

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
Campinas - SP**

**MISCIBILIDADE E SEPARAÇÃO DE FASES
DE BLENDS POLIMÉRICAS**
Tese de Doutorado

EDVANI CURTI MUNIZ

Orientadora: Profa. Dra. SUZANA PEREIRA NUNES

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR EDVANI CURTI
MUNIZ E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA NO DIA 19.03.93. A COMISSÃO
JULGADORA FOI CONSTITUÍDA PELOS SEGUINTE PROFESSORES DOUTORES:



Presidente: SUZANA PEREIRA NUNES
Instituto de Química - UNICAMP;

Membros: AILTON DE SOUZA GOMES
Instituto de Macromoléculas - UFRJ;

JOSÉ ALEXANDRINO DE SOUZA
Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar;

MARCO AURÉLIO DE PAOLI
Instituto de Química - UNICAMP;

ROY EDWARD BRUNS
Instituto de Química - UNICAMP.

CURRICULUM VITAE

1. Nome: EDVANI CURTI MUNIZ

2. Endereço: Departamento de Química - Universidade Estadual de Maringá
Avenida Colombo, 3690 - 87020-900 - MARINGÁ - PR.

3. Graduação: Licenciado em Química, Universidade Estadual de Maringá
(1978-1992).

4. Pós-Graduação: a) Mestre em Engenharia, área de concentração: ciência dos materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, Escola de Engenharia da UFRGS, Porto Alegre - RS. Tese: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE RETICULADOS TRIDIMENSIONAIS DERIVADOS DO POLI(ISOPRENO), apresentada em 08.10.86. Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio de Araújo.

b) Doutor em Ciências, área de concentração: físico-química, Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas - SP. Tese: MISCIBILIDADE E SEPARAÇÃO DE FASES DE BLENDS POLIMÉRICAS, apresentada em 19.03.93. Orientadora: Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes.

5. Trabalhos publicados:

RUBIO, D.A.R. e MUNIZ, E.C. Influência do Brometo de Cetiltrimetilamônio na Degradação do Endosulfan em Solos. *Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira.* no Prelo, 1992.

MUNIZ, E.C., VASQUEZ, P.A.M., BRUNS, R.E. NUNES, S.P. e WOLF, B.A. Polymer-Polymer Miscibility Evaluation by Acoustic Emission. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, v. 13, p. 45-53, 1992.

MUNIZ, E.C., NUNES, S.P. e WOLF, B.A. Shear Influence on the Phase Separation of Oligomer Blends. submetido à revista *Makromol. Chem.*

Oração e trabalho são os recursos
mais poderosos na criação moral do homem.
A oração é o íntimo sublimar-se d'alma
pelo contato com Deus.
O trabalho é o inteirar, o desenvolver,
o apurar das energias do corpo e do espírito,
mediante ação contínua sobre si mesmo
e sobre o mundo onde labutamos...
Quem quer, pois, que trabalhe, está em oração ao
Senhor.

Rui Barbosa

À Ivete, minha querida esposa.

Às minhas filhas, Simone e Suzana.

Ao meu pai.

À minha mãe, *in memoriam*.

AGRADECIMENTOS

À Suzana pela orientação sempre segura, pelo apoio e amizade.

Ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade.

Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck pela cooperação.

Aos colegas do laboratório, pela amizade e o excelente convívio durante a execução desta tese.

Ao Prof. Dr. B.A. Wolf pelas valorosas discussões dos resultados dos capítulos 2 e 4.

Ao Prof. Dr. R.E. Bruns pelo apoio e colaboração prestada nas análises quimiométricas dos espectos acústicos.

Ao Marcos A. Lopes e ao Prof. Pedro A. M. Vasquez pelo auxílio prestado na elaboração do programa de aquisição de dados utilizado nos capítulos 3 e 4.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA, de Jaguariúna - SP, pelo empréstimo do reômetro utilizado para as medidas de viscosidade constantes no capítulo 2.

Aos professores e funcionários do IQ-UNICAMP que com dedicação e presteza colaboraram para a realização deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Aos meus amigos.

Finalmente, agradeço a Deus pelo objetivo que penso ter alcançado.

CONTRIBUIÇÕES EM CONGRESSOS

1. MUNIZ, E.C., NUNES, S.P. e WOLF, B.A. Separação de fases em blendas de PEG/PPG de baixo peso molecular sob cisalhamento. Apresentado na 13.a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 1990. Livro de Resumos, FQ-31.
2. MUNIZ, E.C., NUNES, S.P. e WOLF, B.A. Rheological and thermodynamic behaviour of low molecular weight PEG/PPG blends. Apresentado no IV Macromolecular Colloquium Freiburg-Porto Alegre, outubro de 1990. Livro de Resumos, p. 86.
3. MUNIZ, E.C., VASQUEZ, P.A.M., BRUNS, R.E., NUNES, S.P. e WOLF, B.A., Determinação da Miscibilidade de pares poliméricos por emissão acústica. Apresentado na 14.a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 1991. Livro de Resumos, FQ-22.
4. MUNIZ, E.C., NUNES, S.P. e WOLF, B.A., Separação de fases em blendas de poli(etileno glicol)/poli(propileno glicol) de baixo peso molecular: comportamento reológico, termodinâmico e cinético. Apresentado na 14.a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 1991. Livro de Resumos, FQ-28.
5. MUNIZ, E.C. e NUNES, S.P., Estudo da cinética de separação de fases em blendas de poli(etileno glicol)/poli(propileno glicol) de baixo peso molecular por espalhamento de luz. Apresentado no I Congresso Brasileiro de Polímeros, promovido pela ABPol, novembro de 1991. Anais p. 142-7.

6. MUNIZ, E.C. e NUNES, S.P., Cinética de separação de fases em blendas de poli(etileno glicol) / poli(propileno glicol) de baixo peso molecular. Apresentado na 15.a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 1992. Livro de Resumos, FQ-71.
7. MUNIZ, E.C., NUNES, S.P. e WOLF, B.A., Separação de fases em blendas de poli(etileno glicol)/poli(propileno glicol) de baixo peso molecular sob fluxo. Apresentado na 15.a Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, maio de 1992. Livro de Resumos, FQ-72.
8. MUNIZ, E.C., BRUNS, R.E., NUNES, S.P. e WOLF, B.A., Acoustic Emission as a method for polymer-polymer miscibility evaluation. Apresentado no V Macromolecular Colloquium Freiburg-Porto Alegre, outubro de 1990. Livro de Resumos, p. 49.

PUBLICAÇÕES

1. MUNIZ, E.C., VASQUEZ, P.A.M., BRUNS, R.E., NUNES, S.P. e WOLF, B.A. Polymer-polymer miscibility evaluation by acoustic emission. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, v. 13, p. 45-53, 1992.
2. MUNIZ, E.C., NUNES, S.P. e WOLF, B.A. Shear Influence on the Phase Separation of Oligomer Blends. Submetido à revista *Makromol. Chem.*

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS	4
1.1.1 - Diagramas de fases	9
1.2 - TÉCNICAS UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DE MISCIBILIDADE	15
1.2.1 - Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)	15
1.2.2 - Ressonância magnética nuclear - RMN	16
1.2.3 - Espectroscopia de fluorescência	17
1.2.4 - Espectroscopia no infravermelho	17
1.2.5 - Calorimetria de análogos	18
1.2.6 - Microscopia	18
1.2.7 - Métodos envolvendo luz transmitida e luz espalhada	19
1.2.7.1 - Transparência	19
1.2.7.2 - Determinação do ponto de névoa ("cloud point")	20
1.2.7.3 - Espalhamento de luz	21
 CAPÍTULO 2 - SEPARAÇÃO DE FASES EM FLUXO	 23
2.1 - INTRODUÇÃO	23
2.1.1 - Alguns fundamentos de reologia	23
2.1.2 - Influência do cisalhamento na separação de fases	24
2.1.2.1 - Sistemas de baixa massa molar	25
2.1.2.2 - Sistemas polímero/solvente	25
2.1.2.3 - Sistemas polímero-polímero	26
2.1.3 - Modelo de energia armazenada em fluxo	27
2.2 - OBJETIVO	29
2.3 - PARTE EXPERIMENTAL	29
2.3.1 - Materiais e Equipamentos	29
2.3.1.1 - Materiais	29

2.3.1.2 - Equipamentos	33
2.3.2 - Procedimento	33
2.3.2.1 - Separação de fases em repouso	33
2.3.2.2 - Curvas de coexistência	36
2.3.2.3 - Separação de fases sob cisalhamento	37
2.3.2.4 - Efeito do cisalhamento sobre a viscosidade	38
2.3.2.5 - Curvas de viscosidade em função de composição	39
2.3.2.6 - Influência de pontes de hidrogênio	39
2.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
2.4.1 - Diagrama de fases em repouso	40
2.4.2 - Curvas de coexistência	44
2.4.3 - Curvas de viscosidade em função de composição	45
2.4.4 - Curvas de viscosidade em função de temperatura	48
2.4.5 - Observação de separação de fases por microscopia óptica	50
2.4.6 - Curvas de viscosidade em função de cisalhamento	52
2.4.7 - Diagrama de fases sob cisalhamento	53
2.4.8 - Energia de ativação de fluxo (E^*)	55
2.4.9 - Influência do cisalhamento na separação de fases de sistemas EG/PGEG/PG	59
2.4.10 - Parâmetro de interação	61
2.5 - CONCLUSÕES	67
 CAPÍTULO 3 - MECANISMOS E CINÉTICA DE SEPARAÇÃO DE FASES	 69
3.1 - INTRODUÇÃO	69
3.1.1 - Mecanismos de separação de fases	69
3.1.1.1 - Nucleação e Crescimento - NG	71
3.1.1.2 - Decomposição "Spinodal" - SD	71
3.1.2 - Teoria de Cahn-Hilliard para decomposição "spinodal"	73
3.1.3 - Comparação da teoria com experimentos	76
3.1.4 - Comparação dos mecanismos SD e NG por espalhamento de luz	77
3.2 - OBJETIVO	78
3.3 - PARTE EXPERIMENTAL	78
3.3.1 - Materiais e equipamentos	78
3.3.1.1 - Materiais	78
3.3.1.2 - Equipamentos	79
3.3.2 - Montagem do equipamento para espalhamento de luz e	

procedimento experimental	79
3.3.2.1 - Procedimento experimental	80
3.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
3.4.1 - Determinação da temperatura "spinodal" através de medidas de espalhamento de luz	82
3.4.2 - Determinação de q_m e de q_c	86
3.4.3 - Determinação da distância periódica	89
3.4.4 - Observação da separação de fases no microscópio óptico	92
3.4.5 - Detecção de dois halos de espalhamento durante a separação de fases	94
3.5 - CONCLUSÕES	102
CAPÍTULO 4 - AVALIAÇÃO DA MISCIBILIDADE POLÍMERO-POLÍMERO	
ATRAVÉS DE EMISSÃO ACÚSTICA	103
4.1 - INTRODUÇÃO	103
4.1.1 - Emissão acústica em polímeros	104
4.1.2 - Análise quantitativa dos sinais acústicos	105
4.1.3 - Métodos de reconhecimento de Padrões	106
4.1.3.1 - Regra do vizinho mais próximo - KNN	106
4.1.3.2 - Análise de componentes principais - PCA	107
4.1.3.3 - Similaridade por analogia de classes - SIMCA	109
4.2 - OBJETIVO	109
4.3 - PARTE EXPERIMENTAL	110
4.3.1 - Materiais e equipamentos	110
4.3.1.1 - Equipamentos	110
4.3.1.2 - Materiais	110
4.3.2 - Procedimento	111
4.3.2.1 - Preparação da junta	111
4.3.2.2 - Teste de despelamento	111
4.3.2.3 - Aquisição computacional dos sinais acústicos	112
4.3.2.4 - Calibração do sistema	114
4.3.2.5 - Análise dos dados	115
4.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	115
4.4.1 - Classificação pela análise de componentes principais - PCA	118
4.4.2 - Classificação pela regra do vizinho mais próximo - KNN	118

4.4.3 - Classificação pela similaridade e analogia de classe - SIMCA	121
4.5 - CONCLUSÕES	125
 CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	 126
 CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 128

RESUMO

A miscibilidade é um dos parâmetros mais importantes na produção e desenvolvimento de blendas poliméricas. Em blendas parcialmente miscíveis as propriedades finais e a morfologia são dependentes das condições de separação de fases. Neste trabalho são estudadas separação de fases e miscibilidade com os seguintes enfoques:

- i) influência do cisalhamento na separação de fases de blendas de oligômeros de etileno glicol e propileno glicol (EG/PG);
- ii) mecanismo e cinética de separação de fases do sistema EG/PG;
- iii) emissão acústica como método de avaliação de miscibilidade de pares poliméricos.

Na primeira parte, a separação de fases de sistemas EG/PG com diferentes massas molares foi investigada por medidas de viscosidade em vários cisalhamentos. Foram determinados diagramas de fases estáticos e em fluxo. Foram estimadas as condições críticas nas duas situações. Foi verificado que a temperatura e a composição crítica são alteradas sob cisalhamento. Este efeito, não usual em sistemas oligoméricos, desaparece após a metilação dos componentes da blenda. Isto pode ser explicado considerando que a energia livre em fluxo é variada quando agregados formados por pontes de hidrogênio se alinham na direção do fluxo.

Na segunda parte do trabalho, foi montado um equipamento simples para medida de espalhamento de luz, com a finalidade de se seguir a cinética de separação de fases do sistema EG/PG e determinar pontos da curva "spinodal". Além do halo de espalhamento devido à separação de fases no "bulk" do sistema e que segue o comportamento característico de decomposição "spinodal", um outro halo foi observado. Este é um fenômeno de superfície,

atribuído ao molhamento preferencial do vidro do porta-amostra por um dos componentes da blenda em temperaturas próximas à separação de fases e é máximo em composições correspondentes ao máximo do diagrama de fases.

Na última parte do trabalho foi introduzido um novo método para avaliação da miscibilidade polímero-polímero: a emissão acústica. Foram obtidos espectros acústicos durante o despelamento de juntas de filmes de polímeros em equipamento montado no laboratório. Utilizou-se como modelo o sistema poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA)/poli(cloreto de vinila) (PVC) para o qual a miscibilidade aumenta com o teor de acetato de vinila (VA) no EVA, embora PVC/EVA com 100% de VA seja imiscível. Foram analisadas cinco categorias de juntas com diferentes teores de VA (0%, 10%, 18%, 29% e 100%). As categorias com 18 e 29% de VA apresentaram espectros acústicos muito mais intensos que as juntas imiscíveis (0%, 10% e 100% de VA). Estes espectros foram submetidos a três diferentes testes quimiométricos de classificação e reconhecimento de padrões: KNN, SIMCA e análise de componentes principais. Espectros acústicos obtidos a partir de um mesmo par são reprodutíveis. Espectros acústicos de pares diferentes podem ser separados em classes diferentes de acordo com sua miscibilidade. Foi também detectada uma influência da elasticidade do material provocando um amortecimento do sinal acústico.

ABSTRACT

Miscibility is an important point in the production and development of polymer blends. The final properties of partially miscible blends depend on the phase separation conditions. In this work, the following subjects in this field were investigated:

- i) shear influence on phase separation of oligomeric ethylene glycol and propylene glycol (EG/PG) blends.
- ii) mechanism and phase separation kinetics of EG/PG blends.
- iii) acoustic emission as a method for polymer-polymer miscibility evaluation.

In the first part of this work, the phase separation of EG/PG systems with different molecular weights were investigated by viscosity measurements at various shear rates. Phase diagrams at rest and under flow were obtained. Critical conditions were evaluated for both conditions. It was verified that the shear changes the temperature and critical composition. The effect is unusual in oligomeric systems and vanishes after the blends components are methylated. This may be explained considering that the free energy under shear is changed when the polymer aggregates due to hydrogen bonds are aligned in the flow direction.

