pela Tabela 8 que, os maiores valores de intensidade relativa para os filmes de PMP são obtidos nos níveis (+) de temperatura (70°C) e o maior valor foi obtido nas condições máximas de tempo (7 horas), temperatura (70°C) e pressão (130bar).

A equação 2 expressa a influência das variáveis tempo e temperatura para os experimentos de enxertia do GMA em filmes de PP.

$$y = 1,81 + 1,25 * B + 0,39 * C + 0,62 * BC \quad (2)$$

onde B= Temperatura e C= Tempo.

A equação 2 é a representação da influência de cada variável envolvida nos experimentos de enxertia de GMA nos filmes de PP. Considerando-se o erro padrão da média (0,23), observa-se que os efeitos principais de temperatura (B) e tempo (C) e o efeito de interação tempo/temperatura (B/C) são os que se apresentam

significativos no processo. O efeito principal da pressão não foi considerado por apresentar-se dentro do erro.

Cálculos da influência das variáveis no processo de enxertia de GMA nos filmes de PMP e o resultado obtido é representado pela equação 3:

$$y = 1,06 + 0,81 * B + 0,16 * C + 0,23 * BC \quad (3)$$

onde B= temperatura e C= tempo.

Observa-se pela equação 3 que apenas os efeitos principais temperatura (B), tempo (C) e o efeito de interação tempo/temperatura (BC) são considerados, por apresentarem-se acima do erro (0,049). Neste planejamento o efeito principal da pressão não foi considerado por apresentar-se próximo ao erro.

Nas análises do planejamento fatorial para os experimentos de enxertia de GMA em PP e PMP, os resultados obtidos indicam que o tempo e a temperatura são as variáveis significativas no processo. No intervalo estudado a variação na pressão não alterou significativamente o valor das respostas.

Para observar em quais níveis da associação tempo x temperatura x pressão são obtidas as melhores respostas (maior grau de enxertia de GMA nos filmes de PP e PMP), gráficos cúbicos envolvendo a interação das três variáveis foram construídos. A Figura 37 é a representação desta interação para os experimentos com os filmes de PP.

Observa-se na Figura 37 que com o aumento da pressão, analisando-se individualmente os níveis (-) e (+) de tempo, para cada nível de temperatura não há alteração no valor das respostas. Este fato ilustra que dentro das condições estudadas, a pressão não influi no grau de enxertia dos filmes de PP, como verificado na equação 2. Quando a temperatura é aumentada no nível (-) de tempo, observa-se um considerável aumento no valor da resposta (0,78 para 2,05).

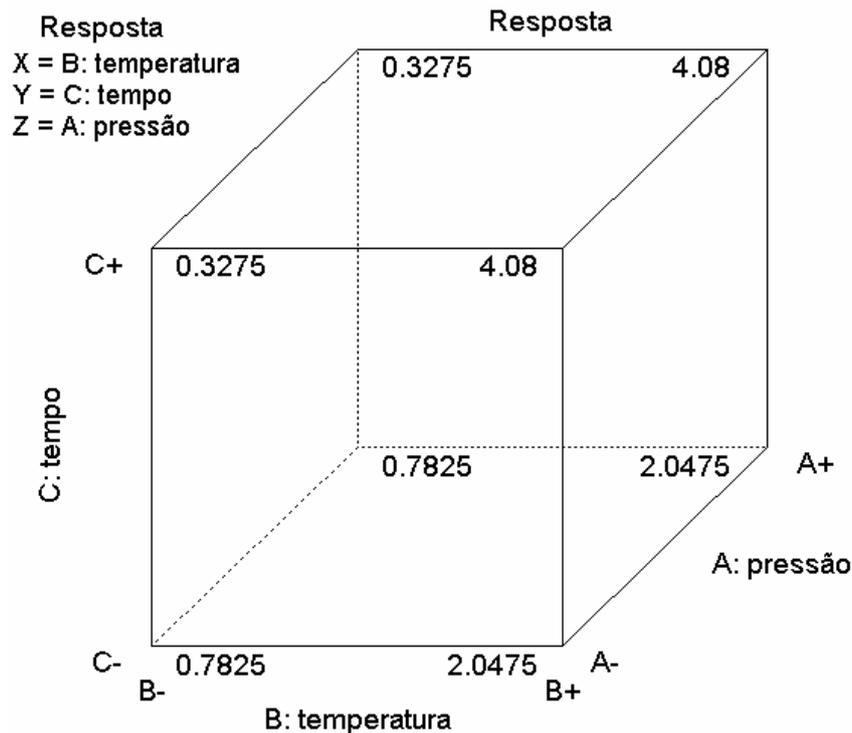


Figura 37: Gráfico cúbico da interação das três variáveis: tempo (A) x temperatura (B) x pressão (C) envolvidas no processo de enxertia de GMA em filmes de PP.

Um aumento ainda maior é observado no nível (+) de tempo (0,33 para 4,1). Estes resultados são condizentes com a equação 2 apresentada, sendo possível supor que as variáveis tempo e temperatura de incorporação do monômero, controlam o grau de enxertia para os filmes de PP.

O gráfico cúbico das interações tempo x temperatura x pressão do planejamento fatorial para enxertia de GMA em filmes de PMP é apresentado na Figura 38.

Observa-se pela Figura 38 que com o aumento da pressão, não há variações nos valores das respostas, quando os experimentos são realizados tanto nos níveis (-) quanto nos níveis (+) de tempo e temperatura. As variáveis que afetam os valores das respostas, observados pelo gráfico cúbico (Figura 38) são o tempo e temperatura, os quais são condizentes com a equação 3. Quando a temperatura é aumentada, tanto para os experimentos realizados no nível (-) quanto (+) de tempo, observa-se um aumento nos valores das respostas. O maior valor de resposta obtido foi quando os experimentos foram realizados nos níveis (+) de tempo e temperatura.

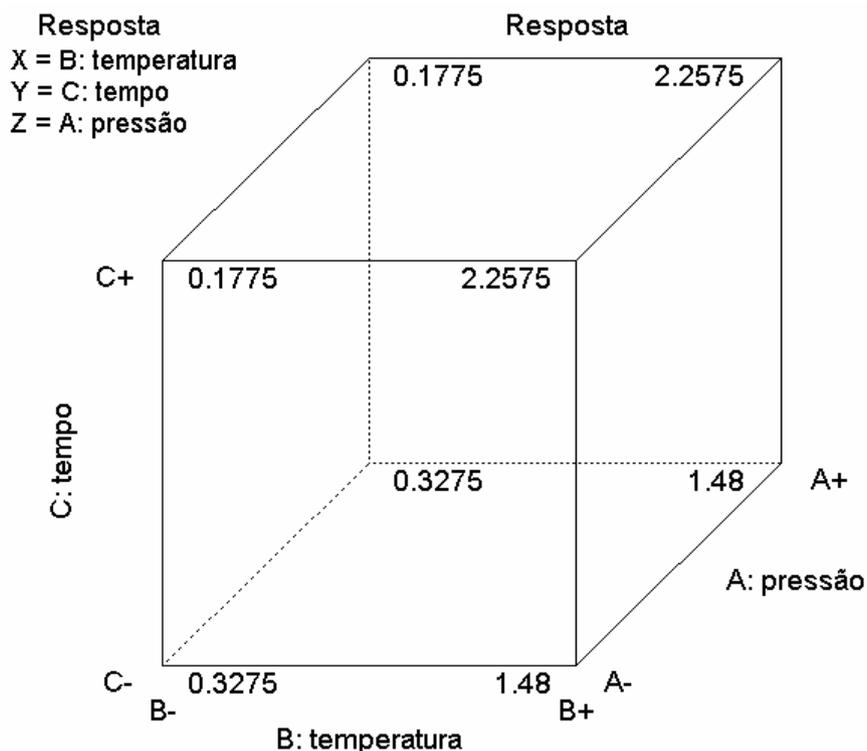


Figura 38: Gráfico cúbico da interação das três variáveis: tempo (A) x temperatura (B) x pressão (C) envolvidas no processo de enxertia de GMA em filmes de PMP.

Quando os experimentos são realizados no nível inferior de temperatura (40°C), observa-se que a variável tempo contribui negativamente para o valor das respostas de enxertia para os filmes de PMP. Estas análises, juntamente com a equação 3, indicam que são os fatores que influenciam no processo. Nos ensaios realizados em temperaturas e tempos superiores (7 horas e 70°C) de incorporação do monômero GMA, obtém-se filmes poliméricos de PMP com maior grau de enxertia.

A análise do fatorial para o processo de enxertia de GMA para ambos os polímeros (PP e PMP), indicaram que melhores resultados são obtidos (nas condições estudadas) quando se trabalha nos níveis (+) de tempo e temperatura.

Com os indicativos das respostas do planejamento fatorial de que, aumentando-se as condições de tempo e temperatura há um maior grau de enxertia, novos experimentos foram realizados utilizando as condições (+) de temperatura (70°C) e pressão (130bar), com um tempo de 10 horas de incorporação (condição de tempo acima do limite para homopolimerização do GMA¹⁴⁸). Estas condições foram favoráveis para uma maior incorporação de GMA e após a segunda etapa (enxertia), os filmes de PP (Figura 39) e PMP (Figura 40) obtidos apresentaram uma

quantidade de material enxertado, segundo a intensidade relativa da banda da carbonila (C=O em $\sim 1724\text{cm}^{-1}$) nos espectros de FTIR, superior aos demais filmes, referentes aos do planejamento fatorial.

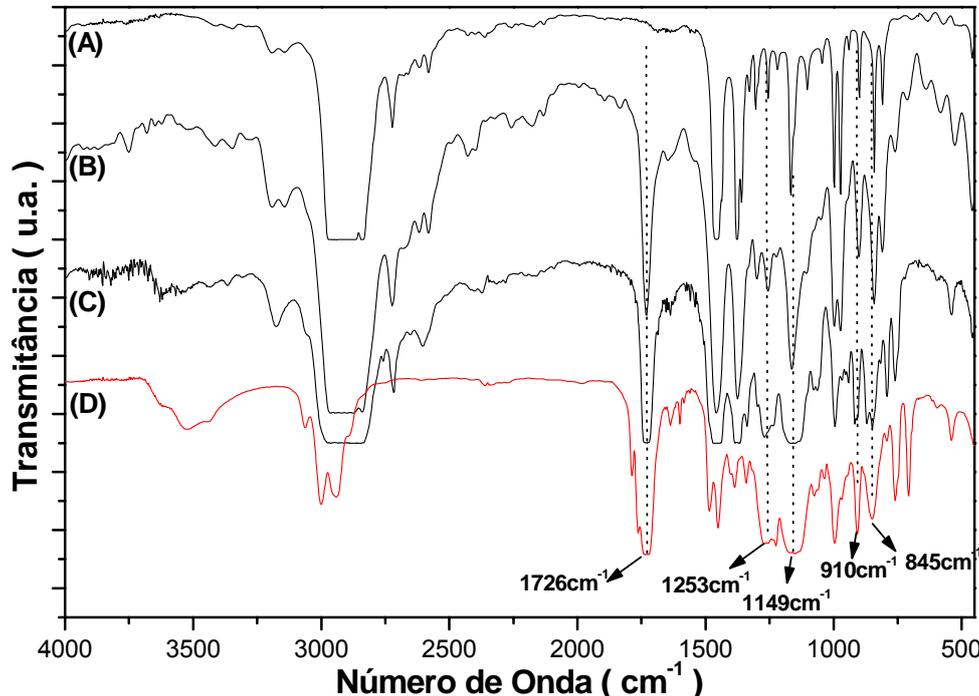


Figura 39: Espectros FTIR de filme de PP virgem (A), filme de PP-g-GMA – experimento 8 (B), filme de PP-g-GMA com 10 horas de incorporação na temperatura de 70°C e pressão de 130bar (C) e filme de poli(metacrilato de glicidila) (D).

O espectro da Figura 39-(C), referente ao filme de PP submetido ao maior tempo de incorporação de GMA (10 horas), apresentou intensidade relativa da banda da carbonila após a enxertia de 15,4, um valor de aproximadamente três vezes superior aos das melhores condições de enxertia realizados para o planejamento fatorial (comparação com a Figura 39-(B)). Observa-se que as bandas de algumas regiões da Figura 39-(C), em comparação com o espectro da Figura 39-(B) são intensificadas, apresentando as características do filme de poli(metacrilato de glicidila) (Figura 39-(D)). Algumas das seguintes bandas foram caracterizadas como: vibração do anel epóxi em $1253, 910$ e 845cm^{-1} ⁶⁰ e estiramento C-O-C em 1147cm^{-1} ¹⁴⁸.

Experimentos de 10 horas de incorporação de GMA com as mesmas condições de pressão (130bar) e temperatura (70°C) utilizadas para os filmes de PP também foram realizados para os filmes de PMP. Os materiais obtidos, após o

processo de incorporação e posterior processo de enxertia foram analisados por FTIR (Figura 40).

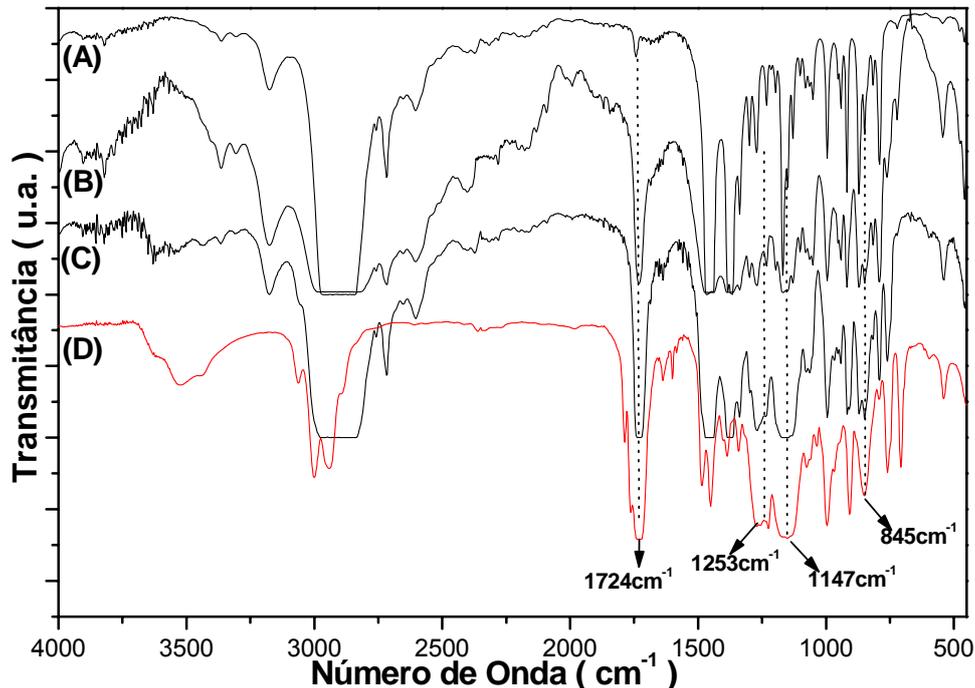


Figura 40: Espectros FTIR de filme de PMP virgem (A), filme de PMP-g-GMA - experimento 8 (B), filme de PMP-g-GMA com 10 horas de incorporação na temperatura de 70^oC e pressão de 130bar (C) e filme de poli(metacrilato de glicidila) (D).

O espectro FTIR do filme de PMP submetido à enxertia com GMA da Figura 40-(C), apresenta bandas não observadas antes do processo de enxertia, e estes são semelhantes aos do espectro do filme de PP submetido a enxertia com GMA da Figura 39-(C) obtido nas mesmas condições. Ambos os espectros apresentam bandas em comum com o espectro do filme de poli(metacrilato de glicidila) apresentado nos espectros da Figura 39-(D) e Figura 40-(D). Alguns destes bandas que não apresentam-se totalmente sobrepostos pelos do polímero (PMP) são os de C=O em 1724cm⁻¹; vibração do anel epóxi em 1253 e 845cm⁻¹⁶⁰ e vibração C-O-C em 1147cm⁻¹¹⁴⁸. A partir destas evidências, é possível supor que a enxertia do monômero GMA nos filmes de PP e PMP é mais intensa nos níveis superiores de pressão e temperatura, utilizando-se o tempo de 10 horas de incorporação.

Os filmes poliméricos preparados no nível (-) de temperatura, independentes das variáveis pressão e tempo, pela técnica de FTIR não apresentaram sinais comparativamente apreciáveis do monômero enxertado.

O grau de enxertia do GMA nos filmes de PP e PMP para os filmes preparados no nível (+) da temperatura e também para os filmes com 10 horas de incorporação (nos níveis (+) de pressão e temperatura), foi calculado (Tabela 9) baseando-se na variação de massa dos polímeros⁵⁴, segundo a equação 4:

$$\text{Grau de enxertia} = \frac{(A-B)}{B} \times 100 \quad (4)$$

onde A é a massa do polímero enxertado e B é a massa do polímero virgem.

Os cálculos do grau de enxertia para os polímeros preparados no nível (-) de temperatura não foram realizados, uma vez que não foi possível observar a variação de massa nestes materiais por esta técnica.

Tabela 9: Grau de enxertia dos filmes de PP e PMP preparados nas condições (+) de temperatura.

Filmes	Grau de Enxertia (%)		Média
PP ex.4	0,8	0,9	0,85±0,07
PP ex. 7	1,6	1,8	1,70±0,14
PP ex. 8	1,8	1,9	1,85±0,07
PP ex.8/10h	11,2	16,4	13,8±3,7
PMP ex. 4	0,3	0,5	0,40±0,14
PMP ex. 7	0,3	0,7	0,50±0,28
PMP ex.8	0,7	0,8	0,75±0,07
PMP ex.8/10h	13,8	14,7	14,25±0,6

O grau de enxertia nos filmes de PP e PMP apresentados na Tabela 9 representa a quantidade de massa incorporada após os filmes enxertados serem submetidos à extração Soxhlet, como descrito anteriormente. Observa-se que os filmes de polipropileno apresentam variação no grau de enxertia entre os experimentos 7 e 8, (experimentos com variação da pressão de incorporação do GMA) de aproximadamente 8%. Quando estes experimentos são comparados aos com menor tempo de incorporação, observa-se que esta variação aumenta para

aproximadamente 50%. A variação no grau de enxertia entre os filmes de PMP dos experimentos 7 e 8 foi de aproximadamente 30%. Com relação ao PMP do experimento 4, referente ao menor tempo de incorporação, esta variação também aumenta para cerca de 50%. Com um tempo de 10 horas, o grau de enxertia é aproximadamente 7 vezes superior para os filmes de PP e 19 vezes para os filmes de PMP, quando comparados aos filmes que apresentaram as melhores respostas dos experimentos do planejamento (filmes de PP e PMP do planejamento Fat. 8). Os filmes de PP e PMP submetidos à incorporação do GMA no tempo de 10 horas apresentaram este grau de enxertia devido à provavelmente estar ocorrendo um início de polimerização do monômero incorporado. Estes resultados apresentam-se em concordância com a análise do planejamento fatorial, em relação à variação do tempo (no nível superior da temperatura) para o processo de incorporação do monômero. Observa-se que as variações mais acentuadas ocorrem quando o tempo de incorporação é aumentado.

Análises por calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas para os filmes de polipropileno e poli(4-metil-1-penteno) enxertados com GMA com o intuito de se verificar possíveis modificações nas transições físicas dos materiais em função do grau de enxertia (Figura 41).

Observa-se pela Figura 41 que os filmes de polipropileno, não apresentam variações acentuadas no pico de fusão, em função dos tratamentos empregados. Um controle dos experimentos foi realizado, envolvendo filmes de PP nas condições de enxertia (primeira e segunda etapas), sem os reagentes (monômero e iniciador). A curva de DSC deste material é referente à Figura 41-(B). Este material apresentou a semi-largura do pico de fusão de aproximadamente 15 que é 21% maior, em comparação com pico da figura 23-(A) do filme de PP virgem (12,4). Com o processo de enxertia da condição do experimento 8 (Figura 41-(C)), houve comparativamente uma diminuição (11,5) de aproximadamente 7,3% em relação ao filme de PP virgem.

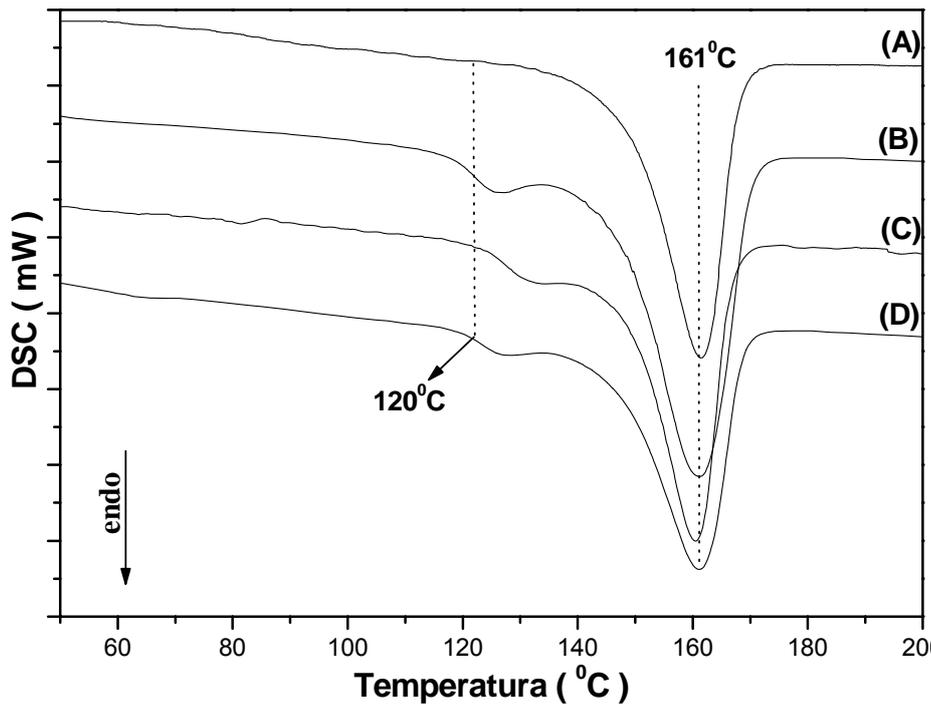


Figura 41: Curvas de DSC de (A) filme de PP virgem, (B) filme de PP submetido às condições de enxertia referente ao experimento 8 com 10 horas em CO₂ supercrítico sem monômero, (C) PP-g-GMA do experimento 8 e (D) PP-g-GMA preparado na condição (B) com monômero.

Com um maior grau de enxertia (Figura 41-(D)), ocorre um aumento na semi-largura do pico de fusão (14,1), comparado ao filme virgem, que é de aproximadamente 13,7%.

Com uma grande quantidade de monômero enxertado (condição da Figura 41-(D)), há o alargamento do pico de fusão devido à diminuição na fração cristalina do polímero⁷⁶. Comparando-se a curva do filme de PP virgem com as dos filmes enxertados, foi observado um desvio na linha base das curvas, com início em aproximadamente 120°C. Este desvio ocorre provavelmente porque o polímero submetido às condições de enxertia desenvolve arranjo cristalino em uma fração do PP¹⁴⁹, o que foi também observado por raios-X, discutidos posteriormente.

Curvas de DSC foram obtidas para os filmes de PMP após o processo de enxertia, com a finalidade de se verificar eventuais alterações nas transições físicas (Figura 42).

Na Figura 42-(C), referente ao filme de PMP-g-GMA obtido nas condições (temperatura e pressão) do experimento 8 com 10 horas de incorporação, são

observadas variações na semi-largura do pico de fusão. Para este material, observa-se uma semi-largura de aproximadamente 10,9, correspondendo à um valor de 40% maior com relação ao material virgem (Figura 42-(A) = 7,8). Este resultado está provavelmente relacionado com as condições de aquecimento pois, o polímero referente ao item (B) da Figura 42 que foi submetido às mesmas condições do processo de enxertia porém, sem o monômero, apresentou variação similar (10,9).

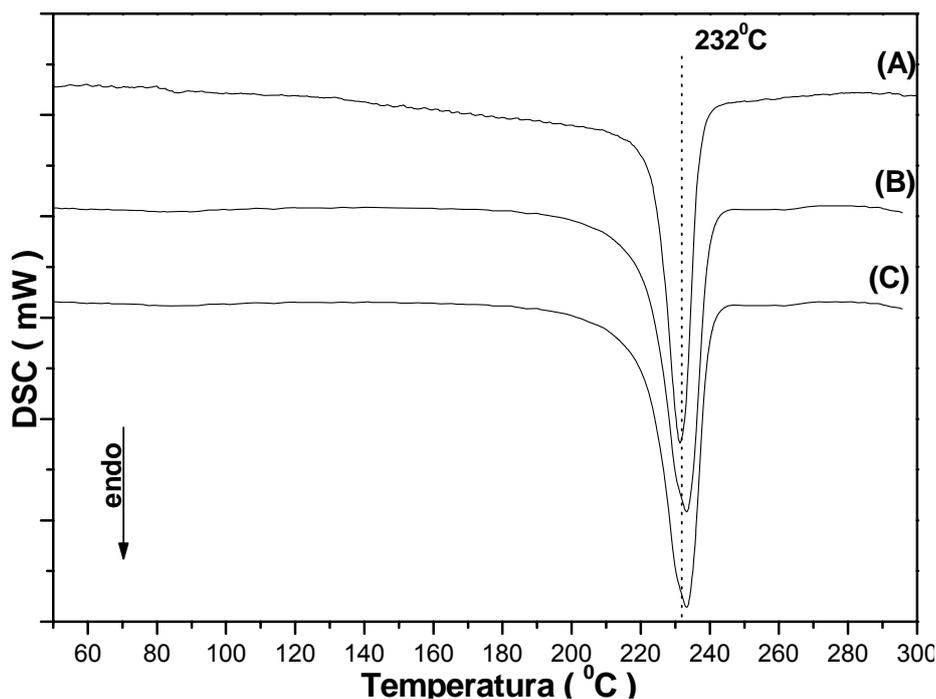


Figura 42: Curvas de DSC de (A) filme de PMP virgem, (B) filme de PMP submetido às condições de enxertia referente ao experimento 8 com 10 horas em CO₂ supercrítico sem monômero e (C) PMP-g-GMA preparado nas condições do filme (B) com monômero.

Análises termogravimétricas das amostras de polipropileno enxertado com GMA foram realizadas para observar as possíveis alterações nas propriedades térmicas (Figura 43).

Analisando-se a curva (B) da Figura 43, referente ao filme de PP enxertado nas condições do experimento 8, este apresentou início de perda de massa ocorrendo antes do filme de PP virgem (em aproximadamente 200^oC). Este evento está relacionado provavelmente com a perda de massa do poli(metacrilato de glicidila) enxertado na superfície do material.

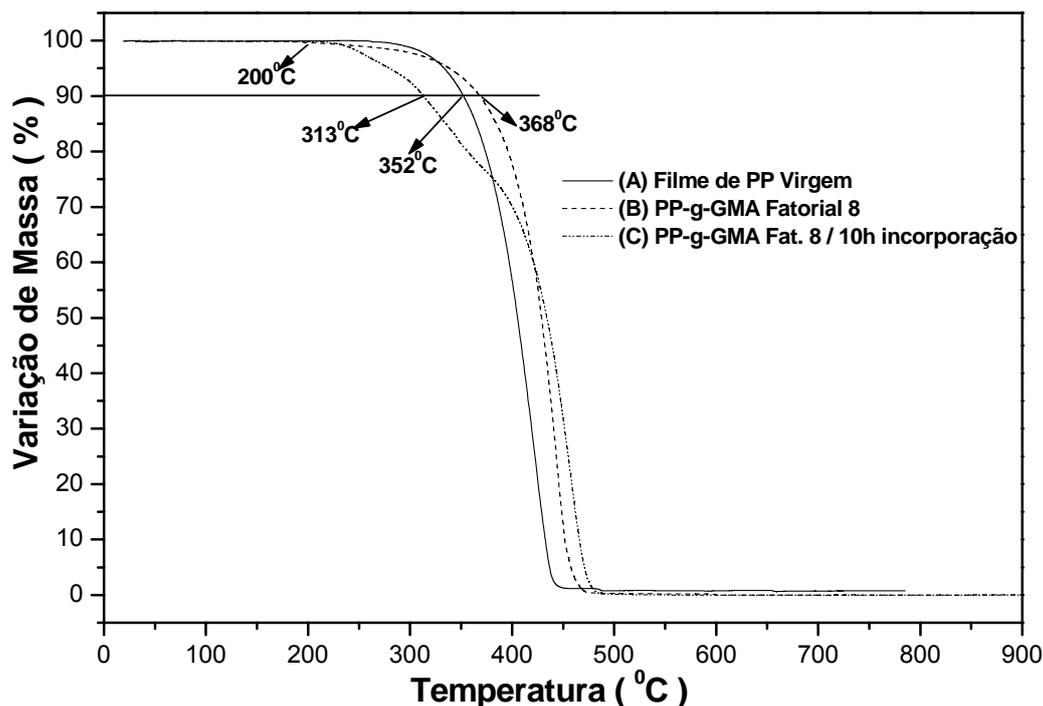


Figura 43: Curvas de TG do filme de PP virgem (A), filme de PP-g-GMA preparado na condição do experimento 8 (B) e filme de PP-g-GMA preparado nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação (C). Experimentos realizados em taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2 .

Esta suposição é baseada na curva de TG referente ao Poli(metacrilato de glicidila), que apresenta início de perda de massa em aproximadamente 200°C ¹⁵⁰, como apresentado na Figura 44.

Em contraste, observa-se que a nível de 10% de perda de massa, o polímero enxertado da Figura 43-(B) apresentou temperatura de 368°C . Esta temperatura é 16°C superior ao filme de PP virgem (352°C). Tendo-se a quantidade de monômero enxertado comparativamente superior ao material obtido nas condições do experimento 8, o filme de PP submetido a 10 horas de incorporação de GMA (Figura 43-(C)) apresentou curva de TG semelhante à do poli(metacrilato de glicidila)¹⁵⁰.

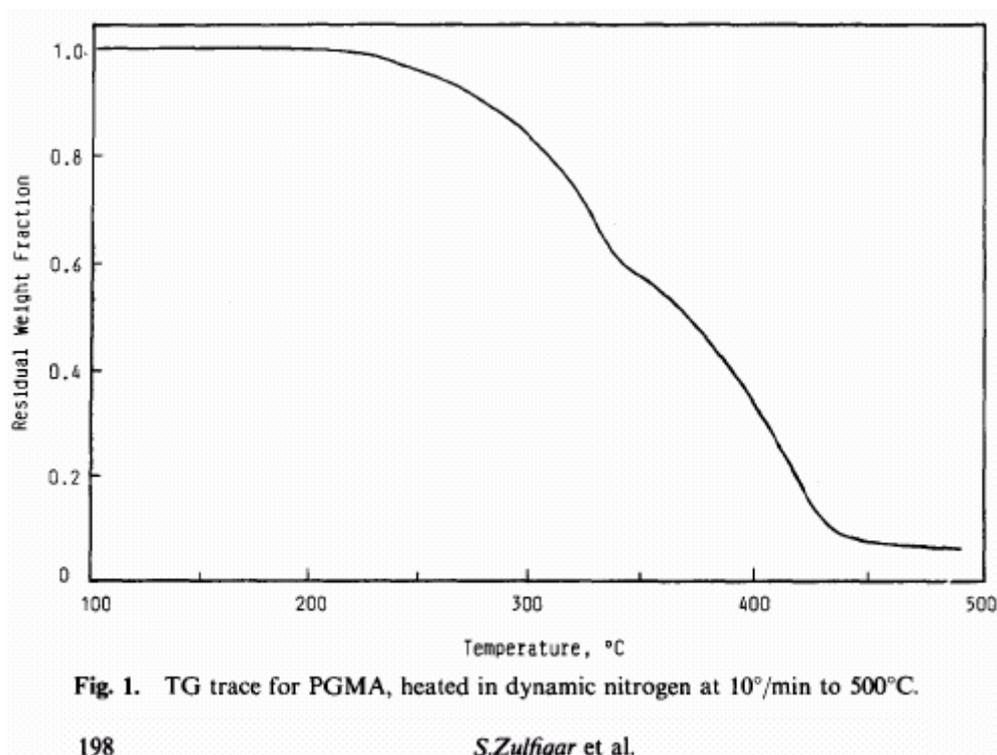


Figura 44: Curva de TG do poli(metacrilato de glicidila) apresentado por Zulfiqar e colaboradores¹⁵⁰.

A temperatura de perda de massa à nível de 10% para este material, foi obtida como sendo em aproximadamente 313^oC. Por estes resultados é possível supor que a enxertia de GMA em filmes de PP, nas condições do planejamento fatorial, auxilia na estabilidade térmica do polímero. Acima destas condições de enxertia (Figura 43-(C)), o filme de PP tem a sua estabilidade térmica influenciada pelo monômero enxertado.

Curvas de TG foram obtidas para avaliar a estabilidade térmica dos filmes de PMP após o processo de enxertia com GMA (Figura 45).

A curva de TG representada pela Figura 45-(B), referente ao filme de PMP enxertado com GMA nas condições do experimento 8, apresentou temperatura a nível de 10% de perda de massa de aproximadamente 374^oC, superior ao filme de PMP virgem de 366^oC (8^oC acima) (Figura 45-(A)). A curva de TG do filme de PMP submetido à incorporação de GMA com tempo de 10 horas (Figura 45-(C)), apresentou início de perda de massa em aproximadamente 225^oC. A nível de 10% de perda de massa, observou-se para esta curva uma diminuição na estabilidade térmica quando comparada à do filme de PMP virgem, sendo de aproximadamente 32^oC (334^oC).