In the second part of this work, a simple equipment for light scattering measurements was mounted in the laboratory in order to study the phase separation process in EG/PG blends. Two light scattering patterns were observed: the slow one is related to the bulk phase separation and obeys the spinodal decomposition theory. The quick one is related to the wetting transition, a surface phenomena. The effect is maximum for compositions near the maximum of the phase diagram.

In the last part of this work, a new method for polymer-polymer miscibility evaluation, the acoustic emission, was introduced. Acoustic spectra were obtained during peel tests of polymer joints using an equipment entirely mounted in the laboratory. Polyethylene-co-Poly(vinyl acetate)/Poly(vinyl chloride) (PVC/EVA) was used as a model system for which the miscibility increases with the VA contents in EVA, although the PVC/EVA with 100% VA is an immiscible pair. PVC/EVA joints with 0, 10, 18, 29 e 100% VA content were analysed. More intense acoustic emissions were obtained for miscible joints (18 and 29% VA). The spectra obtained were submitted to the following chemometric pattern recognition techniques: principal component analysis (PCA), K-nearest neighbour (KNN) and similarity classification by class analogy (SIMCA). Acoustic spectra obtained from different joints could be classified in accordance with its miscibility. An elasticity influence, leading to a damping of the acoustic signal for high VA contents was also detected.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

A mistura de dois ou mais polímeros, formando uma blenda polimérica, em muitos casos, tem atraído mais atenção do que a própria síntese de polímeros no desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Isto se deve principalmente à possibilidade de obter materiais com propriedades diferentes e em muitos casos melhores que as dos polímeros puros, sem investimentos em novas rotas de síntese de polímeros.

Misturar dois ou mais polímeros envolve uma entropia combinatorial muito pequena, quando comparada com sistemas de baixa massa molar. Devido a isto, blends poliméricas são na sua maioria imiscíveis. Blends imiscíveis tendem a separar fases formando misturas heterogêneas. Em blends miscíveis existem interações específicas entre grupos das cadeias dos diferentes polímeros. Estas interações são responsáveis por uma entalpia negativa de mistura. Isto compensa a pequena entropia envolvida abaixando a energia livre de Gibbs e provocando uma estabilização termodinâmica no sistema polimérico.

Na literatura são apresentadas boas revisões sobre blends poliméricas (Krause, 1972; Paul e Newman, 1978; Olabisi e colaboradores, 1979; Paul e Barlow, 1980; Utracki, 1989 e Ewie, 1985). Nos trabalhos de Krause e colaboradores (1978) são apresentadas amplas listagens de blends miscíveis, imiscíveis e cerca de uma centena de blends parcialmente miscíveis. Segundo Utracki (1989), a quantidade de blends miscíveis tem aumentado muito nos últimos anos. No entanto, blends miscíveis são ainda minoria e por isso são tratadas como casos especiais.

O aspecto econômico é uma das principais forças motrizes responsáveis pelo grande e rápido desenvolvimento de blends poliméricas. Anualmente são publicadas em todo o mundo cerca de 4.500 patentes envolvendo blends poliméricas. Utracki (1989) apresenta tabelas contendo cerca de três centenas de patentes mais importantes e recentes. Nas tabelas são fornecidas

informações sobre composição, principais propriedades e a empresa ou instituição que requer a patente. O desenvolvimento de um material polimérico com propriedades previamente definidas, a partir de misturas de polímeros já disponíveis, é mais viável economicamente do que pesquisar novas rotas de síntese e construir plantas para sintetizá-lo. Além disso, as várias combinações possíveis envolvendo estrutura-propriedade-composição permitem uma grande versatilidade na preparação de blendas poliméricas (Paul e Barlow, 1980).

No entanto, o desenvolvimento de uma blenda não é uma tarefa trivial. Ao contrário, envolve vários ramos importantes da ciência. Alguns dos tópicos envolvidos são inter-relacionados como apresentado no diagrama de blocos da Figura 1.1.

A miscibilidade é um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento de blendas poliméricas. Blendas imiscíveis possuem propriedades mecânicas insatisfatórias e geralmente precisam ser

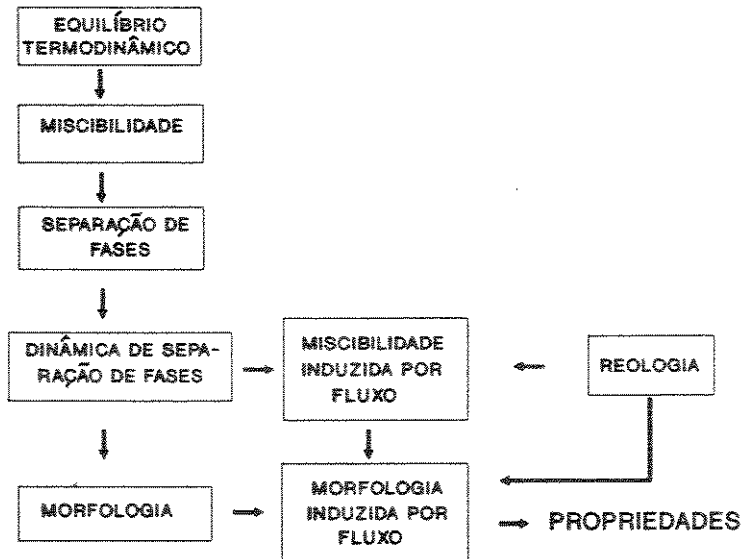


Figura 1.1 - Inter-relação dos vários tópicos envolvidos no desenvolvimento de uma blenda polimérica.

compatibilizadas (Paul e Barlow, 1980; Fox e Allen, 1985). A esta altura os termos miscíveis e compatíveis devem ser esclarecidos. Blendas miscíveis possuem uma só fase, ao contrário das imiscíveis. Blendas compatíveis são misturas poliméricas atrativas comercialmente por possuírem algumas propriedades físicas melhores que a dos constituintes (Utracki, 1989), podendo apresentar mais de uma fase. Blendas imiscíveis podem ser compatibilizadas por adição de agentes compatibilizantes. Na compatibilização ocorre um abaixamento na tensão interfacial, gerando uma boa adesão entre as fases (Olabisi e colaboradores, 1979; Utracki, 1989) e uma melhoria das propriedades. Nesta tese o termo miscível será usado para descrever misturas de dois ou mais componentes que possuem uma única fase. Segundo Adamson (1986), a existência de uma única fase pode ser um conceito muito mais relativo do que absoluto e depende do método utilizado para a sua determinação. Várias técnicas têm sido utilizadas para a avaliação de miscibilidade em blendas poliméricas. Algumas técnicas são descritas na seção 1.2 deste capítulo. O capítulo 4 é dedicado à introdução de um novo método para avaliação de miscibilidade polímero-polímero: a emissão acústica.

A miscibilidade de sistemas poliméricos pode ser afetada por cisalhamento durante fluxo, principalmente em condições próximas da separação de fases (Wolf, 1984; Rangel-Najafale e colaboradores, 1984; Tirrel, 1986). O capítulo 2 é dedicado ao estudo da influência do cisalhamento na separação de fases. Foi investigada a separação de fases líquido-líquido de oligômeros de etileno glicol e propileno glicol (EG/PG) sob cisalhamento.

Sistemas miscíveis em uma condição podem separar fases em outras condições. A dinâmica de separação de fases envolvida depende das características termodinâmicas do sistema (Siggia, 1979; Hashimoto, 1987). A morfologia final da blenda depende da dinâmica de separação de fases e do cisalhamento ao qual foi submetida. Para melhor investigar estas inter-relações normalmente são utilizados sistemas modelo. Entre os vários

tipos de sistemas modelo incluem-se os constituídos por compostos de baixa massa molar (*Utracki*, 1989). No capítulo 3 é descrito o estudo cinético de separação de fases de blendas de EG/PG em repouso.

1.1 - ASPECTOS TERMODINÂMICOS

A miscibilidade de uma mistura qualquer é determinada pela energia livre molar de Gibbs da mistura, $\Delta\bar{G}_m$, que é relacionada com a entalpia de mistura $\Delta\bar{H}_m$ e com a entropia de mistura $\Delta\bar{S}_m$ através da equação

$$\Delta\bar{G}_m = \Delta\bar{H}_m - T \Delta\bar{S}_m \quad (1.1)$$

onde T é a temperatura absoluta. Para que um sistema seja miscível, $\Delta\bar{G}_m$ deve ser negativa e ainda satisfazer um requisito adicional:

$$\left. \frac{\partial^2 \Delta\bar{G}_m}{\partial \varphi_2^2} \right|_{T,P} > 0 \quad (1.2)$$

onde φ_2 é a composição (aqui, em fração volumétrica) do componente 2 e P a pressão.

Para descrever com alguma aproximação a termodinâmica de misturas polímero-polímero, a equação 1.1 deve ser modificada seguindo uma extensão do desenvolvimento matemático proposto por *Flory* (1942) e por *Huggins* (1942) para soluções poliméricas (sistemas constituídos de polímero-solvente). Embora a teoria de *Flory-Huggins* não descreva completamente o comportamento termodinâmico de soluções poliméricas (*Olabisi e colaboradores*, 1979; *Cowie*, 1989) ela descreve com boa aproximação o equilíbrio de fases daquelas soluções. A parte entrópica da equação 1.1 é dada por um termo de entropia de mistura combinatorial,

$$\Delta \bar{S}_m = -R \left(\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 \right) \quad (1.3)$$

onde r_1 é o número de unidades repetitivas por cadeia polimérica (ou o grau de polimerização) do componente 1. A entalpia de mistura pode ser expressa através de um parâmetro de interação por segmento de polímero, segundo *van Laar* (Paul e Barlow, 1980; Cowie, 1985):

$$\Delta \bar{H}_m = R T \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (1.4)$$

onde χ_{12} é o parâmetro de interação de *Flory-Huggins* entre os componentes 1 e 2. Equações 1.3 e 1.4 podem ser agrupadas segundo a equação 1.1 obtendo-se a seguinte equação para blendas poliméricas:

$$\Delta \bar{G}_m = R T \left(\frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (1.5)$$

O termo entrópico da equação 1.5 fornece informações de como a massa molar dos componentes afeta $\Delta \bar{G}_m$. Em misturas de baixa massa molar a entropia combinatorial é grande, tanto que sistemas imiscíveis de baixa massa molar são verificados somente nos casos onde a entalpia de mistura é grande e positiva. Porém, em muitos sistemas, como o estudado por *Cooper e Booth* (1977), existem interações específicas entre os componentes, as quais são responsáveis por uma entalpia de mistura quase nula ou negativa favorecendo a miscibilidade. Esta é uma consideração importante quando se trata de blendas poliméricas, onde as massas molares dos componentes são grandes e a pequena entropia combinatorial não mais compensa uma entalpia de mistura positiva.

A pequena entropia combinatorial em blendas poliméricas é facilmente entendida com o auxílio da Figura 1.2, baseada no modelo proposto por *Flory* (1942) onde é construída uma rede que possui 100 divisões iguais. Esta rede é completada com 50 esferas escuras e 50 esferas claras, de tal forma que cada esfera ocupa uma única divisão. A colocação das esferas na rede se dá de forma aleatória. Segundo *Paul e Barlow* (1980), o número de diferentes formas que estas esferas podem ser colocadas na rede é da ordem de 10^{30} . Um destes arranjos é esquematizado na Figura 1.2.a. Se, antes de serem adicionadas na rede, 10 esferas de cada tipo foram conectadas uma a outra, de forma a obter 5 cadeias lineares de cada tipo de esferas, o número de diferentes arranjos possíveis diminui abruptamente para cerca de 10^3 . Um dos possíveis arranjos é ilustrado na Figura 1.2.b. Isto explica uma situação que é bastante comum: dois diferentes tipos de monômeros são miscíveis entre si, porém seus respectivos polímeros não o são. Isto também explica a importância das interações específicas entre os diferentes polímeros para a miscibilidade de uma blenda.

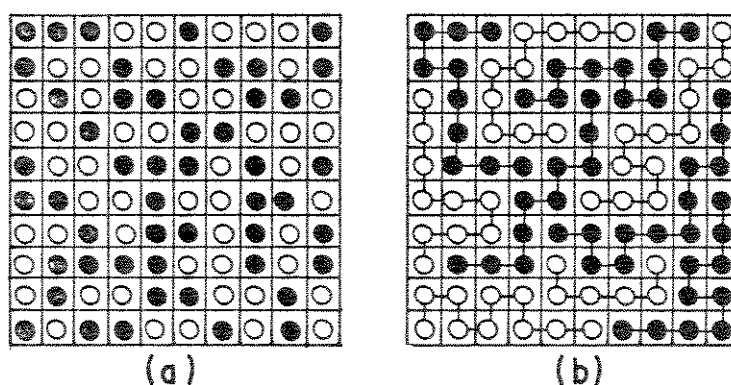


Figura 1.2 - Rede com 100 divisões iguais contendo: (a) 50 esferas escuras e 50 esferas claras, o número total de arranjos diferentes é cerca de 10^{30} ; (b) 5 cadeias lineares de esferas escuras e 5 cadeias lineares de esferas claras, cada uma com 10 esferas conectadas, o número total de arranjos diferentes é cerca de 10^3 , conforme *Paul e Barlow* (1980).

A equação 1.4 descreve a entalpia de mistura de uma forma muito simplificada. O parâmetro de interação de *Flory-Huggins*, além de conter o termo entálpico contém também todas as contribuições não combinatoriais que não são contempladas na equação 1.3. As contribuições não combinatoriais decorrem das interações específicas. Na presença de interações específicas a distribuição das cadeias ou dos seus segmentos deixa de ser puramente aleatória. Então, χ possui uma componente entálpica e outra entrópica:

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (1.6)$$

o termo entálpico pode ser obtido conhecendo-se a dependência de χ da temperatura: $\chi_H = -T (\partial\chi/\partial T)$ e o termo entrópico é obtido por subtração: $\chi_S = \chi - \chi_H$.

Pela teoria de *Flory-Huggins*, em sua forma original, χ varia com a temperatura e é independente da composição. Posteriormente foi verificado que χ depende também da composição e foi então sugerido por *Koningsveld e colaboradores* (1974) que χ seja substituído por uma função g . Esta função varia com a temperatura e com a composição da seguinte forma

$$g = g_0 + g_1 \varphi_2 + g_2 \varphi_2^2 \quad (1.7)$$

onde g_0 , g_1 e g_2 são constantes com a composição e dependem da temperatura. Desta forma, a equação 1.5 pode ser reescrita como

$$\frac{\Delta \bar{G}_m}{RT} = \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + g \varphi_1 \varphi_2 \quad (1.8)$$

Para avaliar a miscibilidade, considera-se o parâmetro de interação crítico, g_c , acima do qual é possível a existência de duas fases. g_c pode ser calculado a partir da segunda e da terceira derivadas de $\Delta\bar{G}_m$ em função da composição (equação 1.8). Considerando-se os requisitos de ponto crítico (que são dados pela equação 1.13, seção 1.1.1.), obtém-se a expressão

$$g_c = 0,5 \left(\frac{1}{r_1^{1/2}} + \frac{1}{r_2^{1/2}} \right)^2 \quad (1.9)$$

O parâmetro de interação crítico g_c expresso como uma função de grau de polimerização r_1 é mostrado na Tabela 1.1. Um aumento de r_1 e de r_2 provoca um decréscimo em g_c . Para que uma blenda com altíssima massa molar seja miscível, ela deverá possuir g negativo ou nulo. Quando a massa molar não é alta (no caso de oligômeros) uma blenda pode ser miscível se possuir g positivo porém pequeno.

Tabela 1.1 - Variação de g_c com valores de r_1 e de r_2 arbitrariamente escolhidos.