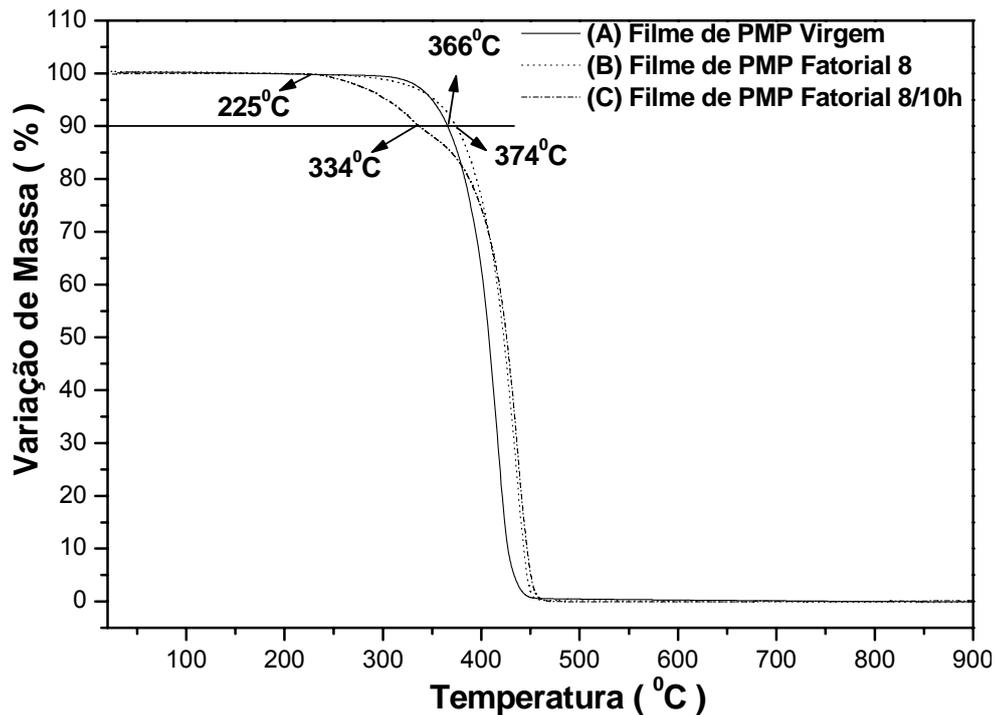


Figura 45: Curvas de TG do filme de PMP virgem (A), filme de PMP-g-GMA preparado na condição do experimento 8 (B) e filme de PMP-g-GMA preparado nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação (C). Experimentos realizados em taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2 .

Quando esta curva é comparada à curva de TG da Figura 43-(C), referente ao filme de PP enxertado com GMA em condições semelhantes, observa-se que ambas as curvas apresentam características similares de perda de massa. À este fato pode-se supor que, da mesma forma como o PP, o PMP obtido nestas condições apresenta variação de massa com características do monômero enxertado¹⁵⁰.

Na Figura 46 são apresentados os difratogramas de raios-X dos filmes de PP e PP após o processo de enxertia com GMA.

Comparando-se os difratogramas da Figura 46-(A) com (C), observa-se que a cristalinidade do polipropileno foi afetada pela enxertia do GMA. No difratograma (B) da Figura 46, referente ao filme de PP sem os reagentes (monômero e iniciador) que foi submetido aos processos de enxertia (primeira e segunda etapas), são observados picos de difração mais definidos, significando maior cristalinidade, comparado ao material virgem.

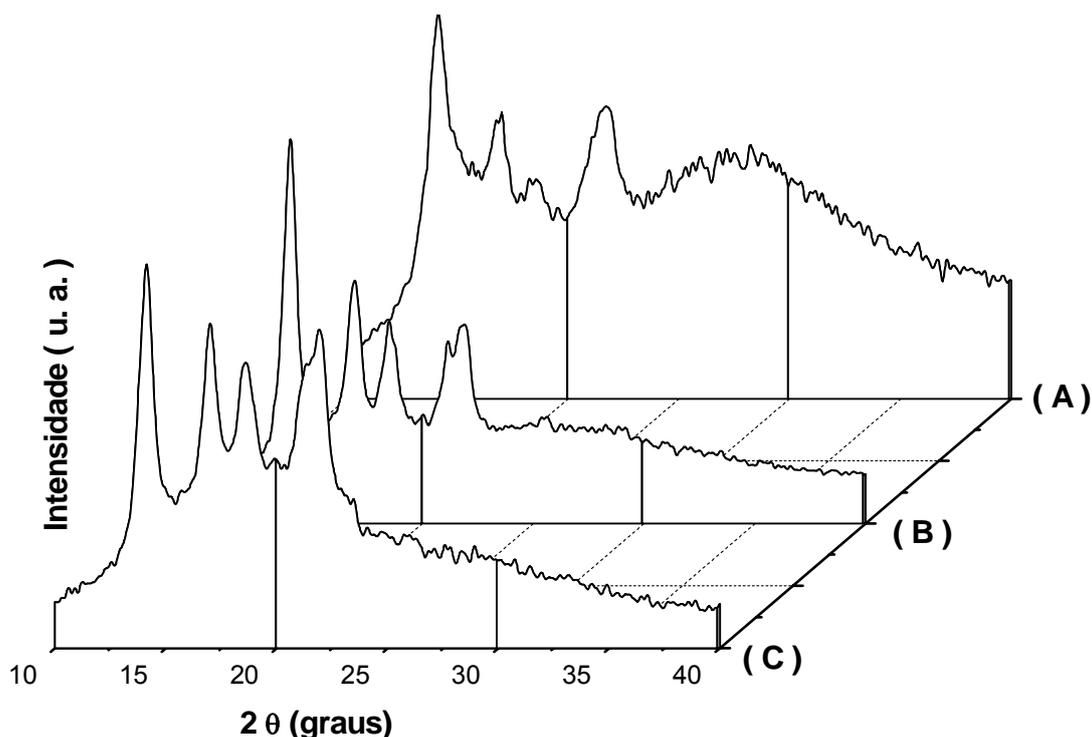


Figura 46: Difratogramas de (A) filme de PP virgem; (B) filme de PP para controle, submetido às condições do processo de incorporação com temperatura e pressão do experimento 8, tempo de 10 horas e enxertia sem os reagentes e (C) filme de PP-g-GMA preparado na condição (B) com os reagentes.

Na Tabela 10 são apresentados os cálculos de intensidade relativa de dois picos de difração em $2\theta = 14$ e 21 . Estes cálculos foram efetuados para observar variações nos cristais da forma β do PP, em função da enxertia⁷⁶.

Comparando-se o cálculo das áreas dos principais picos de difração do polipropileno virgem apresentados na Tabela 10, observa-se que o polímero após os tratamentos térmicos referentes aos processos da enxertia (PP controle), apresenta diminuição de aproximadamente 50% em suas áreas. Esta diminuição é referente à forma cristalina β que, com seu decréscimo indica a formação de uma fase mais uniforme de cristais (forma α)⁷⁶. Com a enxertia do polipropileno (PP-g-GMA), observa-se um aumento na intensidade dos picos referidos ou seja, há um aumento no grau de uniformidade dos cristais dos filmes de PP enxertados, em relação ao filme de PP virgem.

Tabela 10: Áreas dos picos de difração $2\theta = 14$ e 21 dos filmes de PP virgem; PP sem GMA, submetido às condições de enxertia (primeira e segunda etapas) e PP-g-GMA.

Filmes	$2\theta =$	
	14	21
PP virgem	1,8	0,4
PP controle	0,9	0,2
PP-g-GMA	1,0	0,3

Os dados da Tabela 10 estão em concordância com os cálculos de semi-largura à meia altura dos picos de fusão obtidos pela técnica de DSC, e com a literatura¹⁵¹. Entretanto, com o aumento no nível de enxertia o grau de cristalinidade diminui¹⁵¹, como observado para o filme de PP-g-GMA obtido pela condição do experimento 8 com 10 horas de incorporação.

Difratogramas de raios-X dos filmes de PMP foram realizados para observar possíveis variações na cristalinidade dos materiais enxertados (Figura 47).

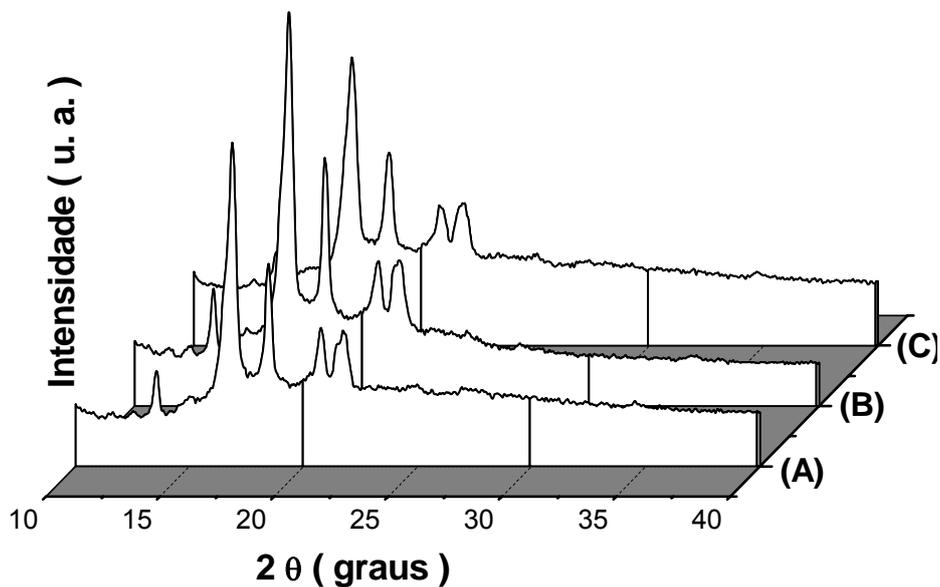
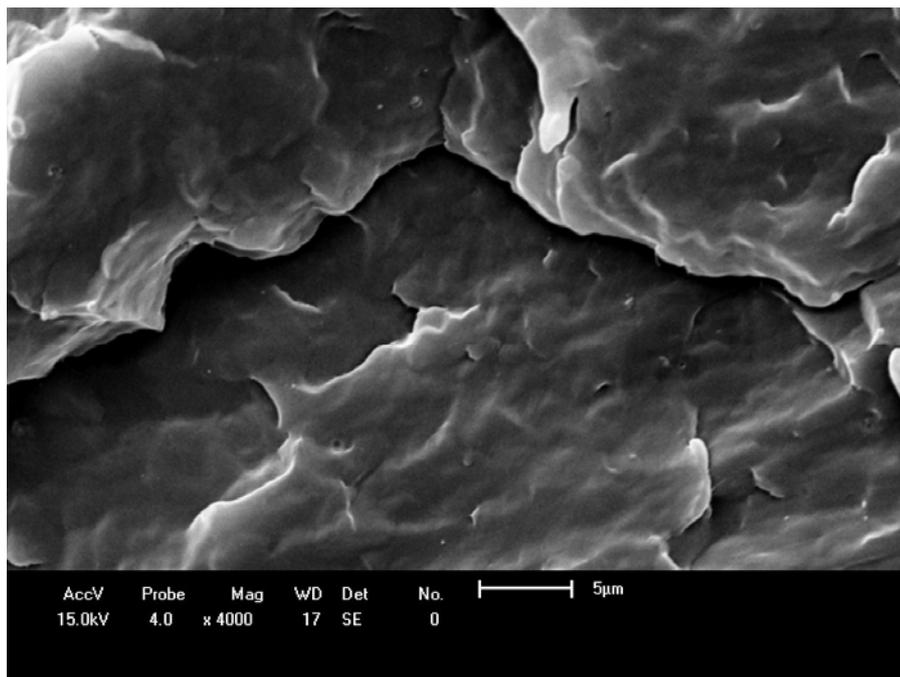


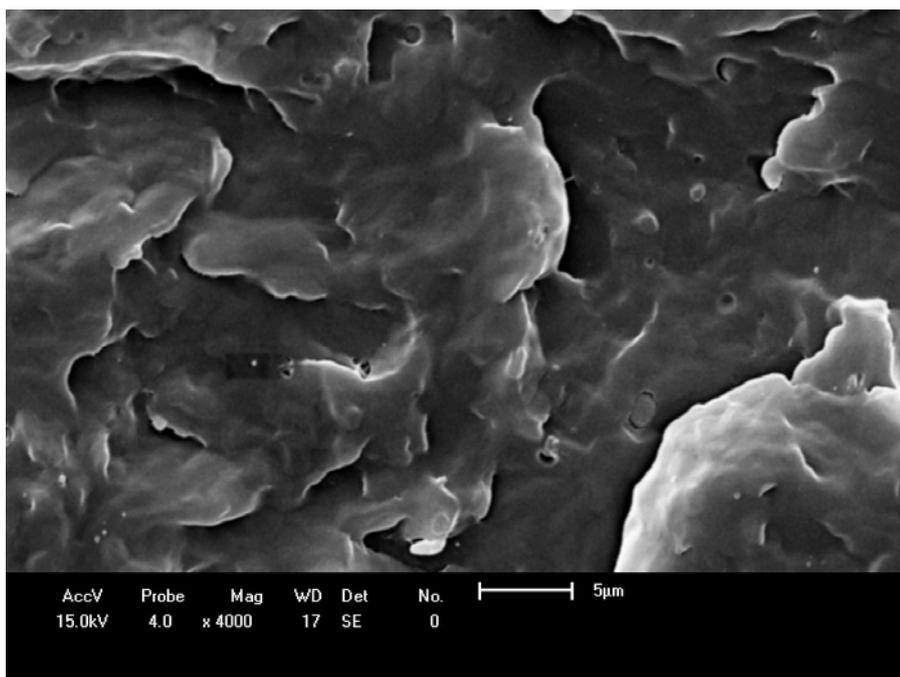
Figura 47: Difratogramas de (A) filme de PMP virgem; (B) filme de PMP para controle, submetido às condições do processo de incorporação com temperatura e pressão do experimento 8, tempo de 10 horas e enxertia sem os reagentes e (C) Filme de PMP-g-GMA preparado na condição (B) com os reagentes.

Analisando-se os difratogramas obtidos para as amostras de PMP após o processo de enxertia (Figura 47-C), observa-se que não há variações significativas nos picos de difração, quando comparados ao do filme virgem (Figura 47-A).

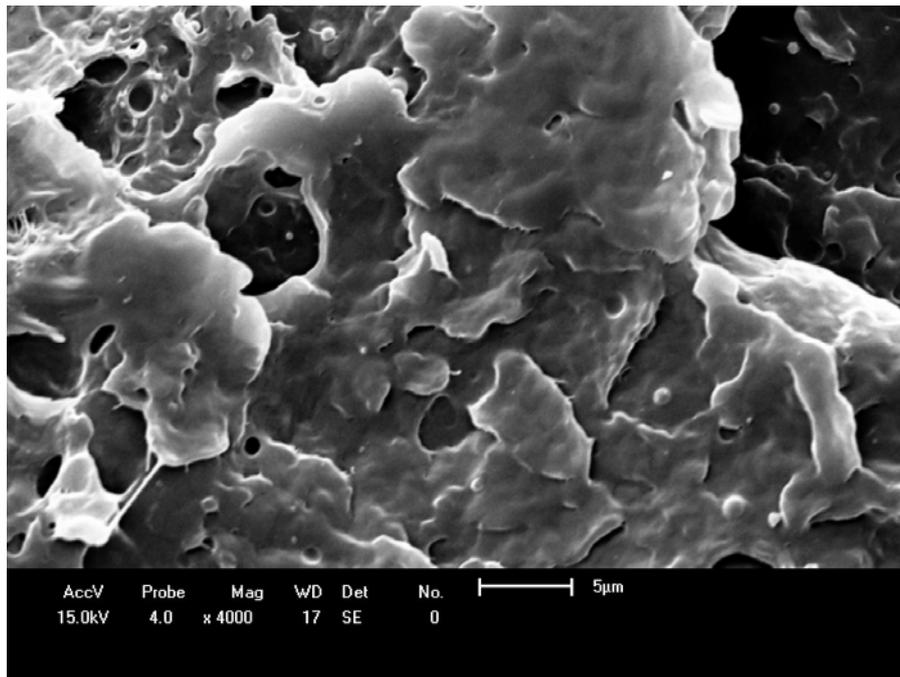
Microscopia eletrônica de varredura dos filmes de PP após o processo de enxertia com o GMA foram obtidas para verificar possíveis variações morfológicas decorrentes do processo de enxertia (Figura 48).



(A)



(B)



(C)

Figura 48: Fotomicrografias com aumento de 2000 vezes das secções transversais dos filmes de PP: (A) virgem, (B) após contato com CO₂ supercrítico por 4 horas, 130bar e 70°C, (C) obtido na condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação do monômero GMA.

Na micrografia (B) da Figura 48, referente à secção transversal do filme de PP após o contato com CO₂ supercrítico, são observados formações de algumas microbolhas em determinadas regiões, quando esta é comparada à micrografia (A), do polímero virgem. Esta formação estrutural ocorre devido ao processo de saída do CO₂ do interior do polímero na despressurização. Morfologia semelhante também pode ser observada para o filme de PP após processo de enxertia com GMA, onde nesta imagem são observadas além de microbolhas, um maior desordenamento da região fraturada, apresentadas neste material. Este desordenamento está provavelmente relacionado com a separação de fase ocorrida no processo de descompressão⁷⁶.

IV.5. Reatividade do material enxertado

IV.5.1. Testes de Adesão

Testes de adesão foram realizados com o intuito de verificar alterações na superfície dos filmes de PP-g-GMA e PMP-g-GMA. Os resultados são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Medidas de adesão para os filmes de PP-g-GMA e PMP-g-GMA preparados nas condições de pressão e tempo do planejamento fatorial, e nível (+) de temperatura e também filmes preparados nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação.