Sistema	r_1	r_2	g_c
Solvente-solvente	1	1	2,0
Solvente-polímero	1	∞	0,5
Polímero-polímero	∞	∞	0

1.1.1 - Diagramas de fases

Na Figura 1.3 é apresentada a variação de $\Delta \bar{G}_m$ com a composição para três diferentes condições de miscibilidade. Na curva 1 $\Delta \bar{G}_m$ é sempre negativa e $\partial^2 \Delta \bar{G}_m / \partial \phi_1^2 > 0$. Isto é, a curva é côncava e o sistema é miscível em todo o intervalo de composição. Como o potencial químico, μ_i , é dado pela equação

$$\left. \frac{\partial \Delta \bar{G}}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_j} = \mu_i \quad (1.10)$$

onde n_i é o número de moles do componente i , μ_i pode ser obtido a partir da tangente da curva apresentada na Figura 1.3.

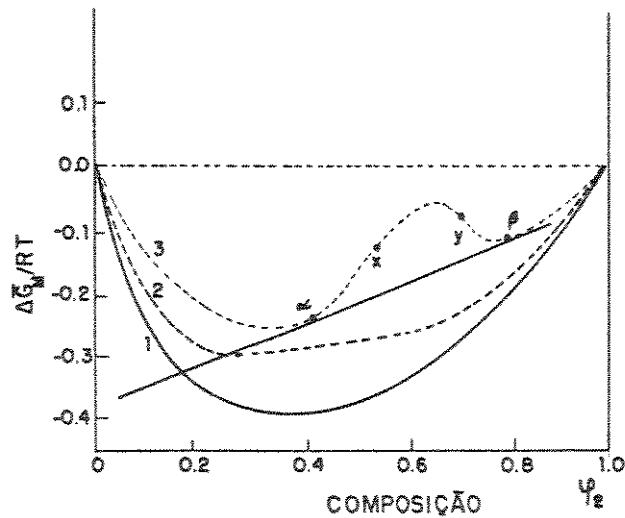


Figura 1.3 - Curvas de energia livre de Gibbs em função de composição em três diferentes condições de miscibilidade: curva 1: completamente miscível; curva 2: condição crítica e curva 3: parcialmente miscível.

Para que duas fases α e β coexistam em equilíbrio, é necessário que o potencial químico de qualquer componente i seja igual em cada fase

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad (1.11)$$

Na curva 3 é apresentada a dependência da energia livre da composição para uma situação de miscibilidade parcial. Nos intervalos $0 < \varphi_2 < \alpha$ e $\beta < \varphi_2 < 1$ o sistema é completamente miscível. Entre os pontos de inflexão α e ψ , a curva é convexa e o sistema é termodinamicamente instável. Isto quer dizer que uma mistura com composição $\alpha < \varphi_2 < \psi$ pode ter sua energia livre diminuída quando separada em duas fases com composições diferentes. Após a separação, as fases terão, no equilíbrio, composição α e β , respectivamente, que são os pontos com tangente comum daquela curva. Portanto, na curva 3 as fases α e β estão em equilíbrio termodinâmico.

Para misturas com composição nos intervalos $\alpha < \varphi_2 < \alpha$ e $\psi < \varphi_2 < \beta$, há uma barreira de energia livre para que se inicie a separação de fases. A separação de fases se inicia somente se ocorrerem grandes flutuações de concentração (Hashimoto, 1987). Assim, os intervalos de composição entre α e α e entre ψ e β são considerados região de metaestabilidade. Nos pontos de inflexão α e ψ tem-se

$$\frac{\partial^2 \Delta \bar{G}_m}{\partial \varphi_2^2} = 0 \quad (1.12)$$

A curva 2 da Figura 1.3 é achatada ($\partial^2 \Delta \bar{G}_m / \partial \varphi_2^2 \approx 0$) em um intervalo grande de composição. Os pontos de inflexão e os pontos de tangência comum são coincidentes. Esta é uma característica da curva de $\Delta \bar{G}_m$ em função de composição obtida na temperatura crítica (Paul e colaboradores, 1985). As curvas 1, 2 e 3 pode representar a dependência de $\Delta \bar{G}_m$ da composição para um sistema em três temperaturas diferentes. Conhecendo-se os pontos de inflexão

em várias temperaturas, determina-se a curva "spinodal". A curva "spinodal" é obtida quando este conjunto de pontos de inflexão são colocados em um gráfico temperatura-composição, como na Figura 1.4. Conhecendo-se os pontos de tangente comum, determina-se a curva binodal. A curva binodal separa as regiões homogênea e heterogênea. Já a curva "spinodal" divide a região heterogênea em metaestável e instável. A separação de fases iniciada na região instável ocorre por decomposição "spinodal". Se a separação de fases se iniciar na região metaestável, ela seguirá o mecanismo de nucleação e crescimento. No capítulo 3 estes dois tipos de mecanismos de separação de fases são descritos e discutidos com maiores detalhes. As curvas binodal e "spinodal" tocam-se no ponto crítico, onde

$$\frac{\partial^2 \Delta \bar{G}_m}{\partial \phi_2^2} = \frac{\partial^3 \Delta \bar{G}_m}{\partial \phi_2^3} = 0 \quad (1.13)$$

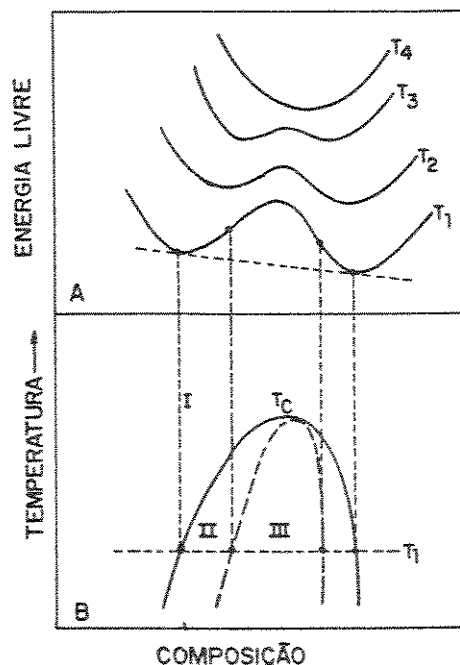


Figura 1.4 - (A) Curvas de $\Delta \bar{G}_m$ em quatro diferentes temperaturas. (B) Diagrama de fases obtido a partir das curvas de (A) em um plano temperatura-composição. I: região homogênea, II: região metaestável e III: região instável.

A curva binodal é simétrica apenas quando os dois componentes possuem massas molares aproximadamente iguais (*Koningsveld e colaboradores, 1974*). No caso de um sistema solvente/polímero, o máximo da curva binodal é deslocado para região menos concentrada em polímero. O ponto crítico irá coincidir com o máximo da curva binodal somente em sistemas estritamente binários. Para sistemas polidispersos, pode haver uma grande discrepância entre os dois valores. Os diagramas de fases usualmente alargam-se com o aumento da massa molar (*Eichinger e Flory, 1968*).

Em um sistema binário, a binodal ou curva de coexistência é descrita pelas composições das fases em equilíbrio em diferentes temperaturas (*Panchez, 1987*). Somente para sistemas binários a curva binodal coincide com a curva de pontos de névoa. Em sistemas polidispersos, para cada composição inicial, variando-se a temperatura em direção à região de duas fases, obtém-se uma curva de coexistência (dividida em dois ramos como na Figura 1.5). Partindo-se de uma composição inicial correspondente a composição crítica, os dois ramos da curva de coexistência se encontram,

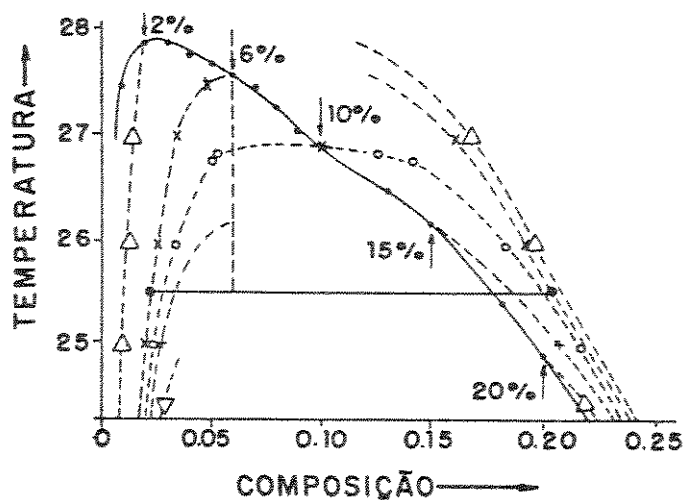


Figura 1.5 - Curva com pontos de névoa (—) e curvas de coexistência (---) para o sistema poliestireno (PS)/ciclohexano, conforme *Rehage e colaboradores (1965)*.

tocando ao mesmo tempo a curva de pontos de névoa e a curva "spinodal" (Elias, 1984).

Diagramas de fases de sistemas que separam fases com abaixamento da temperatura são conhecidos por UCST ("Upper Critical Solution Temperature"). Na Figura 1.6.a é esquematizado um diagrama de fases do tipo UCST. Exemplos são água/isobutanol, hexano/nitrobenzeno, misturas de etileno glicol e propileno glicol oligoméricos (EG/PG), etc. Estes sistemas são caracterizados por possuírem entalpia de mistura positiva, isto é, são endotérmicos (Cooper e Booth, 1977). Quando o sistema separa fases por aumento de temperatura, seu diagrama de fases é do tipo LCST ("Lower Critical Solution Temperature"), esquematizado na Figura 1.6.b. Exemplos são: água/trietilamina, poliestireno (PS)/ciclohexano, e blends de

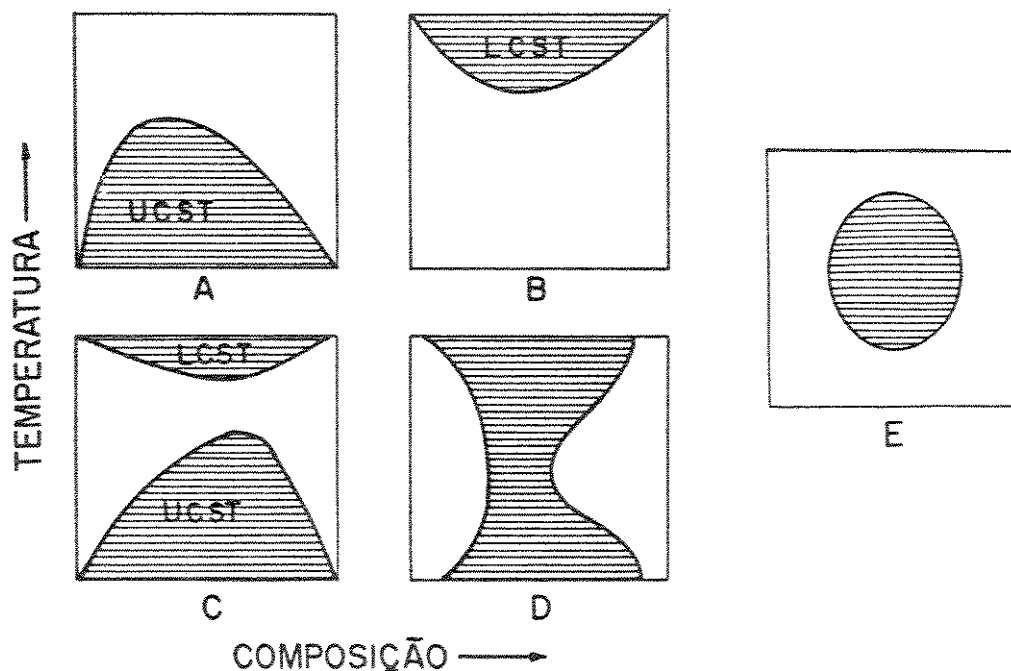


Figura 1.6 - Diferentes tipos de diagrama de fases: (A) UCST; (B) LCST; (C), (D) e (E) UCST e LCST em um mesmo sistema.

homopolímeros. Dependendo do sistema, os dois tipos de diagrama de fases podem ser obtidos experimentalmente para o mesmo sistema, como por exemplo para poli(metacrilato de metila)/poli(fluoreto de vinilideno) (PMMA/PVDF) (Saito e colaboradores, 1987). Um esquema de diagrama de fases que apresenta LCST e UCST é apresentado na Figura 1.6.c. Porém, isto não é o caso mais comum, pois a decomposição do sistema (a altas temperaturas) ou cristalização e o atingimento da temperatura de transição vítrea (a baixas temperaturas), que ocorre em muitos casos, dificultam a obtenção de LCST e UCST, respectivamente (Kleintjens, 1989). Também pode ocorrer a coalescência de UCST e LCST, como esquematizado na Figura 1.6.d. Nos casos onde UCST se localiza acima do LCST, tem-se um "loop" como representado na Figura 1.6.e. Exemplos são os sistemas EG/água (Cox e Cretcher, 1926) e nicotina/água (Atkins, 1990).

A teoria de *Flory-Huggins*, em sua forma original, não é capaz de prever a existência de diagramas de fases do tipo LCST. Em sistemas solvente-polímero, o diagrama de fases do tipo LCST é governado por fatores entrópicos, enquanto que no caso de UCST fatores entálpicos são os mais importantes. Em sistemas polímero-solvente a ocorrência de diagrama de fases tipo LCST é atribuído a diferença de volume livre entre os componentes (Prigogine, 1957). Isto é reforçado pelo fato de que LCST é afetado pela pressão, ao passo que UCST praticamente não varia dentro dos limites experimentais de pressão estudados (Wolf, 1985). Com o aumento da temperatura um componente expande mais que o outro e isto provoca separação de fases. LCST é muito mais facilmente observado quando existem interações entre os seus componentes, tais como pontes de hidrogênio e outras interações dipolares. Quando a temperatura aumenta, as interações são destruídas por agitação térmica das moléculas provocando separação de fases. Isto é frequentemente verificado em sistemas polímero-polímero de alta massa molar. Teorias atuais que utilizam equações de estado dão ênfase ao volume livre (McMaster, 1973; Sanchez, 1978). Porém Coleman e colaboradores (1983) demonstraram que interações devem também ser levadas em consideração.

1.2 - TÉCNICAS UTILIZADAS NA DETERMINAÇÃO DE MISCIBILIDADE

Várias técnicas têm sido utilizadas para determinação de miscibilidade em blendas poliméricas. Aqui serão descritas as potencialidades de algumas das técnicas mais utilizadas. No capítulo 4 é introduzida uma nova técnica: a emissão acústica.

1.2.1 - Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

A determinação da T_g é a técnica mais comumente usada e amplamente aceita como critério de avaliação de miscibilidade polímero-polímero (*Olabisi e colaboradores*, 1979). A existência de uma única T_g em uma blenda caracteriza-a como miscível. T_g é um parâmetro relativamente fácil de determinar quando se trata de sistemas total ou parcialmente amorfos. Porém em sistemas muito cristalinos o uso desta técnica é limitado. Uma outra limitação da técnica, na avaliação de miscibilidade polímero-polímero, baseia-se na medida de T_g em blendas onde seus componentes puros possuem T_g iguais ou muito próximos. Segundo *Olabisi e colaboradores* (1979), quando a diferença na T_g dos componentes puros é menor que 20°C a técnica não deve ser utilizada para este fim. A determinação de T_g por calorimetria diferencial de varredura ("Differential Scanning Calorimetry", DCS) é relativamente rápida. Porém uma maior sensibilidade pode ser obtida quando métodos dinâmico-mecânicos são empregados (*Aji e colaboradores*, 1991).

A transição vítrea ocorre quando na parte amorfa passam a existir movimentos cooperativos envolvendo algumas dezenas de unidades repetitivas (*Warfield e Hartmann*, 1980). Portanto, o aparecimento de uma única T_g na blenda é indicativo de uma homogeneidade a nível molecular, na qual seus domínios não são maiores que 10 nm, se eles existirem. Por outro lado, uma mistura polimérica binária imiscível exibe duas T_g diferentes com valores próximos da T_g dos polímeros puros. Uma blenda parcialmente miscível também apresenta duas T_g , porém elas são deslocadas uma na direção da outra, na escala de temperatura.