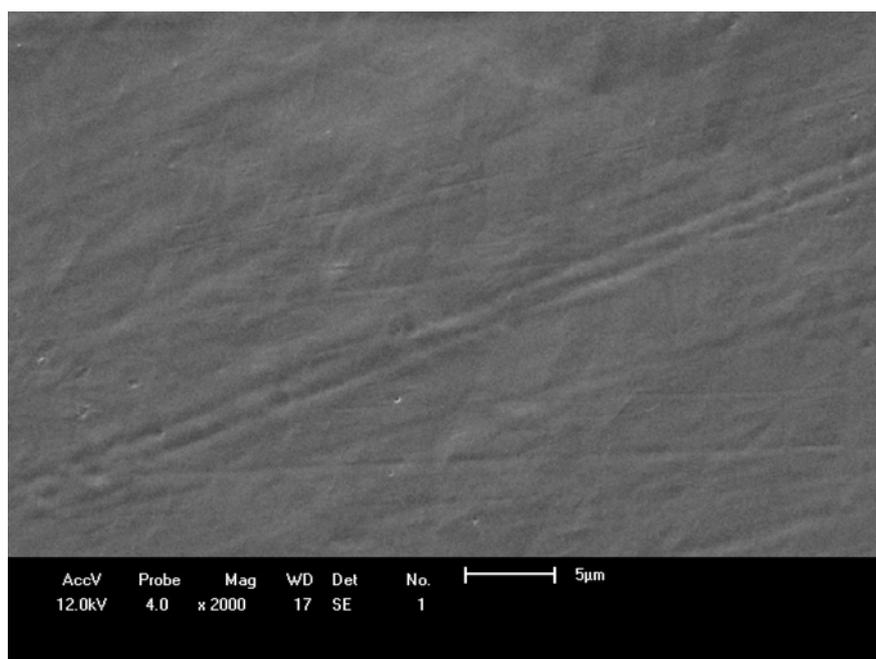
Experimento	Pressão (N/mm² ou MPa)		Média (N/mm² ou MPa)
PP virgem	0,01	0,01	0,01 ± 0,00
PP ex.3	0,04	0,04	0,04 ± 0,00
PP ex.4	0,08	0,04	0,06 ± 0,03
PP ex.7	0,05	0,04	0,045 ± 0,007
PP ex.8	0,09	0,07	0,08 ± 0,014
PP ex.8/10h	0,12	0,08	0,1 ± 0,03
PMP virgem	0,01	0,01	0,01 ± 0,00
PMP ex.3	0,02	0,02	0,02 ± 0,00
PMP ex.4	0,04	0,03	0,035 ± 0,007
PMP ex.7	0,06	0,03	0,045 ± 0,021
PMP ex.8	0,06	0,04	0,05 ± 0,014
PMP ex. 8/10h	0,08	0,09	0,085 ± 0,007
PGMA	0,5	0,5	0,5 ± 0,00

Para os testes de adesão apresentados na Tabela 11, observa-se que os filmes de PP e PMP enxertados com GMA apresentaram variação na pressão de desprendimento do corpo de prova, em função principalmente do fator tempo de incorporação do GMA. Para os filmes de PP-g-GMA a força de adesão aumentou em aproximadamente 1,5 vezes, aumentando-se de 5 para 7 horas de incorporação do monômero (experimento 3 com o 4) e aproximadamente 2,5 vezes para o

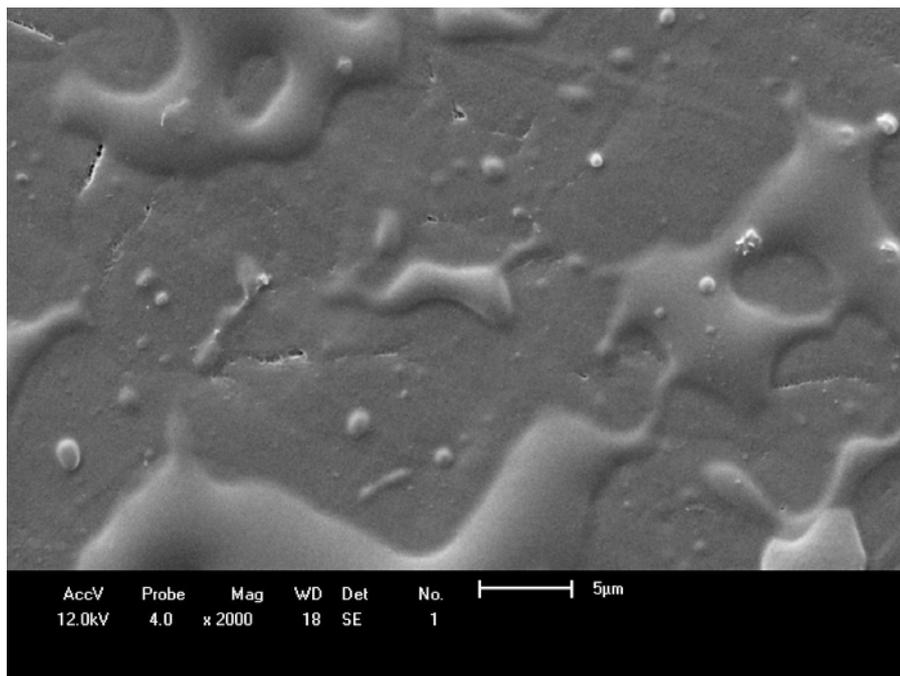
experimento com 10 horas de incorporação (experimento 3 com o 8/10h). Nos filmes de PMP enxertados com GMA é possível observar um aumento de aproximadamente 1,8 vezes aumentando-se de 5 para 7 horas (experimento 3 com o 4) e de aproximadamente 4,3 vezes, dobrando-se o tempo de incorporação (experimento 3 com o 8/10h). Para os filmes de PMP enxertados com GMA observa-se também variações nas forças de adesão obtidas, em função da variação da pressão no processo de incorporação do monômero. Esta variação com relação aos quatro experimentos, foi de aproximadamente 2 vezes.

Para ambos os filmes PP-g-GMA e PMP-g-GMA obtidos nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação do GMA, observa-se que os valores dos testes de adesão obtidos, são de aproximadamente 20% e 17% com relação ao teste com o filme de poli(metacrilato de glicidila) respectivamente. Considerando-se o grau de enxertia referente à estes dois materiais citados na Tabela 9, os quais são apresentados com grau de enxertia de 13,8% e 14,25%, podemos postular que o metacrilato de glicidila enxertado em ambos os filmes poliméricos apresenta-se com o grupo epóxi reativo, frente ao material adesivo utilizado para os testes de adesão.

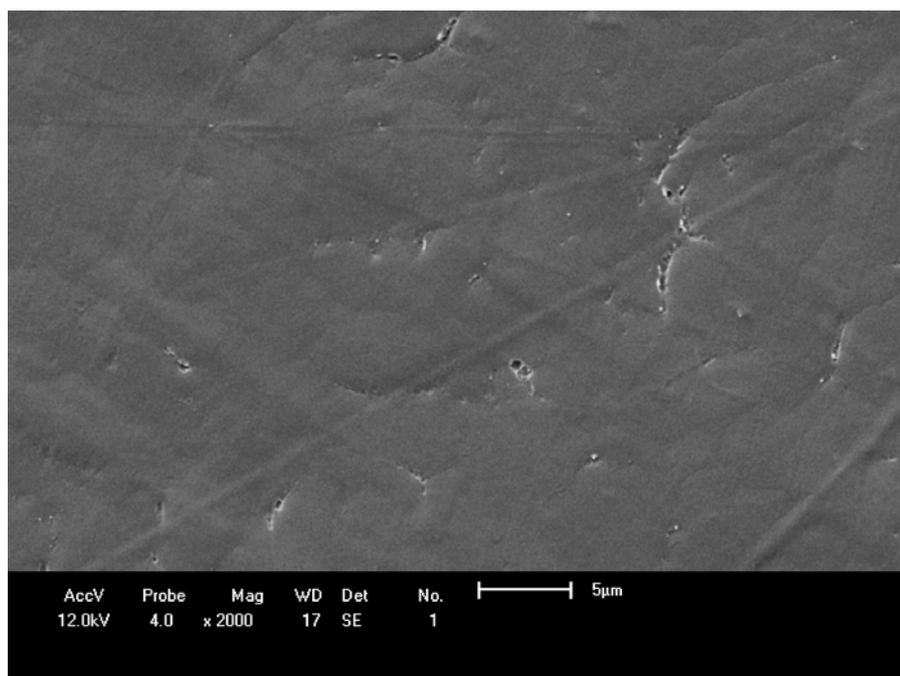
Micrografias eletrônicas de varredura foram obtidas das superfícies do filme de PP-g-GMA obtido nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação, após os testes de adesão, com o intuito de se observar possíveis alterações morfológicas (Figura 49).



(A)



(B)



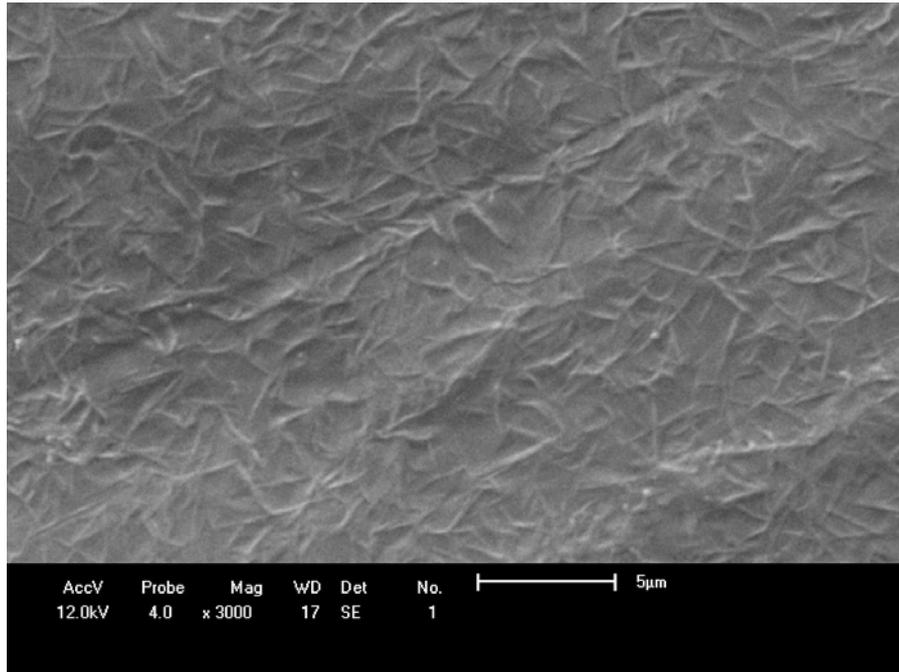
(C)

Figura 49: Fotomicrografias com aumento de 2000 vezes da superfície dos filmes de PP: (A) virgem; (B) enxertada com o GMA e (C) região do teste de adesão.

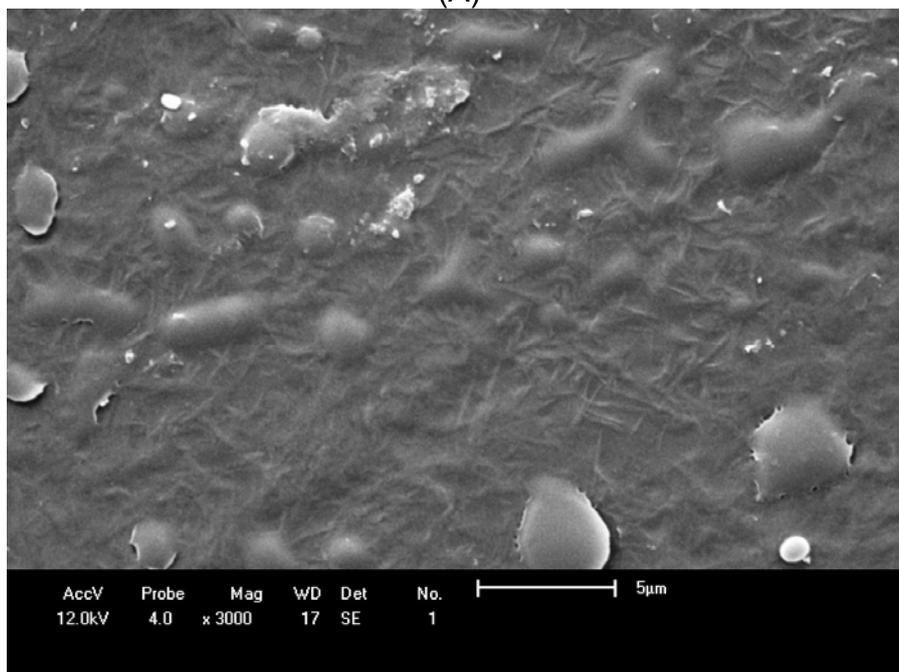
Comparando-se a fotomicrografia (B) da Figura 49 com a (A), é possível observar uma grande quantidade de metacrilato de glicidila enxertado na superfície do filme de PP, com relação à variação na morfologia desta. Após o teste de adesão empregado (Figura 49-C), observa-se que a superfície do PP apresenta-se com

várias deformações. Nesta superfície também pode ser visualizada a formação de microfissuras em determinadas regiões, decorrentes provavelmente do desprendimento de parte do polímero neste teste.

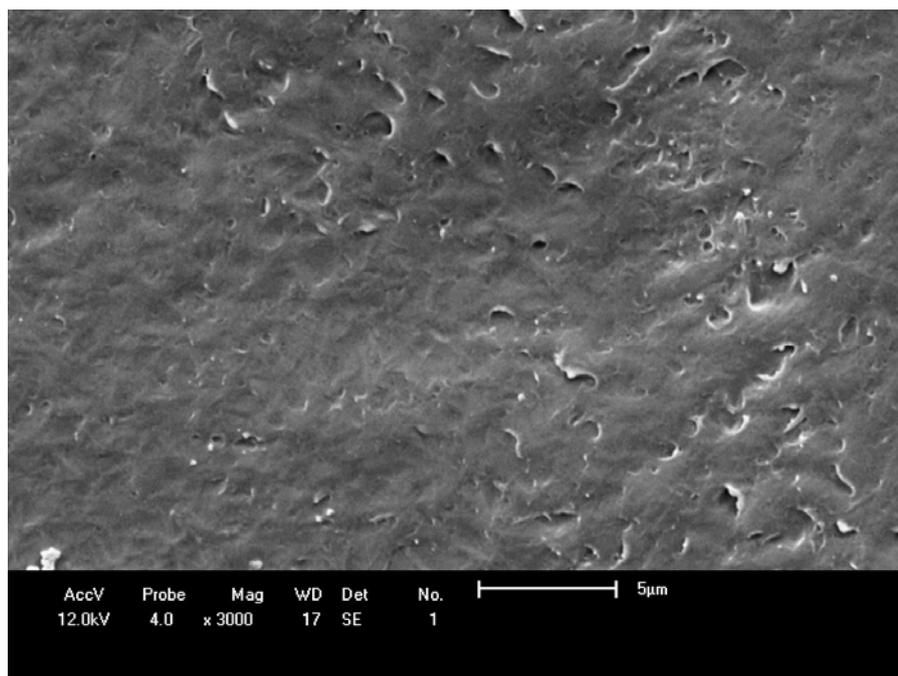
Micrografias eletrônicas de varredura para os filmes de PMP-g-GMA foram realizados para observar as variações morfológicas da superfície em função do teste de adesão empregado (Figura 50).



(A)



(B)



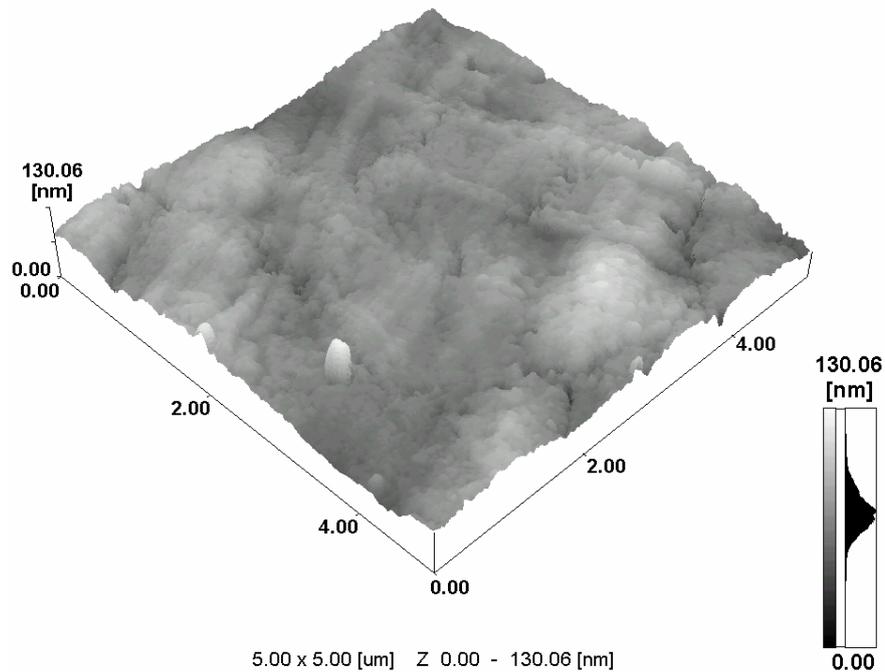
(C)

Figura 50: Fotomicrografias com aumento de 3000 vezes da superfície dos filmes de PMP (A) virgem; (B) enxertado com GMA e (C) após o teste de adesão.

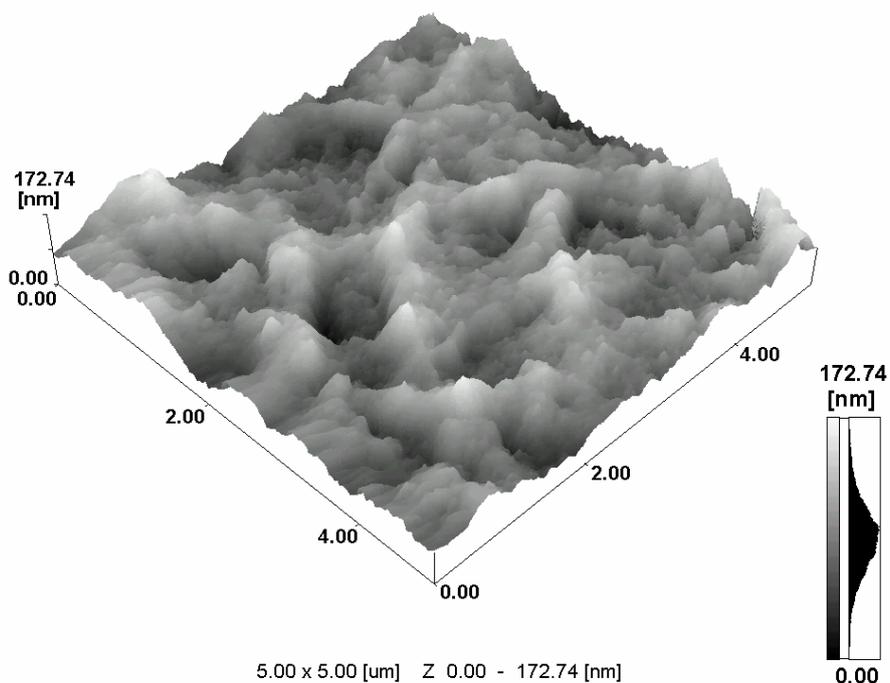
Na micrografia (B) da Figura 50 é possível observar, em comparação com a micrografia (A), que esta apresenta aglomerados do monômero metacrilato enxertado na superfície do PMP. Após o teste de adesão do PMP-g-GMA (Figura 50-C), este material apresenta uma superfície comparativamente irregular. Esta morfologia é formada provavelmente pelo desprendimento de partes do polímero juntamente com o metacrilato.

Comparando-se as micrografias da Figura 49-C com a Figura 50-C, não é possível verificar na superfície do filme de PP-g-GMA, após o teste de adesão, a formação de defeitos decorrentes do desprendimento de parte do polímero juntamente com o GMA, como observado para os filmes de PMP-g-GMA, devido a provavelmente às diferenças nas transições vítreas destes polímeros (aproximadamente -20°C para o PP^{152,153} e aproximadamente 40°C para o PMP¹⁵⁴). Desta forma, considerando-se que na temperatura ambiente, o polipropileno apresentando-se com propriedades elásticas, no teste de adesão possivelmente pode estar ocorrendo o rompimento de parte da superfície do polímero juntamente com a cola e o GMA e ao mesmo tempo, com acomodação estrutural da mesma.

Imagens de AFM foram realizadas para o filme de PP-g-GMA após o teste de adesão, para observar as possíveis variações topográficas da superfície deste material (Figura 51).



(A)



(B)

Figura 51: Imagens de AFM da superfície do (A) filme de PP virgem e (B) filme de PP-g-GMA após teste de adesão.

Através da imagem de AFM da Figura 51-(B), é possível observar que a superfície do polipropileno enxertado após o teste de adesão, apresenta uma rugosidade mais acentuada que com relação à superfície do filme de PP virgem Figura 51-(A). Pelo perfil apresentado na figura mencionada, é possível supor que no teste empregado, há o desprendimento de parte do material polimérico juntamente com o metacrilato da superfície deste.

IV.5.2. Análise da interação com etilenodiamina

Foram realizadas reações específicas para avaliar a reatividade do anel epóxi do metacrilato de glicidila enxertado nos polímeros. Espectros de FTIR dos filmes de PP-g-GMA após imersão em etilenodiamina são apresentados na Figura 52.

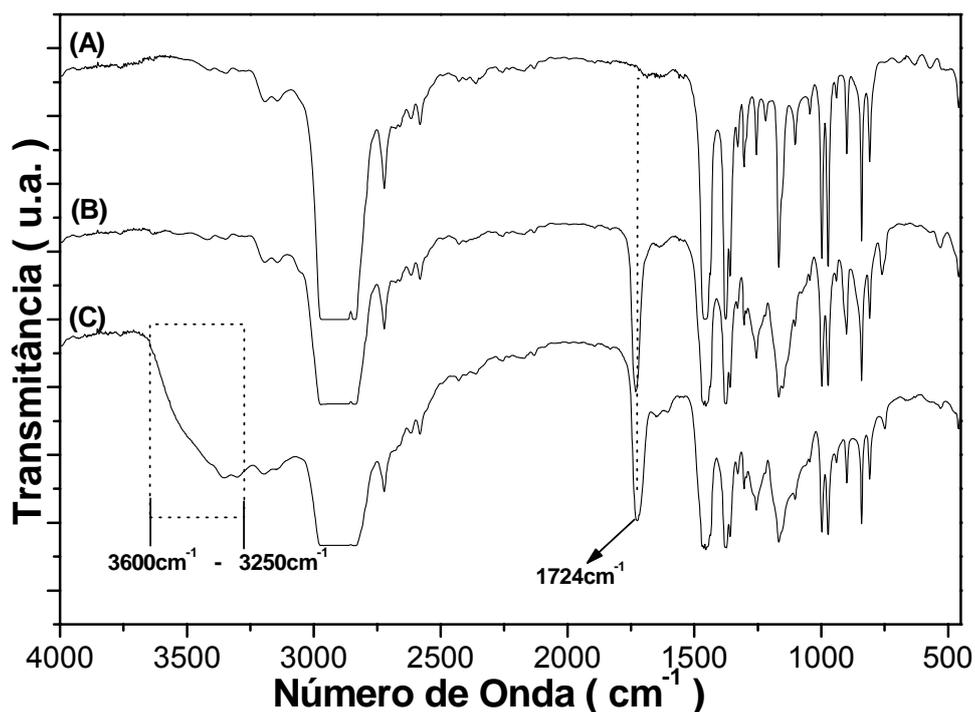


Figura 52: Espectros FTIR de (A) filme de PP virgem, (B) filme de PP-g-GMA obtido nas condições do experimento 8 e (C) é o filme (B) após imersão em etilenodiamina.

Após a imersão do polímero enxertado em etilenodiamina (Figura 52-(C)) observa-se o aparecimento de uma banda entre $3600\text{--}3250\text{cm}^{-1}$, que pode ser explicada pela reação proposta na Figura 53.

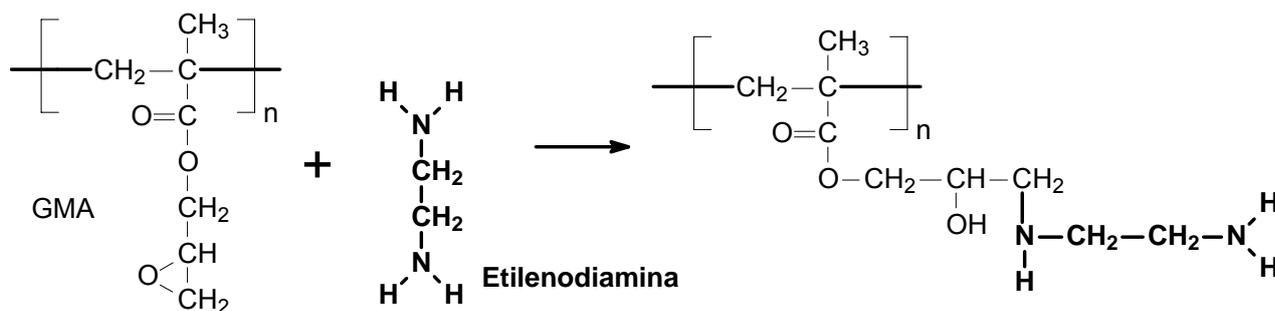


Figura 53: Reação entre o GMA e a etilenodiamina.

A absorção nesta região é provavelmente dos grupamentos N-H e O-H, referentes ao produto da reação da etilenodiamina com o anel epóxi do metacrilato de glicidila, segundo o Figura 53: Reação entre o GMA e a etilenodiamina.

, o qual é condizente com a literatura⁴⁷.

Na Figura 54 referente aos espectros XPS dos filmes de PP, observa-se variações dos elementos da superfície do polímero em função do processo de enxertia.

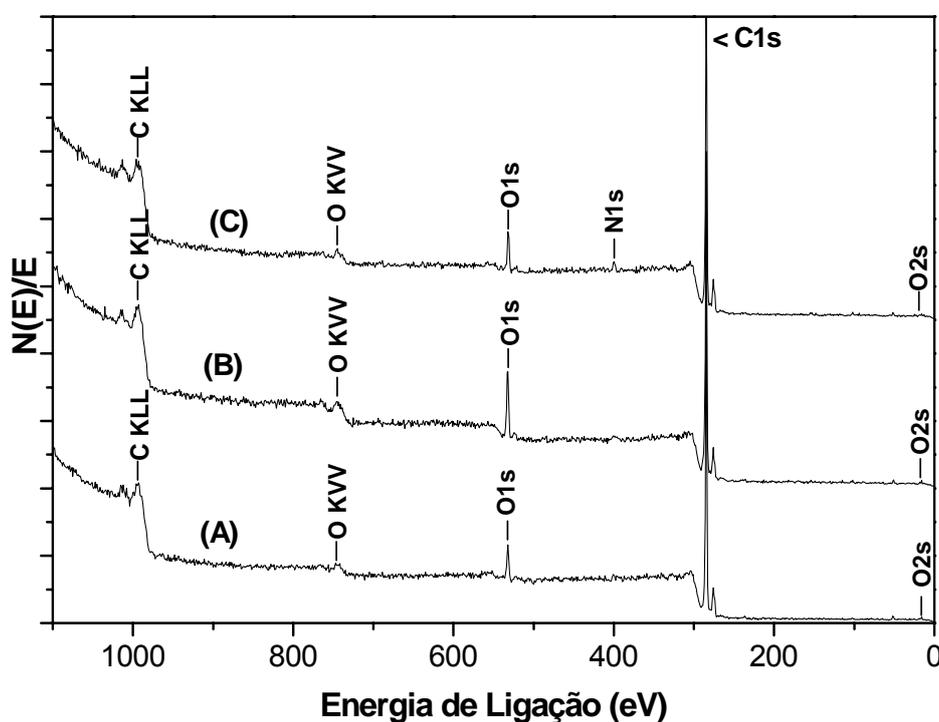


Figura 54: Espectros XPS do filme de PP virgem (A), filme de PP-g-GMA preparado nas condições do experimento 8 (B) e PP-g-GMA após imersão em etilenodiamina (C).

A Figura 54-(B) ilustra um aumento no pico de oxigênio devido à incorporação do GMA na matriz polimérica. Uma banda de nitrogênio é evidenciado na Figura 54-(C) devido à imersão do polímero enxertado em etilenodiamina.

A concentração atômica dos elementos na superfície dos filmes de PP, PP-g-GMA e PP-g-GMA após imersão em etilenodiamina é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12: Concentração atômica percentual dos elementos da superfície de: i) filme de PP virgem; ii) PP-g-GMA e iii) PP-g-GMA após imersão em etilenodiamina.

Elemento	PP	PP-g-GMA	PP-g-GMA/En
C1s	94,8	90,6	92,7
O1s	5,2	9,4	5,5
N1s	-	-	1,8

Comparando-se a concentração atômica percentual da superfície do filme de PP-g-GMA com a do PP virgem, observa-se uma diminuição de aproximadamente 4% na quantidade relativa de carbono. O material enxertado, após ser imerso em etilenodiamina, apresentou uma quantidade relativa de 1,8% de nitrogênio. Considerando que o sinal do nitrogênio é devido às reações do oxigênio do anel epóxi com a etilenodiamina, isto representa à aproximadamente 64%. Esta quantidade é satisfatória, levando-se em consideração que todos os grupamentos epóxi da superfície, apresentem-se de tal forma que sejam reativos à diamina.

Nas medidas de ângulo de contato obtidas para os filmes de PP após o processo de enxertia com GMA, observou-se uma diminuição de aproximadamente 5° , com relação ao polímero virgem (ângulo de $92^{\circ} \pm 2^{\circ}$ no PP virgem para $87^{\circ} \pm 1^{\circ}$ para o filme enxertado). Após a imersão do polipropileno enxertado com GMA em etilenodiamina, o ângulo de contato obtido foi de $76^{\circ} \pm 1^{\circ}$, uma variação de aproximadamente 16° com relação ao filme de PP virgem. Com as diminuições nos ângulos de contato dos filmes de PP, em função do processo de enxertia e posteriormente imersão em etilenodiamina, é possível supor que há um aumento no caráter hidrofílico da superfície destes materiais, ou seja, a superfície do polipropileno apresenta maior molhabilidade.

IV.5.3. Preparação de Copolímero PP-g-GMA/PANI

Seguindo esta linha de reações com os grupamentos amina, filmes de PP enxertados com GMA foram utilizados na obtenção de copolímeros com baixa resistividade elétrica. Este processo consistiu inicialmente no tratamento térmico dos filmes de PP com GMA incorporado (condições de 4 horas à 50°C com pressão de 110bar), em diferentes tempos. O tratamento térmico consistiu no aquecimento dos filmes de PP com o monômero incorporado a 115°C em cela de fluido supercrítico pressurizada com 50bar de N₂. Os diferentes tempos utilizados foram: i) 1 hora; ii) 2 horas e iii) 4 horas. Estes ensaios foram realizados para verificar a variação no grau de enxertia do monômero GMA nos filmes de PP, com relação ao tempo de tratamento térmico. A preparação dos compósitos consistiu na imersão do polímero enxertado em solução de polimerização da anilina. O tempo da reação foi de 5 horas à temperatura de 1°C e ao final do processo, os filmes apresentaram-se com coloração esverdeada, característica de polianilina (PANI), sal esmeraldina¹⁵⁵. Estes filmes de PP-g-GMA/PANI foram lavados com N-metilpirrolidina e secos em estufa à 80°C por 4 horas. Nos espectros da Figura 55 são apresentados os filmes de PP enxertados com GMA, submetidos à imersão em solução de polimerização da anilina.

Observa-se nos espectros de FTIR da Figura 55 que há um aumento na banda da região de aproximadamente 1580cm⁻¹ em função do grau de enxertia dos filmes poliméricos, que é referente a um dos modos vibracionais da polianilina (deformação N-H)¹⁵⁶. Este aumento na intensidade da banda de 1580cm⁻¹ referente à PANI, está relacionado provavelmente com a quantidade de GMA enxertado à cadeia do polímero e, sobretudo com a quantidade deste monômero disposto na superfície do material com os grupos epóxi reativos. A este fato, supõe-se que maior será a quantidade grupamentos epóxi que podem reagir para a formação de polianilina na superfície dos filmes de polipropileno. Isto é observado na Figura 55-(C), com o aumento na intensidade da banda entre 3500 a 3300cm⁻¹, correspondente ao estiramento N-H da polianilina depositada na superfície do PP-g-GMA. Observa-se neste mesmo espectro, uma banda em aproximadamente 694cm⁻¹

¹, correspondente ao estiramento C–Cl que é proveniente do dopante HCl utilizado na polimerização da PANI¹⁴⁴.

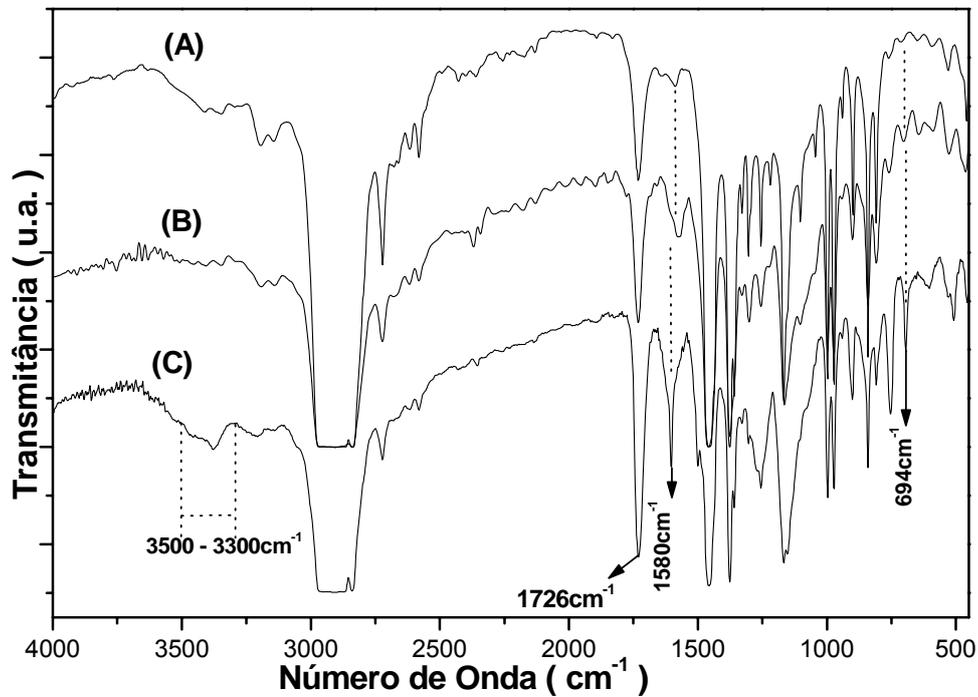


Figura 55: Espectros FTIR dos filmes de: (A) filme de PP-g-GMA com 1 hora de tratamento térmico; (B) filme de PP-g-GMA com 4 horas de tratamento térmico e (C) filme de PP-g-GMA obtido nas condições de pressão e temperatura do experimento 8 com 10 horas de incorporação e 4 horas de tratamento térmico. Todos imersos em solução de polimerização da anilina.