1.2.2 - Ressonância magnética nuclear - RMN

Trabalhos envolvendo aplicações de RMN em estudos de miscibilidade de blendas poliméricas são descritos em revisões publicadas por *Olabisi e colaboradores* (1979) e por *Nagarajan e Stachurski* (1982). Os parâmetros utilizados na determinação da miscibilidade polímero-polímero são os tempos de relaxação spin-rede (T_1) e spin-spin (T_2). No processo spin-rede, a diferença de energia de magnetização é transferida a átomos da mesma molécula ou não. No processo spin-spin a energia é transferida unicamente para núcleos vizinhos da mesma molécula (*McCall*, 1970).

T_1 e T_2 são afetados por movimentos moleculares e suas variações com a temperatura podem ser utilizadas na determinação de miscibilidade polímero-polímero. Se os constituintes de uma blenda binária possuírem T_g diferentes também possuirão diferentes T_1 (e T_2), a uma determinada temperatura. Se uma blenda for homogênea possuirá um único T_1 (ou T_2). Se uma blenda for heterogênea, possuirá dois valores de T_1 (e T_2), sendo um para cada fase e seus valores serão intermediários entre aqueles observados para os componentes puros (*Olabisi e colaboradores*, 1979). Esta técnica permite detectar domínios iguais ou maiores que 1 nm.

Uma das mais recentes revisões neste tipo de aplicação é feita por *Utracki* (1989), onde são tabelados e discutidos cerca de 20 trabalhos envolvendo blendas em estado sólido e também em solução. Os mais diversos sistemas poliméricos podem ser analisados por esta técnica, que oferece uma grande quantidade de informações cujas interpretações possibilitam uma caracterização completa da blenda.

Sarton e colaboradores (1983) mostraram que é possível a caracterização de blendas poliméricas através de RMN por dissolução da blenda (ou substâncias modelo) em uma mistura binária de solventes que podem possuir ou não interações entre si. A partir da magnitude de deslocamentos químicos pode-se calcular a força relativa de interações entre grupos

específicos do soluto e dos solventes. Esta informação é então utilizada para avaliar interações em blendas poliméricas.

1.2.3 - Espectroscopia de fluorescência

Na espectroscopia de fluorescência a excitação pode ser induzida por um processo bimolecular, tal como transferência de energia. Neste processo a energia é transferida por um doador excitado a um aceptor, se a distância entre eles for da ordem de 2 a 5 nm. Esta técnica tem sido utilizada para estudos de miscibilidade em blendas poliméricas por *Amrani e colaboradores* (1980), *Mikes e colaboradores* (1980 e 1984) e por *Zhao e colaboradores* (1989). Isto pode ser feito marcando os polímeros com cromóforos doadores e aceptores de fluorescência. Quando ocorre uma sobreposição integral entre os espectros de emissão de um cromóforo (doador) e de absorção de outro cromóforo (aceptor), a energia de excitação do doador pode ser transferida para o aceptor, resultando em interações doador/aceptor (D/A). Tais interações tem sido utilizadas como uma sonda sensível nas investigações de interpenetração de espécies poliméricas.

A eficiência da transferência de energia, que revela o grau de interpenetração das cadeias, pode ser seguida medindo-se a variação da razão de intensidade de fluorescência entre doador/aceptor (I_D/I_A) como função da composição. Como referência são tomados os valores de I_D/I_A em que o sistema é totalmente miscível e em condição de total imiscibilidade.

1.2.4 - Espectroscopia no infravermelho

A aplicação da espectroscopia no infravermelho na caracterização de blendas poliméricas é extensa e centenas de trabalhos foram incluídos nas revisões de *Olabisi e colaboradores* (1979) e de *Coleman e Painter* (1984).

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para estudar interações dipolares, principalmente pontes de hidrogênio, em blendas

poliméricas. Deslocamentos em bandas de absorção do grupamento -OH ($3500-3600\text{ cm}^{-1}$) e em estiramento de grupos carbonílicos ($1720-1780\text{ cm}^{-1}$) e de grupos =NH (cerca de 3400 cm^{-1}) devido às interações são algumas das informações fornecidas por esta técnica. Pequenos deslocamentos da banda da ordem de 2 cm^{-1} são importantes nestes estudos e são detectados facilmente com a utilização de infravermelho com transformada de Fourier ("Fourier Transform Infra red", FTIR). Esta técnica é sensível a domínios da ordem de 1 a 2 nm (Utracki, 1989).

1.2.5 - Calorimetria de análogos

Por razões óbvias, a entalpia de mistura de dois polímeros de alta massa molar não pode ser medida diretamente. Basicamente as interações entre segmentos de polímeros são as mesmas que ocorrem em misturas de materiais de baixa massa molar de mesma estrutura molecular. Nestes últimos, o calor de mistura pode ser medido por técnicas calorimétricas. Isto tem sido utilizado com grande sucesso e fornece uma grande quantidade de informações que possibilitam entender a relação entre a estrutura molecular e o comportamento de fases em blendas poliméricas.

Exemplos de aplicação desta técnica são os trabalhos de Walsh e colaboradores (1982) e Zhikuan (1983), que explicam o comportamento de blendas de poli(metacrilato de metila) (PMMA) com polietileno (PE) clorado a vários graus. Estes polímeros são completamente miscíveis quando PE possui no mínimo 50% (em massa) de cloro. A entalpia de mistura deste sistema é modelada utilizando-se oligômeros de metacrilato de metila ($r = 4$) e octadecano clorado a vários graus. $\Delta\bar{H}_m$ é positivo para teores de cloro abaixo de 50% e negativo quando acima de 50%, concordando com as observações de miscibilidade da blenda.

1.2.6 - Microscopia

A visualização direta da presença de uma ou duas fases é

frequentemente utilizada como técnica de estudo de miscibilidade em polímeros.

Métodos microscópicos podem ser divididos em três diferentes categorias: i) microscopia ótica; ii) microscopia eletrônica de transmissão e iii) microscopia eletrônica de varredura.

Devido a condições experimentais, a microscopia ótica é a mais conveniente para observar diretamente a separação de fases líquido-líquido.

Para se visualizar as fases em um sistema heterogêneo por microscopia ótica é necessário que haja uma diferença no índice de refração dos componentes (*Voigt-Martin e colaboradores*, 1986) maior que 0,01. Em caso contrário, são necessárias algumas técnicas auxiliares para aumentar o contraste. Uma delas é o coramento preferencial de uma das fases. Outra forma de aumentar o contraste é a utilização de luz polarizada, quando um dos componentes é cristalizável.

Mesmo quando existe uma grande diferença no índice de refração esta técnica não permite determinar os estágios iniciais de separação de fases (*Voigt-Martin e colaboradores*, 1986). No início da separação, as fases que se formam possuem dimensões muito pequenas, da ordem de resolução do microscópio ótico, dificultando a observação.

1.2.7 - Métodos envolvendo luz transmitida e luz espalhada

1.2.7.1 - Transparência

Quando é preparado um filme de uma blenda miscível, ele é normalmente transparente. Ao contrário, se o filme em questão é de uma blenda imiscível, ao menos que seus componentes tenham índices de refração iguais ou muito próximos, ele será opaco (*Cowie*, 1985). A opacidade é uma consequência de luz espalhada por domínios presentes em uma mistura

heterogênea. Se os domínios possuírem dimensões menores que 100 nm, mesmo com a existência destes domínios, o filme será transparente. Ainda, uma diferença no índice de refração maior que 0,01 é requerida, se a transparência é usada como um critério para avaliar a miscibilidade.

1.2.7.2 - Determinação do ponto de névoa ("cloud point")

Uma dada mistura homogênea e estável pode passar de transparente para turva, ou vice-versa, por variação da temperatura, pressão ou composição da mistura. Esta transição corresponde ao ponto de névoa ("cloud point"). Em misturas de polímeros, o ponto de névoa é medido usando um filme fino da amostra em condição próxima da separação de fases. Utilizando métodos turbidimétricos mede-se a intensidade de luz transmitida através da amostra com auxílio de um fotodiodo. A separação de fases é induzida por resfriamento (UCST) ou aquecimento (LCST). Nestas medidas geralmente se utilizam taxas de resfriamento ou aquecimento pequenas, entre 0,1 a 0,2°C por minuto (*Olabisi e colaboradores, 1979; Utracki, 1989*). A amostra pode ser iluminada por luz branca, laser ou por raios de ultra-violeta. *Schmidt e Wolf (1979)* propuseram um método para determinar o ponto de névoa e também a temperatura "spinodal" a partir de medidas de luz transmitida. Este método é descrito e discutido no capítulo 2, seção 2.3.2.1. desta tese.

Para misturas estritamente binárias em equilíbrio, a curva formada por pontos de névoa em diferentes temperaturas e a curva binodal coincidem. A variação da taxa de aquecimento/resfriamento, da polidispersidade e da massa molar dos componentes podem provocar uma diferença significativa na curva de pontos de névoa. *McMaster (1973)* observou uma diferença de até 10°C no sistema constituído de policarbonato/poli(ε-caprolactama) (PC/PCL) ambos de alta massa molar, quando a taxa de resfriamento foi variada de 0,1 para 1,0°C por minuto.

1.2.7.3 - Espalhamento de luz

Técnicas baseadas em espalhamento de luz podem ser aplicadas a rigorosos estudos de separação de fases. Estes estudos englobam a determinação da temperatura binodal (T_{bin}), temperatura "spinodal" (T_{sp}) e ainda os mecanismos pelos quais a separação de fases ocorre. No capítulo 3 é descrita e discutida a utilização de medidas de espalhamento de luz no estudo cinético de separação de fases de oligômeros de EG/PG e respectiva determinação de T_{sp} .

Serão citados aqui outros métodos não descritos no capítulo 3. Um deles é o de *van Asten*, baseado no fato de que a intensidade de luz espalhada devido a flutuações de concentração, R_{θ}^c , quando extrapolada ao ângulo $\theta = 0$ (*Olabisi e colaboradores*, 1979; *Utracki*, 1989), é inversamente proporcional à segunda derivada de $\Delta\bar{G}_m$, definida na equação 1.12. Um gráfico de $(1/R_{\theta=0}^c)$ em função de T é linear, permitindo extrapolação à condição "spinodal":

$$\left. \begin{array}{l} (\partial^2 \Delta\bar{G}_m / \partial \varphi^2) = 0 \\ (1/R_{\theta=0}^c) = 0 \end{array} \right| \rightarrow T = T_{sp}$$

O PICS ("Pulse Induced Critical Scattering") é um outro método também muito utilizado. Ele permite efetuar medidas de luz espalhada de pequenas massas de misturas líquidas e foi proposto por *Derhan e colaboradores* (1974). Este método consiste em efetuar aquecimentos e resfriamentos muito rápidos na região metaestável. A escala de tempo de cada pulso térmico é menor que a escala de tempo do mecanismo de nucleação e crescimento. O método PICS foi inicialmente aplicado somente a soluções poliméricas diluídas. Um dos mais sérios obstáculos para sua aplicação em soluções concentradas e em blends poliméricas é a viscosidade do sistema, onde a separação de fases é lenta, comparada com o pulso térmico. Para

acelerar o processo de separação de fases, *Rietveld* (1974) construiu uma centrífuga com acessórios ópticos onde pode ser observada separação de fases durante a rotação. Isto eliminou aquele obstáculo e permitiu estender o estudo a soluções concentradas e a blends poliméricas. Desta forma curvas spinodais puderam ser obtidas em cerca de 2 ou 3 semanas (*Olabisi*, 1979). Posteriormente, *Koningsveld e Kleintjens* (1977) incorporaram outros mecanismos de rotação, possibilitando obter diagramas de fases completos em apenas 2 ou 3 dias.

CAPÍTULO 2 - SEPARAÇÃO DE FASES EM FLUXO

2.1 - INTRODUÇÃO

2.1.1 - Alguns fundamentos de reologia

Reologia é a ciência que estuda a deformação e fluxo da matéria (do grego "rheos" = fluxo e "logos" = ciência) . Existem muitos textos básicos e introdutórios sobre reologia de polímeros, entre os quais se destacam os publicados por *Barnes e colaboradores* (1989), *Utracki* (1989), *Nielsen* (1977), *Bird e colaboradores* (1987), *Ferry* (1970) e *Vinogradov e Malkin* (1981).

Segundo *Barnes e colaboradores* (1989), a viscosidade é sinônimo de fricção interna e é uma medida da resistência ao fluxo. Conforme a Figura 2.1, a força tangencial por unidade de área requerida para produzir movimento entre cadeias ou segmentos é F/A . É simbolizada por σ e conhecida como tensão de cisalhamento ("shear stress"). Em fluxo laminar, existem gradientes de velocidade entre as camadas que fluem. O gradiente de

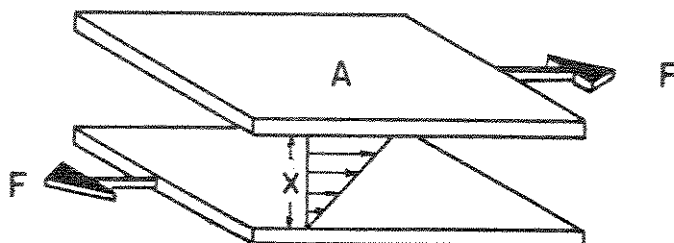


Figura 2.1 - Dois planos paralelos, cada um com área A , separados por um líquido sob cisalhamento, nos quais é aplicada uma força tangencial F .

velocidade, $\dot{\gamma}$, neste regime, é dado pela razão entre a velocidade u das várias camadas e a distância x em relação à parede

$$\dot{\gamma} = u / x \quad (2.1)$$

e é conhecido como velocidade de cisalhamento ("shear rate"). A viscosidade η é a constante de proporcionalidade entre σ e $\dot{\gamma}$, ou seja,

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (2.2)$$

ou

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma} \quad (2.2.a)$$

Em líquidos newtonianos a razão entre σ e $\dot{\gamma}$ é constante, ou seja, η é constante, em qualquer velocidade de cisalhamento.

2.1.2 - Influência do cisalhamento na separação de fases

O efeito do cisalhamento sobre a separação de fases em misturas poliméricas é relevante industrialmente, por exemplo, no processamento por extrusão e injeção em molde. As propriedades finais do produto dependem da morfologia desenvolvida durante o fluxo (Utracki, 1989). Do ponto de vista acadêmico, é fundamental entender a influência do cisalhamento em misturas poliméricas devido a importantes modificações que pode provocar: variação na conformação das moléculas (Rangel-Nafaile e colaboradores, 1984), variação no parâmetro de interação (Kammer e colaboradores, 1991) e a consequente alteração na miscibilidade dos componentes (Mazich e Carr, 1983; Hindawi e colaboradores, 1990 e 1992).

Nas últimas duas décadas houve um progresso considerável na compreensão de propriedades de misturas parcialmente miscíveis em fluxo próximo da condição de separação de fases. Uma das primeiras revisões nesta área foi feita por Rangel-Nafaile e colaboradores (1984). Utracki (1989) e Hindawi (1990 e 1992) apresentam revisões mais recentes.

A influência do cisalhamento na separação de fases de misturas de componentes com baixa massa molar tem sido estudada desde o início do século. *Friedlander* (1901) estudou a separação de fases dos sistemas fenol/água e ácido isobutírico/água sob fluxo. Em soluções poliméricas o trabalho pioneiro é o de *Silberberg e Kuhn* (1952) que estudaram a influência do cisalhamento na separação de fases de uma solução de dois polímeros em um solvente comum. Um dos primeiros trabalhos que estudou a influência de fluxo na miscibilidade de blendas poliméricas é o de *Mazich e Carr* (1983), que investigaram a blenda poliestireno/poli(vinil metil-éter) (PS/PVME).