Na Figura 56 é ilustrado o efeito da concentração da PANI depositada na condutividade elétrica da superfície dos filmes de PP enxertados nas diferentes condições. A condutividade elétrica dos filmes de PP-g-GMA/PANI, como observado no gráfico da Figura 56, aumenta em função do aumento no tempo de tratamento térmico (1 a 4 horas) para os filmes de PP-g-GMA. Observa-se uma condutividade elétrica para o filme de PP-g-GMA/PANI com 1 hora de tratamento térmico, de aproximadamente $5,0 \cdot 10^{-3} \pm 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. O valor da condutividade aumenta para $4,0 \cdot 10^{-2} \pm 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ para o filme com 4 horas de tratamento térmico.

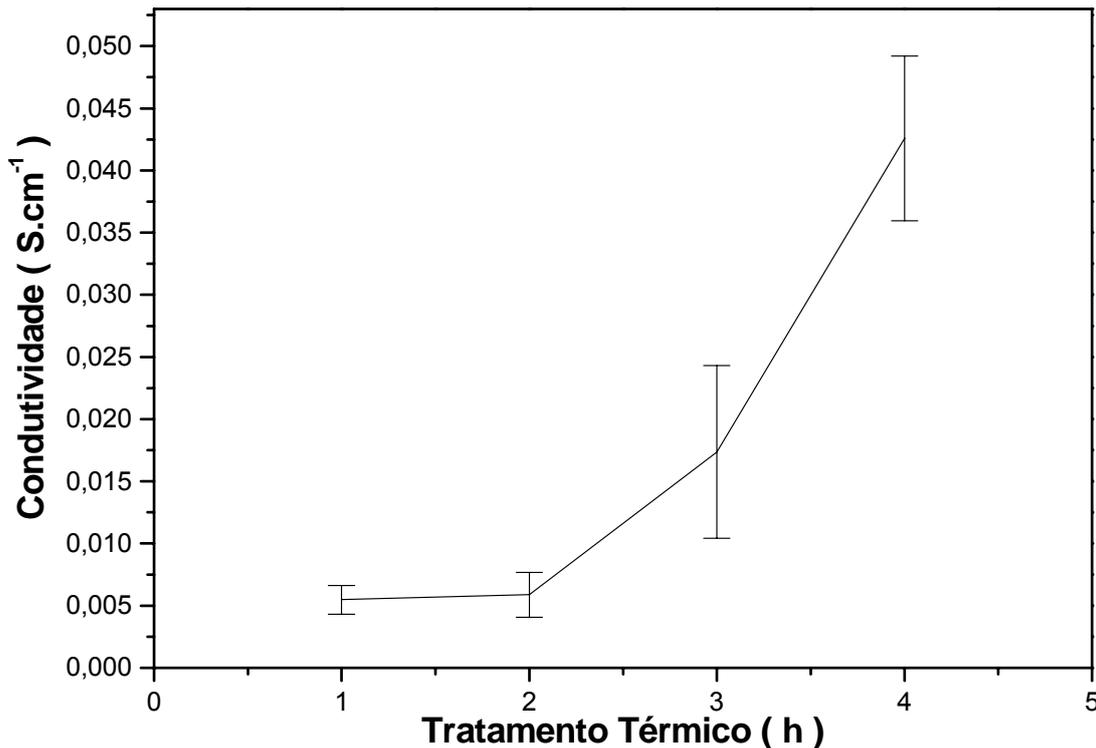
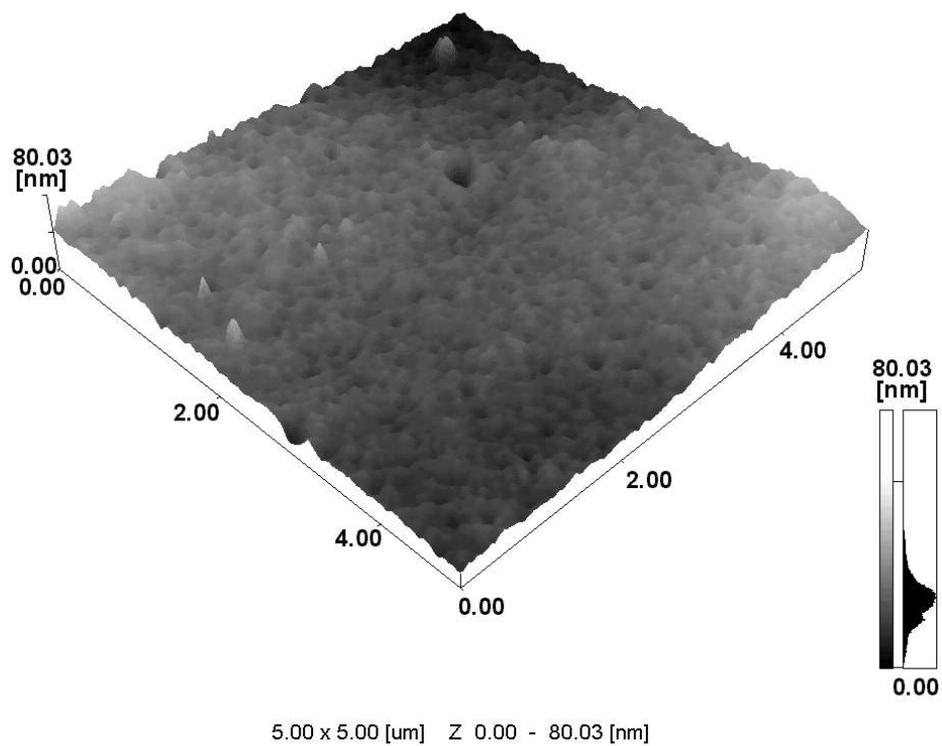


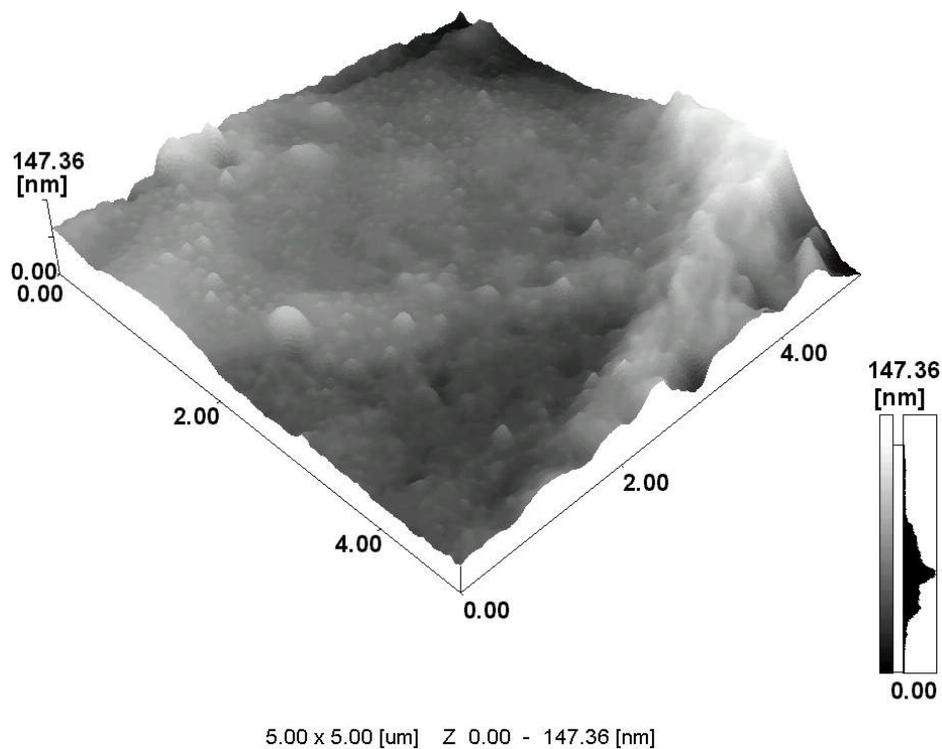
Figura 56: Efeito da concentração da PANI na condutividade elétrica da superfície dos filmes enxertados com diferentes tempos de tratamento térmico.

O filme de PP-g-GMA obtido nas condições do experimento 8 com 10 horas de incorporação, após a imersão em solução de polimerização da anilina, apresentou condutividade elétrica da ordem de $1,30 \pm 0,07 \text{ S.cm}^{-1}$. Esta condutividade elétrica superior, quando comparados aos demais materiais é devido comparativamente à grande quantidade de metacrilato de glicidila enxertado ao polímero, como observado nos espectros FTIR da Figura 39. Os resultados de condutividade elétrica, quando comparados aos da literatura^{140,155}, encontram-se dentro do intervalo de condutividade para polianilina, que é da ordem de $1-10 \text{ S.cm}^{-1}$ para PANI protonada. Estes resultados apresentam concordância com o aumento na banda de aproximadamente 1580 cm^{-1} da Figura 55, proveniente do depósito da polianilina sobre a superfície dos filmes de PP enxertados.

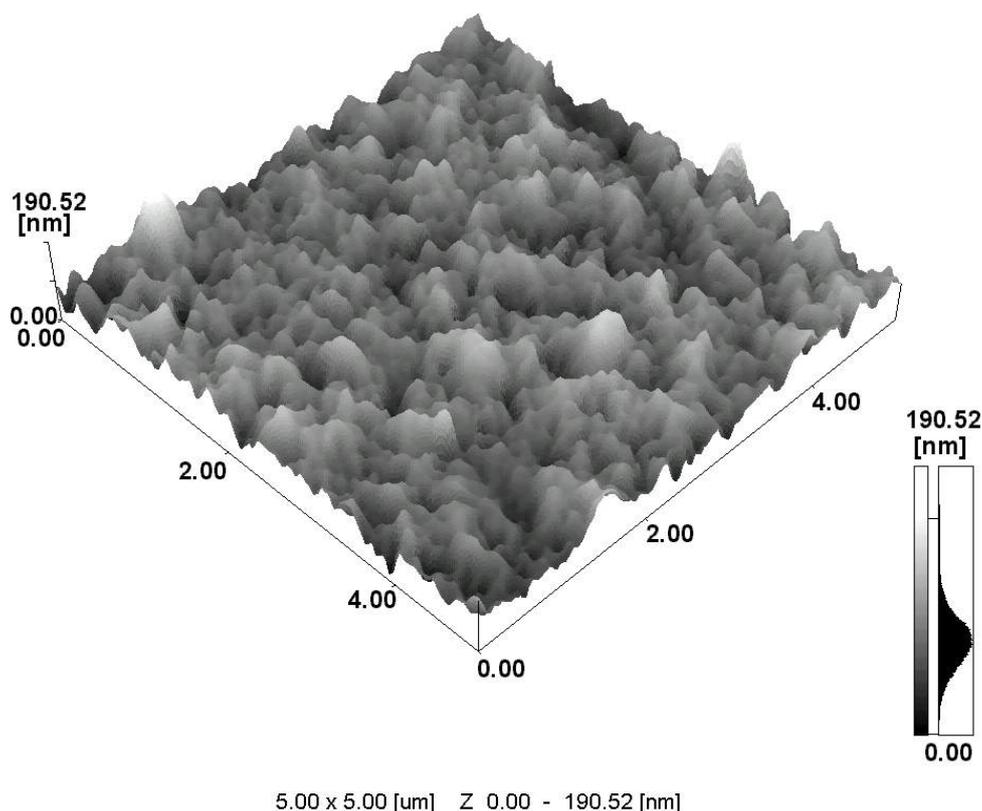
Imagens de microscopia de força atômica foram obtidas para verificar a rugosidade dos filmes de PP em função da enxertia do GMA e posterior imersão deste material enxertado em solução de polimerização da anilina (Figura 57).



(A)



(B)



(C)

Figura 57: Imagens de AFM de (A) filme de PP virgem; (B) PP funcionalizado com GMA obtido nas condições de pressão e temperatura do experimento 8 com 10 horas de incorporação e (C) PP funcionalizado com GMA do item (B) imerso na solução de polimerização da anilina. As imagens foram obtidas por análise em áreas de $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Quando o filme de PP é enxertado com GMA (Figura 57-B), observa-se uma alteração na rugosidade da superfície do material obtido, quando comparado ao material virgem (Figura 57-A). Observa-se um aumento de $R_{\text{RMS}} = 8,56\text{nm}$ da superfície do filme de PP virgem para $R_{\text{RMS}} = 21,98\text{nm}$ na superfície do filme funcionalizado. Isto provavelmente é devido à grande quantidade de material aderido no PP, recobrindo a superfície do filme. A rugosidade da superfície do PP funcionalizado com GMA é aumentada para $R_{\text{RMS}} = 24,47\text{nm}$ após o material ser imerso em solução de polimerização da anilina (Figura 57-C). Observa-se que nesta figura há uma variação acentuada na rugosidade, diferente das demais imagens, provavelmente devido à grande quantidade de polianilina depositada sobre a superfície do PP funcionalizado com GMA. Esta afirmação é reforçada quando esta técnica de análise é comparada à técnica de espectroscopia infravermelha e com as

análises de condutividade elétrica, onde é possível observar a intensidade relativa acentuada da banda em aproximadamente 1580cm^{-1} com condutividade de $1,30 \pm 0,07\text{S.cm}^{-1}$.

Através destas análises é possível supor que quanto maior a funcionalização da superfície dos filmes de PP, maior a quantidade de grupamentos epóxi reativos, significando um material com propriedades adicionais, podendo ser utilizado em áreas onde o emprego das propriedades da superfície do polímero tem papel preponderante.

V - CONCLUSÕES

O PP e o PMP enxertados com GMA puderam ser preparados via radical livre com CO₂ supercrítico como solvente para GMA e BPO e como agente de intumescimento para as matrizes poliméricas. A vantagem desta técnica foi a não utilização de solventes tóxicos no meio reacional.

A espectroscopia infravermelha foi importante para monitorar o processo de enxertia do metacrilato de glicidila nas matrizes poliméricas de PP e PMP, e foi adequada para a obtenção dos resultados do planejamento fatorial.

O planejamento fatorial realizado, em função das variáveis envolvidas no processo, apresentou-se como ferramenta principal direcionamento dos experimentos.

Para as condições de pressão envolvidas no processo de enxertia, como observado no diagrama de fases para o sistema CO₂-GMA/BPO, é possível postular que, em se trabalhando tanto nas condições acima ou abaixo da curva de equilíbrio para este sistema, as respostas não apresentaram variações significativas, o principal processo envolvido neste sistema é o difusional.

Os testes de adesão para os filmes de PP-g-GMA e PMP-g-GMA apresentaram variações em função do grau de enxertia do metacrilato, os valores obtidos foram proporcionais à quantidade do monômero, quando comparados ao valor da força de adesão para o filme de poli(metacrilato de glicidila).

Nas imagens de microscopia de força atômica para os filmes de PP-g-GMA submetidos aos testes de adesão, observou-se que a rugosidade da superfície do polímero aumentou em comparação com o filme virgem, sendo possível postular que parte do PP neste teste está sendo desprendido.

O grau de enxertia do monômero nas matrizes poliméricas, das condições estudadas, pode ser controlado no nível superior da temperatura, variando-se o

tempo de incorporação. Os filmes de PP-g-GMA obtidos podem ser utilizados na preparação de copolímeros tendo grupos reativos, tais como amina.

VI - PERSPECTIVAS

→ Enxertia de outros monômeros acrílicos utilizando CO₂ supercrítico;

→ Utilizar outros iniciadores de radical livre como o 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) ou o peróxido de dicumila (DCP) para o processo de enxertia do metacrilato de glicidila em filmes poliméricos por CO₂ supercrítico;

→ Estudar, através de um planejamento fatorial, os processos de incorporação e enxertia de metacrilato de glicidila em filmes poliméricos, tendo-se como meio reacional o propano;

→ Utilização do metacrilato de glicidila enxertado nos filmes de PP e PMP para o ancoramento de compostos reativos tais como o ácido acrílico, para a obtenção de hidrogéis suportados em matrizes poliméricas.

VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MANO, E. B.. "Introdução a Polímeros". Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo – SP – Brasil, 4ª Reimpressão (1990).
- [2] ELIAS, H. G.. "An Introduction to Plastics". VCH 1st edition (1993).
- [3] ZISMAN W. A.. "Influence of Constitution on Adhesion". Industrial and Engineering Chemistry, (1963), 55 (10) p.19.
- [4] HARIDOS, S.; PERLMAN M. M.. "Chemical Modification of Near-Surface Charge Trapping in Polymers". Journal of Applied Physics, (1984), 55(5), p. 1332-1338.
- [5] ELIAS, H. G.. "Macromolecules: Structure and Properties". New York: Plenum Press. Inc. 2ª Ed., (1984).
- [6] CHOU, N. J.; KOWALCZYK, S. P.; SARAF, R. F.; TONG, H. M.. "Characterization of Polymers". Butterworth-Heinemann, Stoneham, MA – USA (1994).
- [7] "Modern Plastics, Encyclopedia Handbook". Copyright © by McGraw-Hill Inc.. Printed in the United States of America, (1994) p. 27-37.
- [8] BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E. H., editors. "Polymer Handbook". 2nd edition. New York, John Wiley and Sons, (1975).
- [9] SEYMOUR, R. B. and CARRAHER, C. E. In "Polymer Chemistry". An Introduction – 4th edition, revised and expanded / Charles E. Carraher, Jr.. Copyright by Marcel Dekker, Inc., New York, (1996).
- [10] MANO, E. B.. "Polímeros como Materiais de Engenharia". Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo – SP, (1996).
- [11] "Modern Plastics, Encyclopedia". Copyright © by McGraw-Hill Inc.. Printed in the United States of America, (1997).
- [12] PULEO, A. C.; PAUL, D. R.; WONG, P. K.. "Gas Sorption and Transport in Semicrystalline Poly(4-methyl-1-pentene)". Polymer (1989), 30(7), p. 1357-1366.
- [13] LOPEZ, L. C.; WILKES, G. L.; STRICKLEN, P. M.; WHITE, S. A.. "Synthesis, Structure, and Properties of Poly(4-methyl-1-pentene)". Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics (1992), C32(3-4), p. 301-406.

- [14] CUSSLER, E. L.; HUGHES, S. E.; WARD iii, W. J.; ARIS, R.. "Barrier Membranes". Journal of Membrane Science (1998), 38, p. 161-174.
- [15] SAMUEL, E. J. J.; MOHAN, S.. "FTIR and FT Raman Spectra and Analysis of Poly(4-methyl-1-pentene)". Spectrochimica Acta Part A (2004), 60, p. 19-24.
- [16] BELLIS, M.. "Teflon® - Roy Plunkett". Em <http://inventors.about.com/library/inventors/blteflon.htm>
- [17] Properties of PTFE. Em <http://www.cowie-tech.com/ptfeprop.htm>
- [18] GALEMBECK, F.. "Surface Modification of Teflon: Contact-Angle Measurements". Journal of Polymer Science Part C – Polymer Letters (1977), 15(2), p. 107-109.
- [19] GALEMBECK, F.; GHIZONI, C. C.; RIBEIRO, C. ^a; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M.. "Characterization of a New Composite Material: Fe₂O₃-Impregnated Poly(tetrafluoroethylene). Particle Size Determination and Photoacoustic Spectroscopy". Journal of Applied Polymer Science (1980), 25, p. 1427-1433.
- [20] KIRK – OTHMER; "Encyclopedia of Chemical Technology". Third Edition (1994), V. 18 p. 832-847.
- [21] ORÉFICE, R. L.; BRENNAN A.. "Evaluation of the Interactions Between Polymeric Chains and Surfaces with Different Structures Performed by an Atomic Force Microscope". Materials Research, (1998), 1(1), p. 19-28.
- [22] PO'ZNIAK G.; KRAJEWSKA B.; TROCHIMCZUK, W.. "Urease Immobilized on Modified Polysulfone Membrane: Preparation and Properties". Biomaterials, (1995), 16(2) p. 129-134.
- [23] CHEN, M. H.; CHIAO, T. C. and TSENG, T. W.. "Preparation of Sulfonated Polysulfone/Polysulfone and Aminated Polysulfone/Polysulfone Blend Membranes". Journal of Applied Polymer Science, (1996), 61, p. 1205-1209.
- [24] SANTOS, W. L. F.. "Filmes e Fibras de Poli(tereftalato de etileno) Modificados com N,N-Dimetil Acrilamida: Incorporação de Corante Disperso". Dissertação de Mestrado apresentada ao DQI-UEM, (1999).
- [25] FARROW, G.; HILL, E. S.; WEINLE, P. L.. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology; Bikales, N, G., Ed.; John Wiley & Sons: New York (1969), 11 p. 1.
- [26] LEWIN, M.; PEARCE, E. M.. Fiber Chemistry/ Handbook of Fiber Science and Technology, Marcel Dekker, New York (1985), vol.4.

- [27] KUNITA, M. H.; GIROTTO, E. M.; RADOVANOVIC E.; GONÇALVES, M. C.; FERREIRA, O. P.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F.. "Deposition of Copper Sulfide on Modified Low-Density Polyethylene Surface: Morphology and Electrical Characterization". Applied Surface Science, (2002), 202, p. 223-231.
- [28] NIELD, S. A.; TZOGANAKIS, C.; BUDMAN, H. M.. "Chemical Modification of Low Density Polyethylene Through Reactive Extrusion: Part I: Process Development and Product Characterization". Advances in Polymer Technology, (2000), 19(4), p. 237-248.
- [29] BAG, D. S.; GHOSH, S. N.; MAITI, S.. "Surface Modification and Evaluation of Polyethylene Film". European Polymer Journal, (1998), 34(5-6), p. 855-861.
- [30] ZHANG, L. F.; GUO, B. H.; ZHANG, Z. M.. "Synthesis of Multifunctional Polypropylene via Sodic Phase Cografiting and Its Grafting Mechanism". Journal of Applied Polymer Science, (2002), 84, p. 929-935.
- [31] PULEO, A. C.; PAUL, D. R.; WONG, P. K.. "Gas Sorption and Transport in Semicrystalline Poly(4-methyl-1-pentene)". Polymer, (1989), 30, p. 1357-1366.
- [32] PAUL, D. R.; MOHR, J. M.. "Effect of Casting Solvent on the Permeability of Poly(4-methyl-1-pentene)". Polymer, (1991), 32(7), p. 1236-1243.
- [33] TOGAWA J.; KANNO, T.; HORIUCHI, J.; KOBAYASHI, M.. "Gas Permeability Modification of Polyolefin Films Induced by D-limonene Swelling". Journal of Membrane Science, (2001), 188, p. 39-48.
- [34] MOHR, J. M.; PAUL, D. R.; MLSNA, T. E.; LAGOW, R. J.. "Surface Fluorination of Composite Membranes. Part I. Transport Properties". Journal of Membrane Science, (1991), 55, p. 131-148.
- [35] MOHR, J. M.; PAUL, D. R.; TARU, Y.; MLSNA, T. E.; LAGOW, R. J.. "Surface Fluorination of Composite Membranes. Part II. Characterization of the Fluorinated Layer". Journal of Membrane Science, (1991), 55, p. 149-171.
- [36] ZOU, X. P.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.; CUI, C. Q.; LIM, T. B.. "Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) Films by Plasma Polymerization of Glycidyl Methacrylate for Adhesion Enhancement with Evaporated Copper". Polymer, (2001), 42(15), p. 6409-6418.
- [37] WU, SY.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.; HAN, H. S.; TAN, K. L.. "Surface Modification of Poly(tetrafluoroethylene) Films by Graft Copolymerization for Adhesion Improvement with Evaporated Copper". Macromolecules, (1999), 32(1), p. 186-193.
- [38] CHAROENSIRISOMBOON P.; CHIBA, T.; TORIKAI K.; SAITO H.; OUGIZAWA T.; INOUE T.; WEBER M.. "Morphology-interface-toughness Relationship in Polyamide/Polysulfone Blends by Reactive Processing". Polymer, (1999), 40, p. 6965-6975.

- [39] CHAROENSIRISOMBOON P.; WEBER M.. "Influence of a Low Molecular Weight Anhydride on the Morphology of PSU/PA-Alloys". Polymer, (2001), 42, p. 7073-7079.
- [40] CHAROENSIRISOMBOON, P.; HIROMU S.; INOUE T. WEBER M.; KOCH E.. "Crystallization in Polyamide 6/Polysulfone Blends: Effect of Polysulfone Particle Size". Macromolecules, (1998), 31, p. 4963-4969.
- [41] MATSUMOTO Y.; SUDOH, M.; SUZUKI, Y.. "Preparation of Composite UF Membranes of Sulfonated Polysulfone Coated on Ceramics". Journal of Membrane Science, (1999), 158, p. 55-62.
- [42] ZHANG J.; HE, J.. "Interfacial Compatibilization for PSF/TLCP Blends by a Modified Polysulfone". Polymer, (2002), 43, p. 1437-1446.
- [43] FARROW, G.; HILL, E. S.; WEINLE, P. L.. "In Encyclopedia of Polymer Science and Technology"; Bikales, N. G., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1969, Vol. 11.
- [44] SANTOS, W. L. F.; PORTO, M. F.; MUNIZ, E. C.; OLENKA, L.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; RUBIRA, A. F.. "Poly(ethylene Terephthalate) Films modified with N,N-Dimethylacrylamide: Incorporation of Disperse Dye". Journal of Applied Polymer Science (2000), 77, p. 269-282.
- [45] CHEN, K. S.; TSAI, J. C.; CHOU, C. W.; YANG, M. R.; YANG, J. M.. "Effects of Additives on the Photo-Induced Grafting Polymerization of N-Isopropylacrylamide Gel onto PET Film and PP Nonwoven Fabric Surface". Materials Science and Engineering C (2002), 20, p. 203-208.
- [46] SOLÍS, A. S.; CALDERAS, F.; MANERO, O.. "Influence of Maleic Anhydride Grafting on the Rheological Properties of Polyethylene Terephthalate-Styrene Butadiene Blends". Polymer, (2001), 42, p. 7335-7342.
- [47] ALLMÉR, K.; HULT A.; RÅNBY, B.. "Surface Modification of Polymers III. Grafting of Stabilizers onto Polymer Films". Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, (1989), 27, p. 3405-3417.
- [48] SHIH, C. Y.; LEE, KUEIR-RARN; LAI, J. Y.. "⁶⁰Co γ -Ray Irradiation Modified Poly(4-methyl-1-pentene) Membrane for Oxigenator". European Polymer Journal, (1994), 30(5), p. 629-634.
- [49] WANG, J. G.; NEOH, K. G.; KANG, E. T.. "Polyaniline-palladium composite coatings for metallization of polyethylene substrate". Applied Polymer Science, (2003), 218(1-4), p. 231-244.
- [50] YANG, G. H.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.. "Electroless Deposition of Copper and Nickel on Poly(tetrafluoroethylene) Films Modified by Single and Double Surface Graft Copolymerization". Applied Surface Science, (2001), 178, p. 165-177.

- [51] WAVHAL, D. S.; FISHER, E. R.. "Hydrophilic modification of polyethersulfone membranes by low temperature plasma-induced graft polymerization". Journal of Membrane Science, (2002), 209(1), p. 255-269.
- [52] ANBARASAN, R.; VASUDEVAN, T.; GOPALAN, A.. "Chemical Grafting of Poly(Aniline) and Poly(o-Toluidine) onto PET Fibre – a Comparative Study". European Polymer Journal, (2000), 36, p. 1725-1733.
- [53] HUANG, H.; LIU, N. C.. "Nondegradative Melt Functionalization of Polypropylene with Glycidyl Methacrylate". Journal of Applied Polymer Science, (1998), 67, p. 1957-1963.
- [54] WANG, Y. C.; LEE, K. R.; LAI, J. Y.. "Pervaporation of Aqueous Alcohol Mixtures Through a Chemically Grafted Glycidyl Methacrylate on to Poly(4-methyl-1-pentene) Membrane". European Polymer Journal, (1996), 32(4), p. 493-499.
- [55] BAI, G. J.; HU, X. Z.; YAN, Q.. "Surface Modification of Polyethylene Film by Liquid Phase Photograft Polymerization". Polymer Bulletin (1996), 36, p. 503-510.
- [56] YANG, G. H.; ZHANG, Y.; LEE, K. S.; KANG, E. T.; NEOH K. G.. "Thermal Imidization of Poly(pyromellitic dianhydride-4,4'-oxydianiline) Precursors on Fluoropolymers Modified by Surface Graft-Copolymerization with Glycidyl Methacrylate". Journal of Fluorine Chemistry, (2003), 119, p. 151-160.
- [57] YAMAGISHI, H.; CRIVELLO, J. V.; BELFORT, G.. "Development of a Novel Photochemical Technique for modifying Poly(arylsulfone) Ultrafiltration Membranes". Journal of Membrane Science, (1995), 105(3), p. 237-247.
- [58] CHAPLEAU, N.; AJJI, A.. "Micromechanical Behavior of Impact Modified Poly(ethylene terephthalate)". Polymer Engineering and Science, (2003), 43(6), p. 1197-1205.
- [59] Glycidyl Methacrylate (GMA) – A High purity, dual functionality monomer for coatings and resins. Em <http://www.acrylicmonomers.com> (1998).
- [60] TARDUCCI, C.; KINMOND, E. J.; BADYAL, J. P. S.; BREWER, S. A.; WILLIS, C.. "Epoxide-Functionalized Solid Surfaces". Chemistry of Materials (2000), 12, p. 1884-1889.
- [61] JONE SELVAMALAR, C. S.; KRITHIGA, T.; PENLIDIS, A.; NANJUNDAN, S.. "Copolymerization of 4-benzyloxycarbonylphenyl methacrylate with glycidyl methacrylate: synthesis, characterization, reactivity ratios and application as adhesives". Reactive and Functional Polymers (2003), 56, p. 89-101.
- [62] ZHANG, M. C.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L.. "Surface modification of aluminum foil and PTFE film by graft polymerization for adhesion enhancement".

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2001), 176, p. 139-150.
- [63] HU, G.-H.; CARTIER, H.. "Free Radical Grafting of Glycidyl Methacrylate onto PP in a Co-rotating Twinning Screw Struder – Influence of Feeding Mode". International Polymer Processing (1998), 13 (2), p. 111-117.
- [64] MARTEL, B; LE THUAUT, P.; CRIN, G.; MORCELLET, M.; NAGGI, A. M.; MASCHKE, U.; BERTINI, S.; VECCHI, C.; COQUERET, X.; TORRI, G.. "Grafting of Cyclodextrins onto Polypropylene Nonwoven Fabrics for the Manufacture of Reactive Filters II. Characterization". Journal of Applied Polymer Science (2000), 78, p. 2166-2173.
- [65] ZHANG, J. F.; KATO, K.; UYAMA, Y.; IKADA, Y.. "Surface Graft Polymerization of Glycidyl Methacrylate onto Polyethylene and the Adhesion with Epoxy Resin". Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry (1995), 33, p. 2629-2638.
- [66] CHAMPAGNE, M. F.; HUNEAULT, M. A.; ROUX, C.; PEYREL, W.. "Reactive Compatibilization of Polypropylene/Polyethylene Terephthalate Blends". Polymer Engineering and Science, (1999), 39(6), p. 976-979.
- [67] TAYLOR, L. T.. "Introduction to Supercritical Fluid Extraction". R&D Magazine (1996).
- [68] TAYLOR, L. T.. "Supercritical Fluid Extraction". New York: John Wiley & Sons, Inc., (1996).
- [69] POLIAKOFF, M.; KING, P.. "Phenomenal Fluids". Nature, (2001), 412, p. 125.
- [70] SUN, Y. P.. "Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering". New York: Marcel Dekker, Inc., (2002).
- [71] LEITTNER, W.. "Designed to Dissolve". Nature, (2000), 405, p. 129-130
- [72] SARBU, T.; STYRANEC, T.; BECKMAN, E. J.. "Non-Fluorous Polymers with Very High Solubility in Supercritical CO₂ Down to Low Pressures". Nature, (2000), 405, p. 165-168.
- [73] MILLER, K. E.; PHILLIPS, T.. "Cientista Espera Obter Água das Rochas de Marte a Partir do CO₂". Em <http://noticias.uol.com.br/inovacao/ultimas/ult762u1482.jhtm> acesso em 10 de março de 2005.
- [74] BRENNECKE, J. F.. "Molecular Trees for Green Chemistry". Nature, (1997), 389, p. 333-334.