2.1.2.1 - Sistemas de baixa massa molar

Onuki e colaboradores (1981) verificaram que a temperatura binodal é diminuída em fluxo em sistemas de baixa massa molar que apresentam UCST, mas o abaixamento é usualmente muito menor que 1°C e uma velocidade de cisalhamento mínima de 1000 s⁻¹ é necessária para que o efeito seja percebido. *Beysens e colaboradores* (1979 e 1983) investigaram a influência do cisalhamento na miscibilidade de misturas de anilina/ciclohexano, ácido isobutírico/água e nitrobenzeno/ciclohexano. Também verificaram que o abaixamento da temperatura de turvação (ou ponto de névoa) pelo cisalhamento é muito menor que 1°C e que a composição crítica não varia com o cisalhamento.

2.1.2.2 - Sistemas polímero/solvente

Segundo *Rangel-Nafaile e colaboradores* (1984), tem sido verificada variação de até 28°C na temperatura de separação de fases de soluções poliméricas, ocasionada pelo fluxo. Segundo *Kindawi e colaboradores* (1992), é necessária uma velocidade de cisalhamento de apenas 10 s⁻¹ para induzir variações mensuráveis nestes sistemas. Contrastando com sistemas de baixa massa molar, foi verificado por *Kramer-Lucas e colaboradores* (1988) tanto um aumento como também uma diminuição de miscibilidade pelo fluxo no sistema poliestireno/trans-decalina, com a massa molar do componente polimérico

variando de $1,0 \times 10^5$ a $1,8 \times 10^6$ g.mol⁻¹. Observaram que o aumento ou a diminuição de miscibilidade depende da massa molar e da composição. A influência do cisalhamento na miscibilidade de soluções poliméricas foi explicada considerando que a energia livre de Gibbs sob cisalhamento é a soma da energia livre em repouso com a energia armazenada durante o fluxo, conforme discutido no item 2.1.3.

2.1.2.3 - Sistemas polímero-polímero

O efeito do cisalhamento na miscibilidade de blendas poliméricas tem sido muito menos explorado experimental e teoricamente. Porém, alguns trabalhos recentes tratando deste assunto tem sido publicados. Tais trabalhos baseiam-se principalmente em medidas de luz espalhada em fluxo (Takebe e colaboradores, 1989; Kammer e colaboradores, 1991; Hindawi e colaboradores, 1990 e 1992). Nakatani e colaboradores (1990) investigaram a influência de cisalhamento na miscibilidade de PS deuterado/PVME e de PS deuterado/polibutadieno (PS/PB), através de medidas de espalhamento de neutrons de baixo ângulo ("Small Angle Neutron Scattering, SANS) em fluxo. O sistema PS/PVME com massa molar elevada possui diagrama de fases tipo LCST. Neste sistema, o fluxo aumenta a temperatura de separação de fases em até 10°C. Para o sistema PS/PB, de baixa massa molar com diagrama tipo UCST, foi observado somente um pequeno aumento de miscibilidade. Hindawi e colaboradores (1990 e 1992) investigaram a influência do cisalhamento na miscibilidade de blendas de poli(etileno-co-acetato de vinila)/polietileno clorado (EVA/ClPE), poli(acetato de butila)/polietileno clorado (PAB/ClPE) e PS/PVME. Utilizaram um reômetro rotacional de discos paralelos acoplado a um laser e uma rede de fotodiodos. Observaram aumento e diminuição de miscibilidade em uma mesma blenda, variando-se a velocidade de cisalhamento.

Kammer e colaboradores (1991) estudaram os efeitos do cisalhamento na separação de fases de blendas de poli(metacrilato de metila)/poli(estireno-co-acrilonitrila) (PMMA/SAN) utilizando reômetro rotacional acoplado a um laser e fotodiodo. A separação de fases em fluxo

foi também acompanhada por microscopia óptica. Verificaram que o cisalhamento aumenta a temperatura de separação de fases em cerca de 15°C, necessitando para isto uma velocidade de cisalhamento de somente 4 s⁻¹. Acima da temperatura binodal, em repouso, a blenda com 40% de SAN apresenta duas fases contínuas e entrelaçadas. Na mesma temperatura, sob pequenas velocidades de cisalhamento as fases são altamente orientadas na direção do fluxo. A uma velocidade de cisalhamento maior que 4 s⁻¹ as fases são mais deformadas e tendem a desaparecer, demonstrando um aumento na miscibilidade.

2.1.3 - Modelo de energia armazenada em fluxo

O modelo de energia armazenada em fluxo foi proposto por *Wolf* (1984) e posteriormente utilizado por *Kramer-Lucas e colaboradores* (1988) para explicar o efeito do fluxo na miscibilidade de soluções poliméricas. O modelo baseia-se na alteração da energia livre do sistema em fluxo. A energia livre de Gibbs para uma mistura em repouso é $\Delta\bar{G}_z = \Delta\bar{G}_m/RT$ e a energia livre de Gibbs para uma mistura em fluxo é $\Delta\bar{G}_\gamma = \Delta\bar{G}_z + \bar{E}_s$, onde $\bar{E}_s$ é a energia armazenada durante o fluxo e é uma contribuição elástica à energia livre. Segundo *Kramer-Lucas e colaboradores* (1988), geralmente curvas de $\bar{E}_s$ em função de composição têm um máximo em φ_{ES} e o efeito do cisalhamento sobre a miscibilidade dependerá da posição de φ_{ES} em relação à composição crítica, φ_c . Se $\varphi_{ES} \gg \varphi_c$ há um aumento da miscibilidade. Isto é representado na Figura 2.2.a, onde os pontos da curva de energia livre com tangente comum desaparecem quando a ela é adicionada a curva de $\bar{E}_s$. Por outro lado, se $\varphi_{ES} \approx \varphi_c$ ocorre uma diminuição da miscibilidade quando $\bar{E}_s$ é adicionada a $\Delta\bar{G}_z$, como representado na Figura 2.2.b, e a curva de $\Delta\bar{G}_\gamma$ resultante passa a ter dois pontos com tangente comum. Isto ocorre mais frequentemente em sistemas de alta massa molar. A partir de cálculos baseados neste modelo, *Wolf* (1984) demonstrou que os máximos dos diagramas de fases podem ser também deslocados devido ao cisalhamento.

A energia armazenada é determinada diretamente a partir de medidas de elasticidade (*Kramer-Lucas e colaboradores*, 1988). Porém, um método

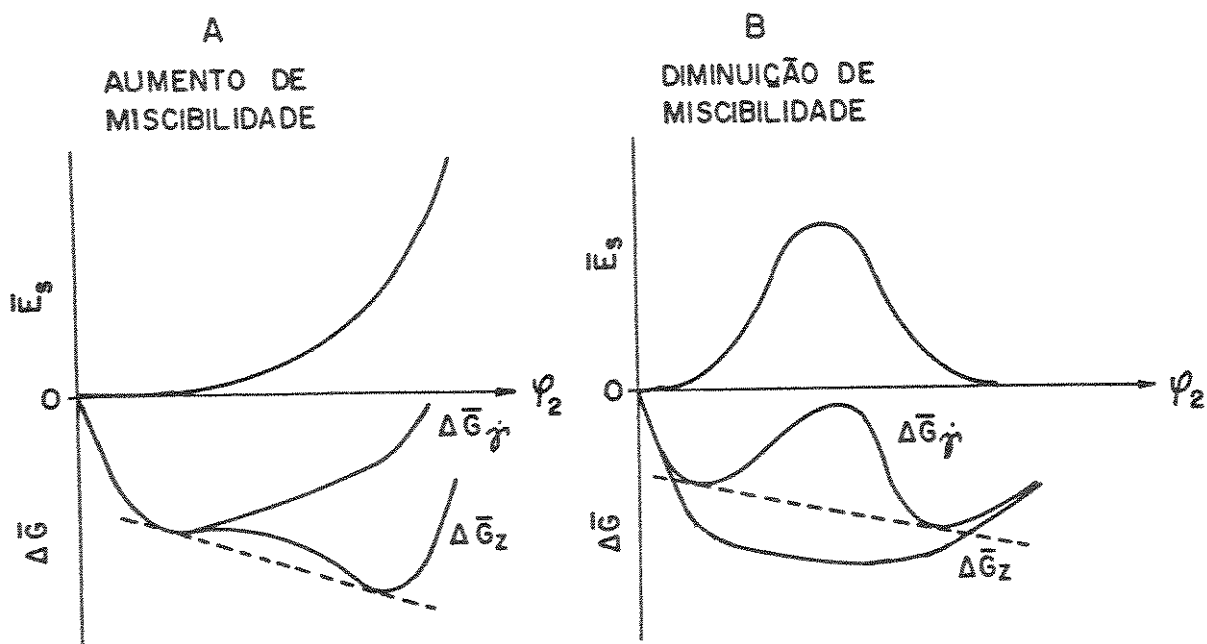


Figura 2.2 - Energia livre de Gibbs em fluxo: a adição de $\bar{E}_s$ a $\Delta \bar{G}_z$ para obtenção de $\Delta \bar{G}_\gamma$ para: (a) $\phi_{ES} \gg \phi_c$ e (b) $\phi_{ES} \approx \phi_c$.

simples para determinação indireta de $\bar{E}_s$ é a obtenção de curvas de fluxo ($\log \eta$ em função de $\log \gamma$), medindo-se a velocidade de cisalhamento em que o sistema deixa de apresentar comportamento newtoniano.

Em sistemas não newtonianos de massa molar elevada, a energia armazenada é empregada para desentrelaçar parcialmente as macromoléculas, conduzindo a uma condição de menor entropia. Em sistemas de baixa massa molar, este efeito é praticamente nulo. Na literatura, porém, não há nenhum trabalho que considere a influência do cisalhamento sobre a separação de fases de sistemas oligoméricos com interações específicas.

2.2 - OBJETIVO

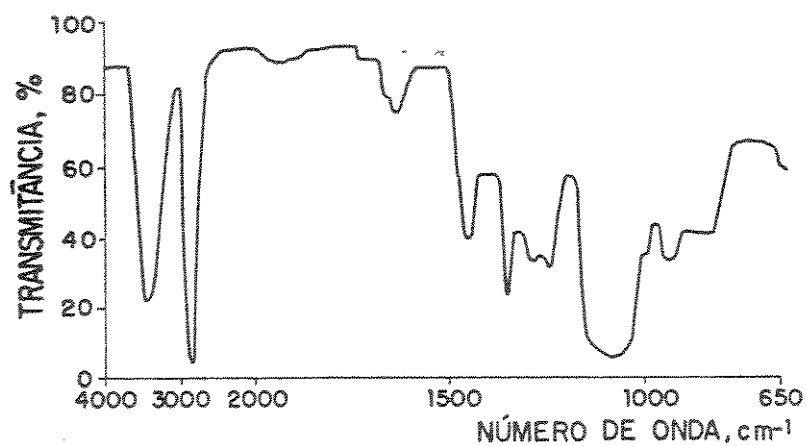
O objetivo principal desta parte do trabalho é investigar a influência do cisalhamento sobre a separação de fases de sistemas oligoméricos para os quais o efeito entrópico devido ao entrelaçamento é mínimo. Neste caso é considerada a relevância das interações específicas entre grupos terminais.

2.3 - PARTE EXPERIMENTAL

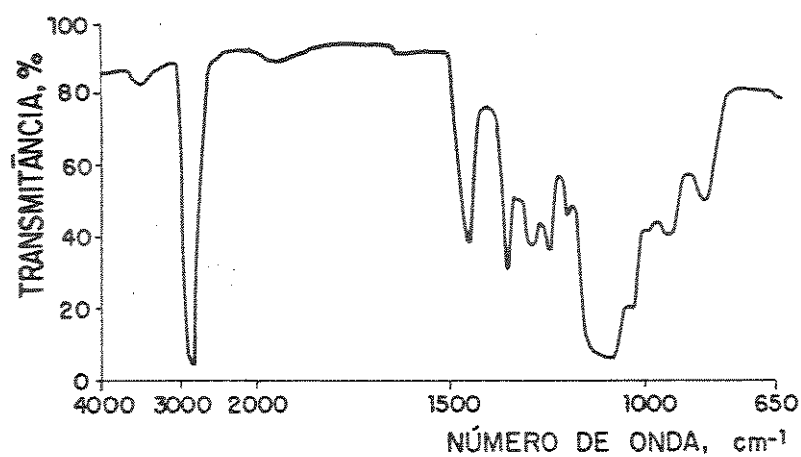
2.3.1 - Materiais e Equipamentos

2.3.1.1 - Materiais

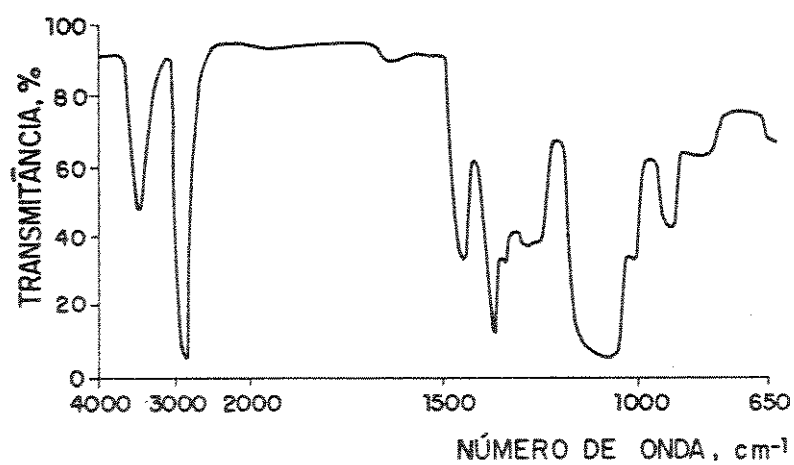
Oligômeros de etileno glicol (EG) comerciais foram fornecidos pela Atlas S.A., São Paulo, com as seguintes massas molares, determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC): EG₁₃ ($\bar{M}_n = 558 \text{ g.mol}^{-1}$ (correspondendo a 13 unidades repetitivas), $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,09$), EG₁₈ ($\bar{M}_n = 798 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,10$), EG₂₈ ($\bar{M}_n = 1201 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,14$). Oligômero de etileno glicol dimetilado (EGM) foi fornecido pela Hoechst, Burgkirchen (Alemanha), com a seguinte massa molar: EG₁₈M ($\bar{M}_n = 865 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,05$). Oligômero de propileno glicol (PG) foi fornecido pela Dow Química, São Paulo, com a seguinte massa molar: PG₁₈ ($\bar{M}_n = 1086 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,17$). Todos os oligômeros acima foram gentilmente cedidos pelas firmas produtoras. Todas as análises de GPC foram realizadas pela Atlas S.A., utilizando o cromatógrafo líquido marca Waters com injetor U6K, detector IR 410 e coluna Ultra stiragel 100 A. EG, PG e EG₁₈M também foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 2.3. Não foram observadas diferenças nos espectros com a variação da massa molar. São apresentados na Figura 2.3 somente os espectros no infravermelho de EG₁₃, PG₁₈ e EG₁₈M. Antes de serem utilizados, os materiais sempre foram mantidos sob vácuo menor que 1 mmHg por cerca de 2



A



B



C

Figura 2.3 - Espectro no infravermelho de: (a) EG_{13} ; (b) EG_{18}^M e (c) PG_{18} , obtidos em fase líquida entre janelas de KBr.

horas. O PG metilado foi obtido no laboratório, através do método descrito a seguir.

2.3.1.1.1 - Metilação do oligo(propileno glicol)

O procedimento experimental utilizado na metilação do PG₁₈ foi proposto por *Cooper e colaboradores* (1977). O método adotado baseia-se na reação entre grupos hidroxila e hidróxidos alcalinos, gerando íons alcóxido e subsequente reação do íon alcóxido com iodeto de metila.