- [75] TOMASKO, D. L.; LI, H. B.; LIU, D. H.; HAN, X. M.; WINGERT, M. J.; LEE, L. J.; KOLLING, K. W.. "A Review of CO₂ Applications in the Processing of Polymers". Industrial Engineering Chemistry Research, (2003), 42, p. 6431-6456.
- [76] LIU, Z.; SONG, L.; DAÍ, X.; YANG, G.; HAN, B.; XU, J.. "Grafting of Methyl Methacrylate onto Isotactic Polypropylene film Using Supercritical CO₂ as a Swelling Agent". Polymer, (2002), 43, p. 1183-1188.
- [77] HAYES, H. J.; MCCARTHY, T. J.. "Maleation of Poly(4-methyl-1-pentene) Using Supercritical Carbon Dioxide". Macromolecules, (1998), 31, p. 4813-4819.
- [78] MUTH, O.; HIRTH, Th.; VOGEL, H.. "Polymer Modification by Supercritical Impregnation". Journal of Supercritical Fluids, (2000), 17, p. 65-72.
- [79] PARK, M. W.; BAE, H. K.. "Dye Distribution in Supercritical Dyeing with Carbon Dioxide". Journal of Supercritical Fluids, (2002), 22, p. 65-73.
- [80] OLENKA, L.; NOGUEIRAN, E. S.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.. "Photoacoustic Study of PET films and Fibers Dyed in Supercritical CO₂ Reactor". Review of Scientific Instruments, (2003), 74(1), p. 328-330.
- [81] SANTOS, W. L. F.; PORTO, M. F.; MUNIZ, E. C.; POVH, N. P.; RUBIRA, A. F.. "Incorporation of Disperse Dye in N,N-Dimethylacrylamide Modified Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Supercritical CO₂". Journal of Supercritical Fluids, (2001), 19, p. 177-185.
- [82] KRAUSE, B.; BOERRIGTER M. E.; van der VEGT, N. F. A.; STRATHMANN, H.; WESSLING, M.. "Novel Open-Cellular Polysulfone Morphologies Produced with Trace Concentrations of Solvents as Pore Openers". Journal of Membrane Science, (2001), 187(1-2), p. 181-192.
- [83] BUCIO, E.; ALIEV, R.; BURILLO, G.. "Radiation Grafting of Dimethylaminoethylmethacrylate onto Poly(propylene)". Radiation Physics and Chemistry, (1998), 52(1-6), p. 193-196.
- [84] BUCIO, E.; ALIEV, R.; BURILLO, G.. "Radiation Grafting of N,N-Dimethylaminoethylmethacrylate and 4-Vinylpyridine onto Polypropylene by the one- and two-step Methods". Polymer Bulletin, (2002), 47(6), p. 571-577.
- [85] BAZUIN, C. G.; TORK, A.. "Generation of Liquid Crystalline Polymeric Materials from Non Liquid Crystalline Components via Ionic Complexation". Macromolecules, (1995), 28(26), p. 8877-8880.
- [86] CARREÓN, M. P.; ALIEV, R.; OCAMPO, R.; BRILLO, G.. "Radiation Grafting of N,N-Dimethylaminoethylmethacrylate onto Poly(ethylene terephthalate)". Polymer Bulletin, (2000), 44, p. 331-335.

- [87] ESPINOSA, S. N.. "Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización". Tese de Doutorado em Engenharia Química apresentada a Universidad Nacional Del Sur, (2001).
- [88] GOOIJER, J. M.. "Polymer Modification in Supercritical and Subcritical Fluids". Tese de Doutorado apresentada a Technische Universiteit Eindhoven (2002).
- [89] CHRISTOV, M.; DOHRN, R.. "High-Pressure Fluid Phase Equilibria. Experimental Methods and Systems Investigated (1994-1999)". Fluid Phase Equilibria (2002), 202, p. 153-218.
- [90] SUÁREZ, J. J.; MEDINA, I.; BUENO, J. L.. "Diffusion Coefficients in Supercritical Fluids: Available Data and Graphical Correlations". Fluid Phase Equilibria (1998), 153, p. 167-212.
- [91] CORAZZA, M. L.. "Equilíbrio de Fases do Sistema Reacional para a Oxidação do Limoneno em CO₂-SC". Dissertação de Mestrado apresentada ao DEQ-UEM, (2002).
- [92] COLTHUP, N. B. H. D. & WILBERLEY, S. E.. "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy". New York: Academic Press, (1964).
- [93] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.. "Spectrometric Identification of Organic Compounds". 3th edition, John Wiley and Sons, Inc., New York, USA (1974).
- [94] MURADIAN, J.. "Espectroscopia no Infravermelho". Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Química – Distribuição Interna, (1977).
- [95] XANTOS, M.; GRENCI, J.; PATEL, S. H.; PATEL, A.; JACOB, C.; DEY, S.; DAGLI S. S.. "Thermoplastic Composites From Maleic Anhydride Modified Post-Consumer Plastics". Polymer Composites (1995), 16(3), p. 204-214.
- [96] GASPAR, A. T. F. S.; KUNITA, M. H.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F.. "Impregnação de Sulfeto de Cobre em Superfície de Polipropileno Modificado". Anais da 23^a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ) (2000), Vol. 01 – QM 42.
- [97] KAVC, T.; KERN, W.. "Surface Modification of Polyethylene by Photochemical Introduction of Sulfonic Acid Groups". Chemical of Materials (2000), 12, p. 1053-1059.
- [98] SUN, S. F.. "Physical Chemistry of Macromolecules. Basic Principles and Issues". Copyright by John Wiley & Sons, Inc. (1994), p. 400-411.

- [99] PERKINS, W. D.. "Fourier Transform – Infrared Spectroscopy- Part I: Instrumentation". Journal of Chemical Education (1986), 63(1) p. A5-A10.
- [100] PERKINS, W. D.. "Fourier Transform – Infrared Spectroscopy- Part II: Advantages of FT-IR". Journal of Chemical Education (1987), 64(11) p. A269-A271.
- [101] COSTA, R. A.; GONÇALVES, M. C.; OLIVEIRA, G.; RUBIRA, A. F.; GALEMBECK, F.. "Polyethylene Adhesion: Pretreatment with Potassium Permanganate". Journal of Applied Polymer Science (1989), 37 p. 3105-3117.
- [102] KONAR, J.; SEM, A. K.; BHOWMICH, A. K.. "Characterization of Grafted Polyethylene by Contact-Angle Histeresis and ESCA Studies". Journal of Applied Polymer Science (1993), 48, p. 1579-1585.
- [103] EVANSON, K. W.; URBAN, M. W.. "Surface and Interfacial FTIR Spectroscopic Studies of Latexes. I. Surfactant-Copolymer Interactions". Journal of Applied Polymer Science (1991), 42, p. 2287-2296.
- [104] GARBASSI, F.; MORRA, M.; OCCHIELLO, E.. "Polymer Surfaces From Physics to Technology". Copyright © by John Wiley & Sons Ltd, New York USA - Reprinted (1995) p. 92-113,.
- [105] CLARK, D. T.; THOMAS, H. R.. "Applications of ESCA to Polymer Chemistry. XVII. Systematic Investigation of the Core Levels of Simple Homopolymers". Journal of Polymer Science (1978), 16, p. 791-820.
- [106] GERENSER, L. J.. "Photoemission Investigation of Silver/Poly(ethylene terephthalate) Interfacial Chemistry: The Effect of Oxygen-Plasma Treatment". Journal of Vacuum Science and Technology (1990), 8(5), p. 3682-3691,.
- [107] STEWART, W. C.; LEU, J.; JENSEN, K. F.. "FTIR and XPS Sutidies of Polyimide/Metal Interface Formation". Materials Research Symposium (1989), 153, p. 285-290.
- [108] HERRMANN, P. S. P.; SILVA, M. A. P.; FILHO, R. B.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H.C.. "Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros". Polímero, Ciência e Tecnologia, ano VII (1997), 4 p. 51-61.
- [109] MAGONOV, S. N.; RENEKER, D. H.. "Characterization of Polymer Surfaces with Atomic Force Microscopy". Annual Review of Materials Science (1997), 27 p. 175-222.

- [110] WERTS, M. P. L.; VAN DER VEGTE, E. W.; HADZIIOANNOU, G.. "Surface Chemical Reactions Probed with Scanning Force Microscopy". Langmuir (1997), 13, p. 4939-4942.
- [111] GUPTA, B.; HILBORN, J.; HOLLENSTEIN, C.; PLUMMER, C. J. G.; HOURIET, R.; XANTHOPOULOS, N.. "Surface Modification of Polyester Films by RF Plasma". Journal of Applied Polymer Science (2000), 78(5), p. 1083-1091,.
- [112] KANE, P. F. & LARRABEE, F.. "Characterization of Solid Surface". New York: Plenum Press, (1974).
- [113] MADELEINE, D. G.; WARD, T. C.; TAYLOR, L. T.. "The Role of Colloid Formation, Imidization, and Aggregation in the Structure of BTDA-ODA Polyimide Films Modified with Gold". Journal of Polymer Science (1988), 26, p. 1641-1655.
- [114] SANTOS, W. L. F.; PORTO, M. F.; KUNITA, M. H.; MUNIZ, E. C.; POVH, N. P.; RUBIRA, A. F.. "Use of Supercritical CO₂ in the Incorporation of Disperse Dye in N,N-Dimethylacrylamide Modified Poly(ethylene terephthalate) Fibers". Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids. Atlanta, Georgia – USA, (2000).
- [115] TUKER, J. D.; LEAR, P. L.; ATKINSON, G. S.; LEE, S.; LEE, S. J.. "Use of Polymeric Compatibilizers in Polypropylene/Calcium Carbonate Composites". Korean Journal of Chemical Engineering (2000), 17(5) p. 506-509.
- [116] LEI J. X.; ZHOU, R.. "Mechanical Properties and Interfacial Interaction of CaCO₃ Filled HDPE Compatibilized with HDPE Functionalized by Ultraviolet Irradiation". Polymer Engineering and Science (2000), 40(7) p. 1529-1533.
- [117] SONG, L. L.; ZHONG, W. H.; ZHANG, Z. G.; SUN, Z. J.. "Quasi-Carbon Fibers and the Composites". Journal of Materials Science & Technology (2000), 16(5) p. 486-490.
- [118] HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X.. "Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science". Copyright © by John Wiley & Sons, Ltd., (1994).
- [119] BADR, Y.; ALI, Z. I.; ZAHARAN, A. H.; KHAFAGY, R. M.. "Characterization of Gamma Irradiated Polyethylene Films by DSC and X-Ray Diffraction Techniques". Polymer International (2000), 49(12) p. 1555-1560.
- [120] LIAO, S. K.; CHANG, P. S. LIN, Y. C.. "Analysis on the Dyeing of Polypropylene Fibers in Supercritical Carbon Dioxide". Journal of Polymer Research – Taiwan (2000), 7(3), p. 155-159.

- [121] CAVALHEIRO, E. T.G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O.. "A influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas". Química Nova (1995), 18(3), p. 305-308.
- [122] MATOS, J. R.; MIYANO, M. H.; SIQUEIRA, L.; MOURA, M. F. V.; LUIZ, J.M.. "Ilustração da Influência da Razão de Aquecimento nos Resultados de Termogravimetria". Química Nova (2000), 23(1), p. 113-115.
- [123] JENKINS, R.; SNYDER, R. L.. "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry". John Wiley & Sons, Inc., New York (1996) V. 138.
- [124] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A.. "DC Electrical Resistivity Measurements in Solids: How to Proceed Correctly". Química Nova (2002), 25(4), p. 639-647.
- [125] SMITS, F. M.. "Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe". Bell System Technical Journal (1958), 37(3), p. 711-718.
- [126] UHLIR, A. Jr.. "The Potentials of Infinite Systems of Sources and Numerical Solutions of Problems in Semiconductor Engineering". Bell System Technical Journal (1955), 34(1), p. 105-128.
- [127] ADAMSON, A. W.. "Physical Chemistry of Surfaces". Fifth Edition, Chapter IV – Copyright by John Wiley & Sons, Inc. New York (1990).
- [128] SHAW, D. J.. "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies". Editora USP, São Paulo (1975).
- [129] DIONÍSIO M.; SOTOMAYOR, J.. "A Surface Chemistry Experiment Using an Inexpensive Contact Angle Goniometer". Journal of Chemical Education (2000), 77(1), p. 59-62.
- [130] GESSER, H. D.. "A Demonstration of Surface Tension and Contact Angle". Journal of Chemical Education (2000), 77(1), p. 58-59.
- [131] Manual de Operação do Fabricante "Contact Angle Meter Model CAM-MICRO".
- [132] MCGUIGGAN, P. M.. "Friction and Adhesion Measurements Between a Fluorocarbon Surface and Hydrocarbon Surface in Air". The Journal of Adhesion (2004), 80, p. 395-408.
- [133] TOMICIC, D.. "Adhesion Measurements of Positive Photoresist on Sputtered Aluminium Surface". Thesis Presented to Department of Science and Technology of Linköping University. Sweden (2002).

- [134] CONG, P.; NANA, H.; IGARI, T.; MORI, S.. "Investigation of the Structure and Tribological Characteristics of Monolayers Deposited by the Langmuir-Blodgett Technique". Applied Surface Science (2000), 167, p. 152-159.
- [135] CORAZZA, M. L.. "Um Estudo sobre Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido-Vapor a Altas Pressões". Dissertação de Doutorado apresentada ao DEQ-UEM, (2004).
- [136] KUNITA, M. H.; GIROTTO, E. M.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F.. "Enxertia de Metacrilato de Glicidila em filmes de polipropileno utilizando CO₂ supercrítico". 26^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química, (2003), Livro de Resumos, QM-010.
- [137] KUNITA, M. H.; GIROTTO, E. M.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F.. "Grafting of Glycidyl Methacrylate on Polypropylene using Supercritical CO₂ Medium". : 11TH International Conference on Surface and Colloid Science, (2003), Book of Abstracts, 078-IA, p. 268.
- [138] Kunita, M. H.; Giroto, E. M.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F.. "Polypropylene Grafted with Glycidyl Methacrylate Using Supercritical CO₂ Medium". V Encontro Brasileiro de Fluidos Supercriticos (2003), Livro de Resumos p. 18.
- [139] KIM, M.; KIYOHARA, S.; KONISHI, S.; TSUNEDA, S.; SAITO, K.; SUGO, T.. "Ring-Opening Reaction of Poly-GMA Chain Grafted onto a Porous Membrane". Journal of Membrane Science (1996), 117, p. 33-38.
- [140] TRIVEDI, D. C.. "Polyanilines". Chapter 12. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Vol. 2. Synthesis and Electrical Properties. John Wiley & Sons (1997).
- [141] GENIES, E. M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M.; TSINTAVIS, C.. "Polyaniline: A Historical Survey". Synthetic Metals (1990), 36(2), p. 139-182.
- [142] MATTOSO, L. H. C.. "Polianilinas: Síntese, Estrutura e Propriedades". Química Nova (1996), 19(4), p. 388-399.
- [143] ZHANG, M. C.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.; TAN, K. L.. "Consecutive Graft Copolymerization of Glycidyl Methacrylate and Aniline on Poly(Tetrafluoroethylene) Films". Langmuir (2000), 16(24), p. 9666-9672.
- [144] PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.. "Introduction to Spectroscopy". Saunders College Publishing – USA (1996).
- [145] MORI, M.; UYAMA, Y.; IKADA, Y.. "Surface Modification of Polyethylene Fiber by Graft Polymerization". Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, (1994), 32, p. 1683-1690.
- [146] UCHIDA, E.; UYAMA, Y.; IKADA, Y.. "Grafting of Water-Soluble Chains onto a Polymer Surface". Langmuir, (1994), 10, p. 481-485.

-
- [147] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.. Popymer Handbook, 2nd ed.; John Wiley and Sons: New York, (1975).
- [148] ESPINOSA, M. H.; DEL TORO, P. J. O.; SILVA, D. Z.. "Microstructural Análisis of Poly(glicidyl methacrylate) by ¹H and ¹³C NMR Spectroscopy". Polymer, (2001), 42, p. 3393-3397.
- [149] MÜLLER, A. J.; HERNANDES, Z. H.; ARNAL, M. L.; SÁNCHEZ, J. J.. "Successive self-nucleation/annealing (SSA): A novel technique to study molecular segregation during crystallization". Polymer Bulletin, (1997), 39, p. 465-472.
- [150] ZULFIQAR, S.; ZULFIQAR, M.; NAWAZ, M.; McNEILL, I. C.; GORMAN, J. G.. "Thermal Degradation of Poly(glycidyl methacrylate)". Polymer Degradation and Stability (1990), 30(2), p. 195-203.
- [151] PAN, Y. K.; RUAN, J. M.; ZHOU, D. F.. "Solid-Phase Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene". Journal of Applied Polymer Science (1997), 65(10), p. 1905-1912.
- [152] GARCIAS, D. H.; ZHANG, D.; LIANOS, L.; IBACH, W.; SHEN, Y. R.; SOMORJAI, G. A.. "A Study of the Glass Transition of Polypropylene Surfaces by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy and Scanning Atomic Force Microscopy". Chemical Physics (1999), 245, p. 277-284.
- [153] GARCIAS, D. H.; SOMORJAI, G. A.. "Continuum Force Microscopy Study of the Elastic Modulus, Hardness and Friction of Polyethylene and Polypropylene Surfaces". Macromolecules (1998), 31, p. 1269-1276.
- [154] DANCH, A.; OSABA, W.. "Thermal Analysis and Free Volume Study of Polymeric Supermolecular Structures". Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2004), 78, p. 923-932.
- [155] CHEN, Y.; KANG, E. T.; NEOH, K. G.. "Oxidative Graft Polymerization of Aniline on Modified Si(100) Surface". Macromolecules (2001), 34(10), p. 3133-3141.
- [156] ASTURIAS, G. E.; MACDIARMID, A. G.; MCCALL, R. P.; EPSTEIN, A. J.. "The Oxidation State of "Emeraldine" Base". Synthetic Metals (1989), 29(1), p. E157-E162.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)