Hidróxido de potássio (500g, P.A., Merck) foi pulverizado e agitado mecanicamente (pá de agitação ligada a um motor elétrico) com clorobenzeno (1000 ml, previamente refluxado por 36 horas com hidreto de cálcio e destilado sob N₂) sob atmosfera de nitrogênio. O frasco de reação (balão volumétrico de 2000 ml, 2 bocas) foi resfriado com banho de gelo. PG₁₈ (250 ml) foi adicionado e agitado juntamente com a mistura. Após esta etapa, foi adicionado iodeto de metila (70 ml, 99%), por um período de 15 minutos, utilizando um funil de adição. Logo formou-se um precipitado branco, cremoso e aparentemente espesso. A agitação continuou por mais 3 horas. A mistura foi filtrada através de um funil de vidro sinterizado e o filtrado foi concentrado em um evaporador rotatório a uma temperatura inferior a 40°C. Foi necessário reduzir a pressão do sistema até cerca de 1 a 3 mmHg para destilar o clorobenzeno nesta temperatura. O concentrado (óleo amarelo claro, cerca de 250 ml) foi diluído em diclorometano (300 ml, Merck) e esta solução foi extraída sucessivamente com 8 porções de 50 ml de uma solução aquosa com 10% de carbonato de sódio e com porções de 25 ml de água destilada até atingir pH 7 (foram suficientes 3 porções de água destilada). A fase orgânica resultante, incolor, foi seca com sulfato de cálcio anidro, filtrada e concentrada em evaporador rotatório (T < 40°C). O produto líquido foi mantido sob vácuo menor que 1 mmHg por cerca de 10 dias à temperatura ambiente, para remover traços de solvente. Foi obtido um volume de 230 ml de

produto metilado, resultando em um rendimento próximo de 90% do teórico.

Foi verificado que a distribuição de massa molar é levemente afetada no processo de metilação o que também foi observado por Cooper e colaboradores. O produto metilado possui $\bar{M}_n = 1134$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,10$ (obtido por GPC), possuindo um grau de polimerização próximo de 20. Será utilizada a notação $PG_{18}M$ para se referir a este oligômero. Espectroscopia no infravermelho foi utilizada para mostrar que a banda forte e larga a 3500 cm^{-1} , atribuída a grupos hidroxila, estava ausente no $PG_{18}M$. O espectro no infravermelho de $PG_{18}M$ é apresentado na Figura 2.4.

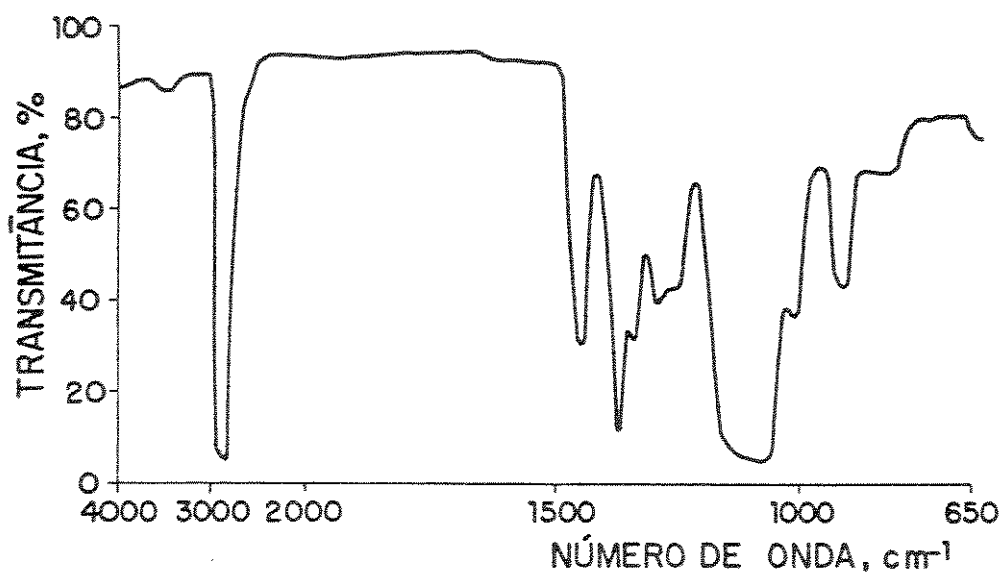


Figura 2.4 - Espectro no infravermelho de $PG_{18}M$, obtido em fase líquida entre janelas de KBr.

2.3.1.2 - Equipamentos

- Balança marca Mettler, modelo Automarte AM 500, precisão 0,01 g.
- Bomba de vácuo marca Edwards, modelo E2M2.
- Banho termostaticado marca Quimis, precisão de 0,1°C.
- Espectrofotômetro de infravermelho marca Shimadzu, modelo IR-408.
- Programador de temperatura marca Mettler, modelo MF 15.
- Refratômetro Abbé-3L marca Bausch & Lomb, modelo L&L 33-46-10.
- Registrador X-Y-t marca Rikadenki modelo RW 21-T.
- Reômetro marca Contraves, modelo Rheomat 115 / Rheoscan 100.
- Voltímetro/termômetro digital marca Micronal, modelo B 345.
- Microscópio óptico marca Zeiss-Jena, modelo Telaval-2.
- Fotodiodo BPW21 (Stock n.º 303-719) da RS Components Ltd., acoplado a um amplificador operacional 741.

2.3.2 - Procedimento

2.3.2.1 - Separação de fases em repouso

2.3.2.1.1 - Determinação do ponto de névoa e temperatura "spinodal"

O ponto de névoa (ou "cloud point") (T_{cp}) e a temperatura "spinodal" (T_{sp}), ambas em repouso, foram determinadas por medida de intensidade de luz transmitida em função de temperatura para várias composições, utilizando-se um método análogo ao descrito por *Schmidt e Wolf* (1979).

Uma blenda de composição conhecida, obtida por pesagem dos componentes, foi homogeneizada por aquecimento acompanhado de agitação. A blenda homogênea foi transferida para um porta-amostra que consiste em uma placa metálica em forma de um círculo com um orifício no centro. Os

diâmetros do círculo e do orifício são, respectivamente, 20 mm e 5 mm. A placa possui espessura de 5mm. O porta-amostra foi colocado sobre uma lamínula de vidro e mantido em forno pré-aquecido. A temperatura do forno foi controlada por um programador de temperatura Mettler MF 15. O orifício do porta-amostra foi preenchido com a amostra homogênea, sendo um volume de 0,4 ml suficiente para ocupá-lo totalmente. Outra lamínula de vidro foi colocada sobre o porta-amostra, de tal forma que a superfície superior da amostra se mantivesse plana. A temperatura foi diminuída a uma taxa constante de $0,2^{\circ}\text{C}$ por minuto e medida com um termopar de ferro-constantã conectado diretamente ao porta-amostra. O termopar foi previamente calibrado contra um termômetro de mercúrio ($0,01^{\circ}\text{C}$), utilizando-se mistura de gelo e água ($0,0^{\circ}\text{C}$) como temperatura de referência da junta fria (Borchardt e Gomes, 1979).

Foi medida a intensidade de luz transmitida através da amostra em função da temperatura. Para isto, foi utilizado um LED ("Light Emitting Diode"), com potência de 8 mW, cor vermelha, como fonte de radiação e um fotodiodo posicionado a um ângulo de 180° em relação ao LED como detector. O registro da variação do sinal do fotodetector com o tempo (portanto, com a temperatura) foi efetuado em um registrador X-Y-t Rikadenki, modelo RW 21-T. Na Figura 2.5 são apresentadas curvas de intensidade de luz transmitida em função de temperatura, obtidas para blenda de $\text{EG}_{13}/\text{PG}_{18}$ com composição igual a 50 e 70% de EG (em massa). O ponto de inflexão destas curvas foi considerado o ponto de névoa (T_{cp}). A temperatura "spinodal" (T_{sp}) foi obtida pela extrapolação da parte da curva onde o sistema é homogêneo até a intensidade mínima de luz transmitida, como esquematizado na Figura 2.5. As determinações de T_{cp} e T_{sp} foram realizadas com triplicatas. O erro experimental foi estimado usando a distribuição de Student, com nível de confiabilidade de 95%. Na verdade, na temperatura "spinodal", a intensidade de luz transmitida deveria tender a zero. Porém para o sistema EG/PG as diferenças entre os índices de refração das fases não foram suficientes para isso. Outro método para determinação da T_{sp} é descrito no capítulo 3.

2.3.2.1.2 - Observação da separação de fases por microscopia óptica

Foram observadas estruturas características de separação de fases através de microscopia óptica. Foi montado um arranjo experimental que possibilitou obter um filme fino da amostra líquida em um forno do

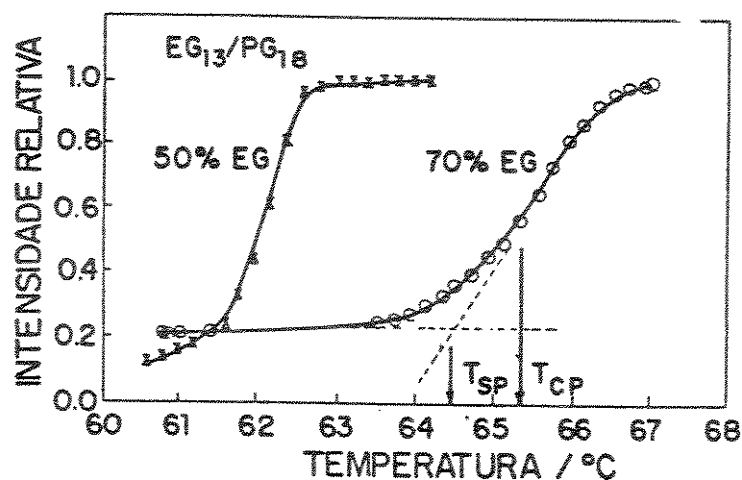


Figura 2.5 - Intensidade de luz transmitida em função de temperatura medida durante a separação de fases de blends de EG₁₃/PG₁₈ com 50 e 70% de EG (em massa).

programador de temperatura. Foi confeccionado um porta-amostra metálico com uma espessura de 0,5 mm. O porta-amostra foi mantido aquecido, sobre uma laminula de vidro, dentro do forno. Uma pequena quantidade da blenda homogênea (1 gota) foi transferida para o orifício do porta-amostra. Todo o processo foi efetuado em um forno pré-aquecido acoplado ao microscópio óptico marca Zeiss-Jena, modelo Telaval-2. Partindo-se do sistema homogêneo, foi feito resfriamento a uma taxa constante de 0,2°C por minuto, até temperaturas abaixo de T_{cp} e T_{sp}. As estruturas observadas foram registradas por fotografia.

2.3.2.2 - Curvas de coexistência

Curvas de coexistência foram obtidas para o sistema EG_{13}/PG_{18} com 50% e com 65% em massa de EG. Para isso, partiu-se de uma mistura homogênea (a temperatura mais elevada), com a referida composição de interesse e foram determinadas as composições das fases separadas, em equilíbrio, em várias temperaturas, por refratometria (*Friday e colaboradores, 1977*).

Aliquotas de cerca de 5 ml do sistema homogêneo, com composição de 50% de EG (em massa) foram transferidas para tubos de ensaio (1 x 12 cm, com tampa rosqueada) pré-aquecidos. Após a transferência, os tubos foram fechados e selados com graxa de silicone e com Parafilm[®], para impedir entrada de umidade. Estes tubos foram guardados em dessecador a temperatura ambiente. Dois destes tubos foram aquecidos até homogeneização das amostras e mantidos em um banho termostaticado marca Quimis a uma temperatura de $63,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Quando as fases separadas se tornaram transparentes (3 dias foram suficientes), após atingir o equilíbrio, foram recolhidas amostras da fase sol e da fase gel utilizando pipetas Pasteur aquecidas. Estas amostras foram transferidas para outros tubos, os quais foram selados e guardados em dessecador a temperatura ambiente. A operação foi repetida para as temperaturas de 35,0, 41,0, 56,0, 50,5, 56,0 e $61,0^{\circ}\text{C}$. O procedimento foi repetido para a mistura com composição inicial de 65% de EG_{13} , nas temperaturas 33,0, 38,0, 43,0, 47,0, 53,0, 57,0, 63,0 e $66,0^{\circ}\text{C}$.

O índice de refração de cada uma das fases, recolhidas como descrito anteriormente, foi determinado a $70,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ (temperatura acima do máximo do diagrama de fases) utilizando um refratômetro Abbé-3L marca Bausch & Lomb acoplado a um banho termostaticado.

A composição de cada uma das fases foi determinada a partir da curva de calibração determinada previamente e apresentada na Figura 2.6.

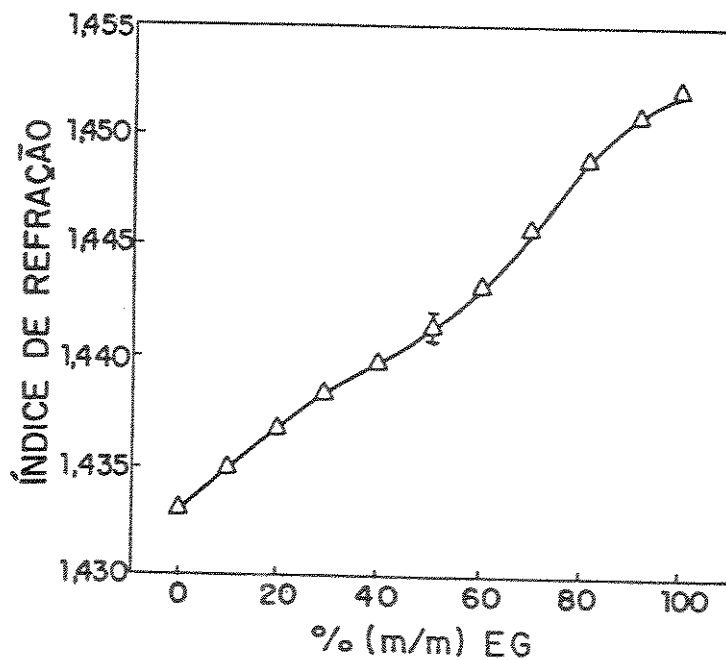


Figura 2.6 - Índice de refração em função de composição de EG para blendas de EG₁₃/PG₁₈, a 70°C.

2.3.2.3 - Separação de fases sob cisalhamento

Medidas de viscosidade foram realizadas em um reômetro rotacional marca Contraves modelo Rheomat 115 / Rheoscan 100, com temperatura e velocidade de cisalhamento programáveis. Neste equipamento mede-se o torque necessário para manter uma determinada velocidade de cisalhamento. A viscosidade foi calculada através da seguinte equação:

$$\eta = K \times \text{Torque} \quad (2.3)$$

onde η é a viscosidade e K a constante de calibração, obtida para cada

velocidade de cisalhamento. O equipamento foi calibrado com óleo de silicone padrão (viscosidade = 100 mPa.s, a 25°C) e com solução aquosa com 56% em massa de sacarose (viscosidade = 32,12 mPa.s, a 20°C, *Prentiss e colaboradores*, 1984). Foi utilizada uma célula de cilindros concêntricos. Um volume de 10 ml de amostra foi utilizado em cada medida.

A separação de fases sob cisalhamento foi acompanhada medindo-se a viscosidade em função da temperatura a uma velocidade de cisalhamento constante. A blenda, com composição conhecida, foi transferida para a célula de medida de viscosidade pré-aquecida. Após a transferência, a célula foi conectada ao equipamento pré-aquecido na temperatura de trabalho. Um período de 30 minutos foi suficiente para que todo o conjunto atingisse o equilíbrio térmico.

Cada experimento foi iniciado a uma temperatura de cerca de 10°C acima da temperatura de separação de fases e finalizado a cerca de 3°C abaixo desta. A taxa de resfriamento foi mantida constante em 0,2°C por minuto. A temperatura foi medida através de um termopar de ferro-constantã conectado diretamente à célula de medida de viscosidade. A medida foi repetida 5 vezes para uma mesma amostra. O erro experimental foi estimado usando a distribuição de Student, com nível de confiabilidade de 95%. Foram as seguintes as velocidades de cisalhamento estudadas: 64, 128, 256, 387, 648 e 1000 s⁻¹.

2.3.2.4 - Efeito do cisalhamento sobre a viscosidade

Foram realizadas medidas de viscosidade de blendas de EG/PG, a temperatura constante, acima e abaixo da temperatura de separação de fases. A blenda homogênea foi transferida para a célula pré-aquecida e esta foi conectada ao reômetro também pré-aquecido, como descrito na seção anterior. Após o sistema ter atingido o equilíbrio térmico, a medida da viscosidade foi iniciada, partindo sempre da menor velocidade de cisalhamento (64 s⁻¹). O sistema foi submetido a esta velocidade de cisalhamento por 30 segundos.

Após este tempo, o sistema foi submetido imediatamente à velocidade de cisalhamento seguinte, onde também permaneceu por mais 30 segundos, e assim sucessivamente.

Após finalizada a medida na maior velocidade de cisalhamento (1000 s^{-1}), o sistema foi rapidamente resfriado até a temperatura de trabalho seguinte. Durante o resfriamento, até atingir o equilíbrio térmico, o sistema foi mantido em uma velocidade de cisalhamento de 256 s^{-1} . Nestes experimentos foram utilizadas blendas com composição entre 50 e 70% de EG (em massa). As temperaturas foram no máximo 8°C acima e no mínimo 5°C abaixo da temperatura de separação de fases da blenda. A viscosidade foi calculada utilizando a equação 2.3. A medida foi repetida 5 vezes para uma mesma amostra partindo-se novamente da velocidade de cisalhamento mais baixa. O erro experimental foi avaliado usando a distribuição de Student. Não foi observado nenhum indício de degradação da amostra sob cisalhamento.

2.3.2.5 - Curvas de viscosidade em função de composição

O procedimento experimental foi similar ao descrito na seção anterior. Porém, nestes experimentos, foram utilizadas amostras com composição variando entre 0 e 100% de EG (em massa). Ainda, as temperaturas de trabalho foram cerca de 10°C acima e até 40°C abaixo da temperatura máxima de separação de fases do sistema (T_{max}). O erro experimental foi avaliado como na seção 2.3.2.4.

2.3.2.6 - Influência de pontes de hidrogênio

Para investigar os efeitos de interações entre grupos hidroxila presentes no EG e no PG, foram realizados experimentos com o sistema metilado. Com exceção da curva de coexistência, todos os demais experimentos descritos anteriormente foram repetidos para o sistema $\text{EG}_{18}/\text{PG}_{18}$.

2.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

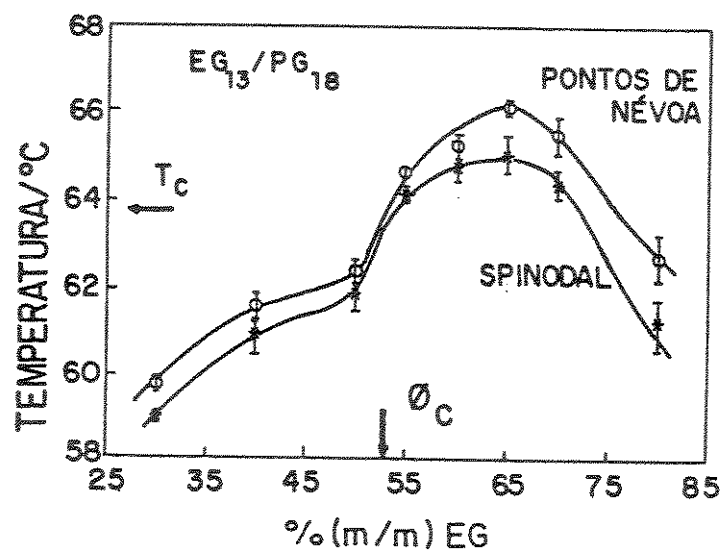
2.4.1 - Diagrama de fases em repouso

Foram determinados os pontos de névoa (T_{cp}) e as temperaturas "spinodais" (T_{sp}) em repouso para várias composições de um mesmo sistema. Os diagramas de fases obtidos para blendas de EG_{13}/PG_{18} , EG_{18}/PG_{18} , EG_{28}/PG_{18} e $EG_{18}M/PG_{18}M$ são apresentados na Figura 2.7. Ao contrário do observado para o sistema metilado ($EG_{18}M/PG_{18}M$), os diagramas de fases dos sistemas não metilados são assimétricos e o ponto crítico não coincide com o máximo do diagrama.

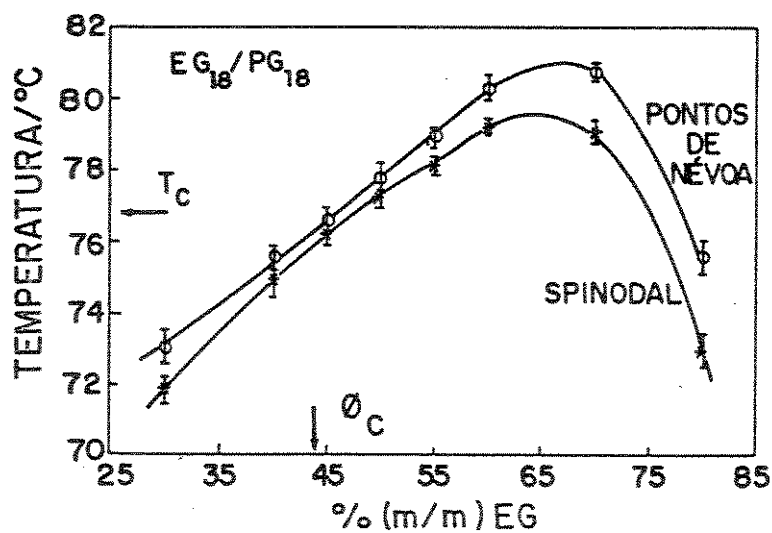
Ne e colaboradores (1991) obtiveram resultados semelhantes, porém com blenda de poli(metacrilato de butila) / poliestireno hidroxilado (PBMA/PSOH). Este sistema apresenta diagrama de fases do tipo LCST assimétrico e a temperatura crítica é cerca de 45°C maior que a temperatura mínima do sistema. Estes resultados, não verificados na blenda PBMA/PS, foram atribuídos às pontes de hidrogênio, além da polidispersidade do PBMA/PSOH.

No ponto crítico, a curva binodal e a curva "spinodal" se tocam, e a segunda e a terceira derivadas da energia livre de Gibbs, $\bar{G}_m$, em função da composição são nulas.

Conforme descrito por *Koningsveld e colaboradores* (1974), a não coincidência do ponto crítico com o máximo do diagrama de fases pode ser decorrente de polidispersidade e acentuada quando há uma particular variação do parâmetro de interação, g , com a composição (no mínimo quadrática). Grupos hidroxila devem exercer um importante efeito na dependência de g com a composição e na forma assimétrica dos diagramas de fases, uma vez que o sistema metilado apresenta diagrama de fases simétrico com o ponto crítico coincidindo com o máximo.

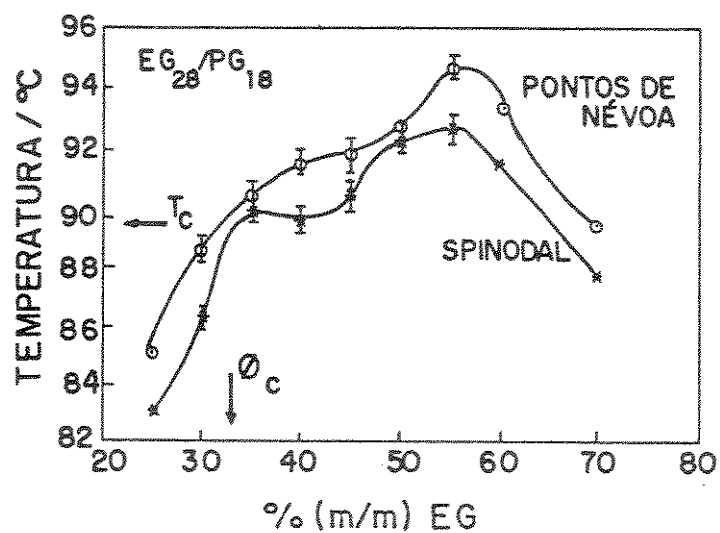


A

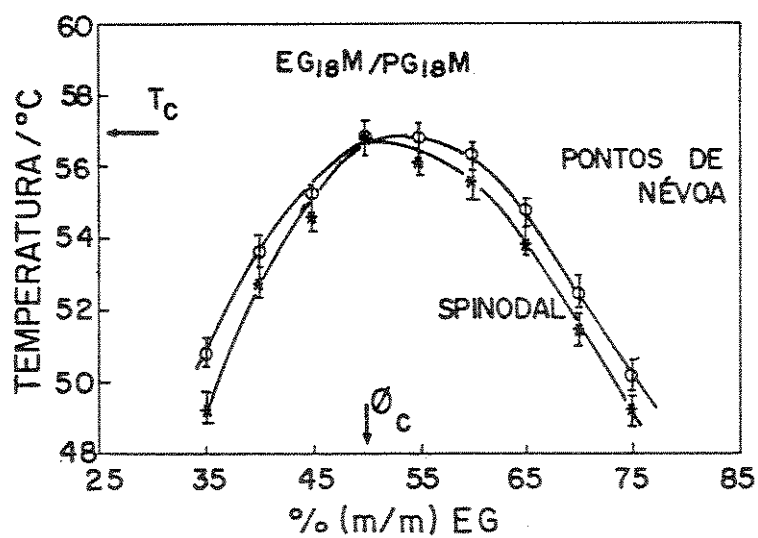


B

Figura 2.7 - Diagrama de fases em repouso para os sistemas: (a) EG_{13}/PG_{18} e (b) EG_{18}/PG_{18} .



C



D

Figura 2.7 - Diagrama de fases em repouso para os sistemas: (c) EG_{28}/PG_{18} e (d) EG_{18M}/PG_{18M} .

Neste trabalho, o ponto crítico em repouso foi avaliado considerando-se a composição para a qual a distância entre os pontos de névoa, T_{cp} , e a temperatura "spinodal", T_{sp} , é menor. Supôs-se que T_{cp} é muito próxima da temperatura binodal, T_{bin} . Na Figura 2.8 são apresentadas as diferenças entre T_{cp} e T_{sp} para várias composições nos sistemas estudados. Quanto mais próximo da composição crítica menor é a diferença entre T_{cp} e T_{sp} . O erro na medida foi avaliado como sendo cerca de $0,8^{\circ}\text{C}$.

As composições e temperaturas críticas (ϕ_c e T_c), temperaturas máximas (T_{max}) dos diagramas de fases são apresentadas na Tabela 2.1.

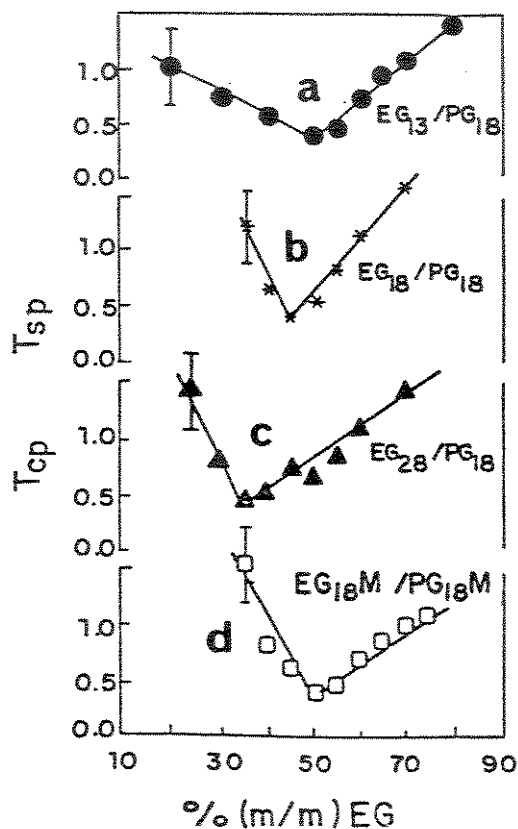


Figura 2.8 - Diferença entre ponto de névoa e temperatura "spinodal" ($T_{cp} - T_{sp}$) em função de composição de EG (em massa) para: (a) $\text{EG}_{13}/\text{PG}_{18}$; (b) $\text{EG}_{18}/\text{PG}_{18}$; (c) $\text{EG}_{28}/\text{PG}_{18}$ e (d) $\text{EG}_{18}\text{M}/\text{PG}_{18}\text{M}$.

Tabela 2.1 - Composição crítica, temperatura crítica e temperatura máxima para blendas de EG/PG₁₈ e EG₁₈M/PG₁₈M, a partir das Figuras 2.7 e 2.8.

Sistema	ϕ_c (% (m/m) EG)	T_c (°C)	T_{max} (°C)
EG ₁₃ /PG ₁₈	52	63,6	66,3
EG ₁₈ /PG ₁₈	44	76,8	81,3
EG ₂₈ /PG ₁₈	35	88,8	93,2
EG ₁₈ M/PG ₁₈ M	50	56,8	57,0

2.4.2 - Curvas de coexistência

As curvas de coexistência obtidas para o sistema EG₁₃/PG₁₈ com composição inicial de 50% e de 65% de EG (em massa) são apresentadas na Figura 2.9 juntamente com a curva com pontos de névoa. A curva de

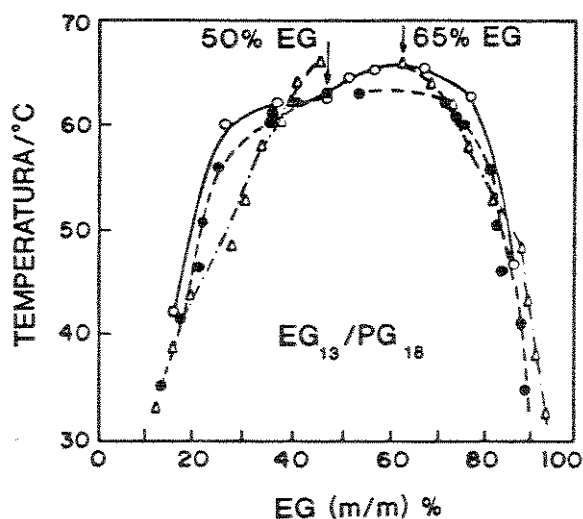


Figura 2.9 - Curva com pontos de névoa (○); curvas de coexistência para blendas de EG₁₃/PG₁₈ com: (●) 50 e (Δ) 65% de EG (em massa).

coexistência obtida a partir da composição inicial de 50% de EG₁₃ confirma que a composição crítica do sistema EG₁₃/PG₁₈ é próximo de 50% de EG pois nesta composição, os dois ramos da curva praticamente se tocam.

2.4.3 - Curvas de viscosidade em função de composição

Na Figura 2.10 são apresentadas curvas de viscosidade em função de composição de blendas de EG₁₃/PG₁₈, EG₁₈/PG₁₈ e de EG₁₈M/PG₁₈M, obtidas em uma velocidade de cisalhamento de 1000 s⁻¹ em várias temperaturas. As viscosidades do EG₁₃ e do PG₁₈ são similares. Em alguns intervalos de composição, blendas de EG₁₃/PG₁₈ apresentam viscosidade maior que a viscosidade dos componentes puros. Há máximos na curva de viscosidade em função de composição. Máximos também podem ser observados com clareza no sistema EG₁₈/PG₁₈, apesar de seus componentes puros possuírem viscosidades diferentes. No sistema EG₁₈M/PG₁₈M, ainda que menos intensos, os máximos na curva de viscosidade em função de composição também podem ser observados. Para temperaturas muito acima da temperatura máxima de separação de fases, (T_{max}), a curva é monotônica. Porém, próximo de T_{max} é observado um único máximo e para temperaturas abaixo de T_{max} são observados dois máximos na curva de viscosidade em função de composição. Os máximos são mais acentuados em velocidades de cisalhamentos maiores e temperaturas menores. Também pode ser observado que os máximos se apresentam mais afastados um do outro em temperaturas menores.

Kuleznev e colaboradores (1978), associaram os máximos na curva de viscosidade em função de composição a composições onde há maior interação entre os componentes da blenda. Porém, a explicação provavelmente mais adequada foi encontrada analisando-se a relação entre os máximos de

viscosidade e os diagramas de fases. A viscosidade foi estimada para cada ponto no diagrama de fases (pontos de névoa e "spinodal") em repouso e incluída na Figura 2.10. Os máximos são sempre muito próximos da curva "spinodal", e isto sugere que eles correspondem aos pontos da curva "spinodal" naquela temperatura. Observa-se que os máximos aparecem sempre dentro da região limitada pela curva de pontos de névoa e se aproximam à medida que a temperatura crítica vai sendo alcançada. A faixa de concentração entre o ponto de névoa e a "spinodal", em uma dada temperatura, é uma região metaestável onde há grandes flutuações de concentração. Sendo uma condição termodinamicamente desfavorável à mistura, há um atrito elevado entre as cadeias de um mesmo polímero, o que leva a um aumento na viscosidade. A região de concentração entre os máximos corresponde a um sistema de duas fases. Nesta região, o sistema é uma emulsão e pode ser mais adequadamente descrito pela equação de Einstein para viscosidade de uma matriz com fases dispersas. Este resultado indica que medidas de viscosidade em função de composição, realizadas em várias temperaturas, poderiam dar uma estimativa indireta da temperatura "spinodal", quando os componentes da mistura possuírem viscosidades não muito diferentes. Isto seria bastante interessante uma vez que a determinação da temperatura "spinodal" envolve muitas vezes métodos bastante complexos como o PICS, descrito na seção 1.2.7.3. Porém, nem sempre máximos de viscosidade tem este significado. Por exemplo, para soluções de anilina e ciclohexano, um máximo aparece a uma temperatura 21°C maior que a temperatura crítica (Brunet e Gubbins, 1969).

A metilação do PG₁₈ conduz a um decréscimo na viscosidade. Isto pode ser verificado na Figura 2.10. Por exemplo, na temperatura de 60°C PG₁₈ possui viscosidade de 35.5 mPa.s, enquanto que na mesma temperatura PG₁₈M possui viscosidade de 26.3 mPa.s. Isto representa um decréscimo de cerca de 26% e pode ser atribuído a ausência de pontes de hidrogênio no PG₁₈M. Romanovskii e colaboradores (1975), estudaram a influência de pontes de hidrogênio na viscosidade de misturas de oligômeros de uretana e diepóxido. Foi encontrada uma relação exponencial entre viscosidade e densidade de interações por pontes de hidrogênio. Verificaram que a viscosidade de

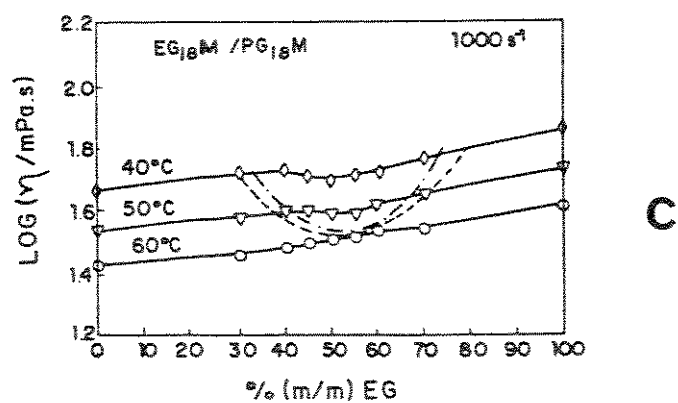
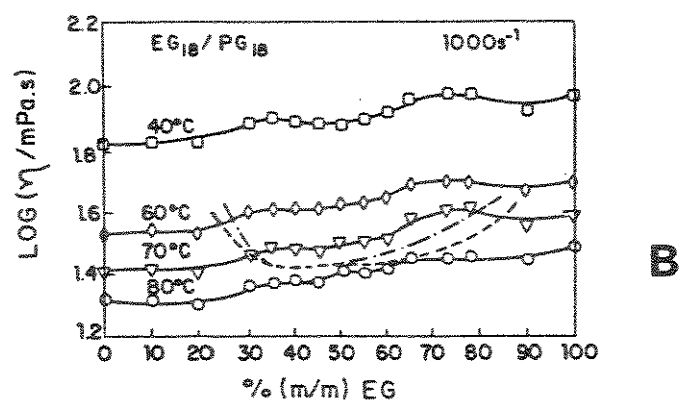
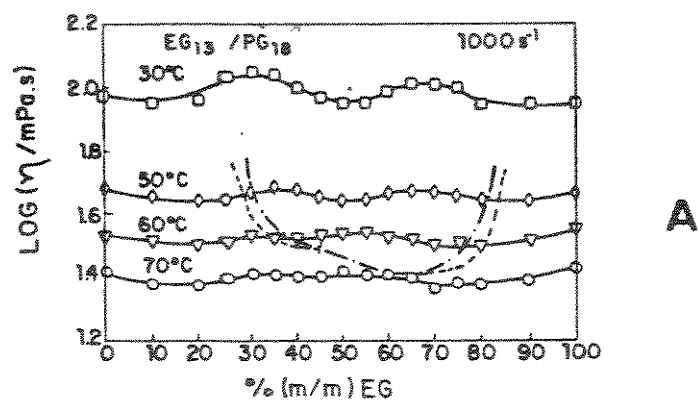


Figura 2.10 - Viscosidade em função de composição para blendas de (a) EG₁₃/PG₁₈; (b) EG₁₈/PG₁₈ e (c) EG_{18M}/PG_{18M}. Curva com pontos de névoa (---) e curva "spinodal" (- . - . -).

oligômeros com grupos terminais capazes de formar pontes de hidrogênio é bem maior que a viscosidade de oligômeros de mesma massa molar sem grupos polares. Uma maior viscosidade é resultado de um aumento da massa molar efetiva devido a associações por pontes de hidrogênio. Segundo *Romanovskii e colaboradores* (1975), estas associações favorecem o desenvolvimento de estruturas tridimensionais que dificultam o fluxo. Isto pode explicar a diferença de viscosidade entre PG_{18} e PG_{18}^M .

2.4.4 - Curvas de viscosidade em função de temperatura

Curvas típicas de viscosidade em função de temperatura são apresentadas na Figura 2.11. Próximo da temperatura de separação de fases, a

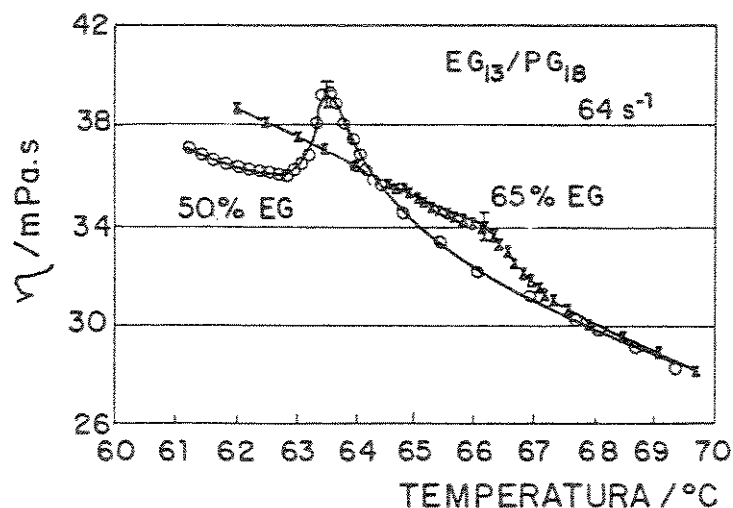


Figura 2.11 - Curvas de viscosidade em função de temperatura, obtidas para blends de EG_{13}/PG_{18} próximo da condição de separação de fases a 64 s^{-1} , nas composições: (○) 50 e (X) 65% de EG (em massa).

curva de η em função de T apresenta um máximo que é mais intenso para composições próximas do valor crítico. Para amostras com composição distante da crítica, a curva não mais apresenta máximo, mas apenas uma descontinuidade. Este comportamento foi observado nos sistemas não metilados e também no sistema metilado. A temperatura na qual se verifica a descontinuidade (ou máximo) na curva $\eta = f(T)$ foi tomada como sendo a temperatura de separação de fases sob cisalhamento.

O máximo ou descontinuidade na curva de viscosidade em função da temperatura, próximo da separação de fases, foi discutido qualitativamente por *Ostwald* em 1912. Ele observou esse fenômeno no sistema ácido butírico/água e também em soluções de proteínas e carboidratos. *Ostwald* relacionou tal resultado a presença de "elipsóides", que se formariam próximo da condição de separação de fases. *Rigler e colaboradores* (1976) e *Wolf e Sezen* (1977), também verificaram este efeito em soluções de poliestireno em ciclohexano. Isto foi atribuído ao aumento do atrito entre os segmentos do polímero quando se aproxima a condição de separação de fases. Nos primeiros estágios as fases que se separam são altamente entrelaçadas. Como nestas condições a interação entre segmentos de polímeros diferentes é desfavorável, a fricção entre os segmentos do mesmo polímero, que forma uma das fases contínuas, contribui para um aumento da viscosidade. Desta forma tem-se um excesso de viscosidade, que é intensificado na região crítica. Distante da região crítica, quando a temperatura é diminuída lentamente, a separação de fases ocorre por nucleação e crescimento. Núcleos mais concentrados em um dos componentes são formados nos primeiros estágios de separação de fases. A fricção entre os segmentos de polímeros dentro dos núcleos não contribui para o aumento da viscosidade do sistema e o excesso de viscosidade não é verificado nestas condições.

Além de indicar a temperatura de separação de fases sob cisalhamento, a variação brusca da viscosidade com a temperatura próximo da separação de fases pode também ser utilizada, avaliando-se a energia de

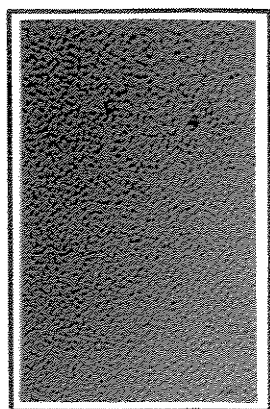
ativação de fluxo, para determinar composição crítica sob cisalhamento, como se verá mais adiante, na seção 2.4.8.

2.4.5 - Observação de separação de fases por microscopia óptica

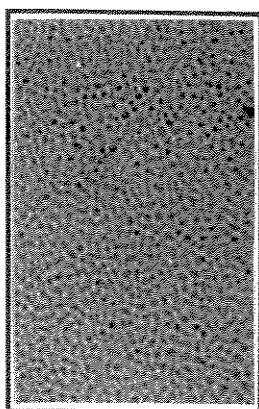
A separação de fases de blendas de EG₁₃/PG₁₈, em repouso, foi observada em microscópio óptico e as micrografias são apresentadas na Figura 2.12. A taxa de resfriamento foi a mesma utilizada nos experimentos de reologia. Foi verificado o aparecimento de duas fases contínuas entrelaçadas, durante a separação de fases da blenda com composição de 50%. Esta composição é próxima do valor crítico, que é 52% em massa de EG, obtido do diagrama de fases da Figura 2.7.a. Fases contínuas entrelaçadas são características de separação de fases por decomposição "spinodal" (Voigt-Martin e colaboradores, 1986; Hashimoto, 1987). Na composição crítica, mesmo com resfriamento lento, o sistema passa diretamente da condição homogênea para a condição de duas fases, sem permanecer em uma situação metaestável.

Durante a separação de fases da blenda com 35% de EG, portanto distante da composição crítica, verifica-se o aparecimento de uma fase dispersa em uma fase contínua. Isto pode ser interpretado da seguinte forma: fora da região crítica o sistema permanece cerca de 5 minutos na região metaestável quando é resfriado a uma taxa de 0,2°C por minuto. A permanência do sistema nesta região por um longo período de tempo favorece a ocorrência de separação de fases por nucleação e crescimento (Olabisi e colaboradores, 1979; Utracki, 1989). Isto justifica a ausência de fases contínuas entrelaçadas durante a separação de fases em blendas com composição fora da região crítica.

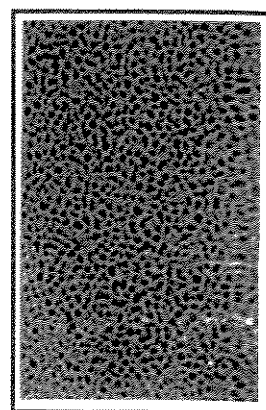
Saito e colaboradores (1987) observaram através de microscopia óptica a existência de LCST e UCST em blendas de poli(metacrilato de metila)/poli(fluoreto de vinilideno) (PMMA/PVDF), com o UCST localizando-se abaixo da temperatura de fusão do PVDF. Foi verificada a formação de



$T = 61,4^{\circ}\text{C}$



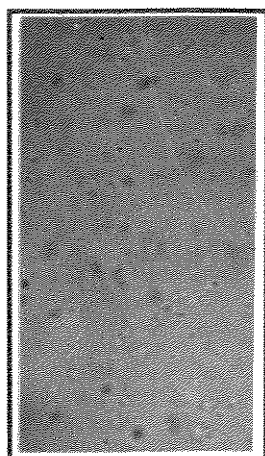
$T = 60,8^{\circ}\text{C}$



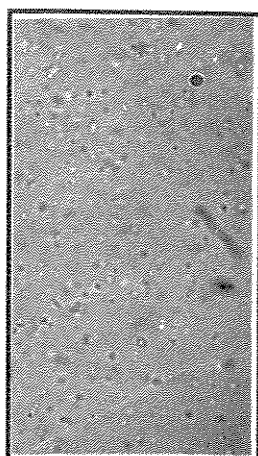
$T = 60,0^{\circ}\text{C}$

A

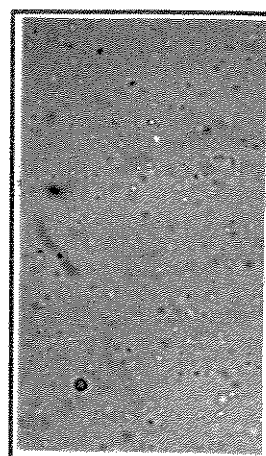
50 μm



$T = 58,0^{\circ}\text{C}$



$T = 57,5^{\circ}\text{C}$



$T = 57,0^{\circ}\text{C}$

B

Figura 2.12 - Micrografias obtidas em microscópio óptico durante a separação de fases de blendas de $\text{EG}_{13}/\text{PG}_{18}$ com (a) 50% e b) 35% de EG (em massa). As amostras foram resfriadas, desde uma condição homogênea até as temperaturas indicadas, a uma taxa de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

estruturas entrelaçadas quando o sistema com composição crítica é resfriado diretamente de uma condição homogênea até abaixo da temperatura de fusão.

2.4.6 - Curvas de viscosidade em função de cisalhamento

Curvas de viscosidade em função de velocidade de cisalhamento para os sistemas EG_{13}/PG_{18} e EG_{18}/PG_{18} homogêneos, com composição de 50% em massa, são apresentadas na Figura 2.13. Uma análise destas curvas indica que as blendas, quando homogêneas, apresentam comportamento newtoniano em todo intervalo de velocidade de cisalhamento analisado, isto é, desde 0 até a 1000 s^{-1} . Entretanto, a 3°C abaixo da temperatura de separação de fases, portanto em condição de duas fases, as blendas apresentam comportamento não newtoniano: há uma diminuição da viscosidade a cisalhamento acima de 700 s^{-1} . Esta diferença de comportamento é atribuída à formação de uma emulsão, quando abaixo da temperatura de separação de fases. Em uma emulsão tem-se gotículas de uma fase dispersa em outra fase contínua. Em altas velocidades

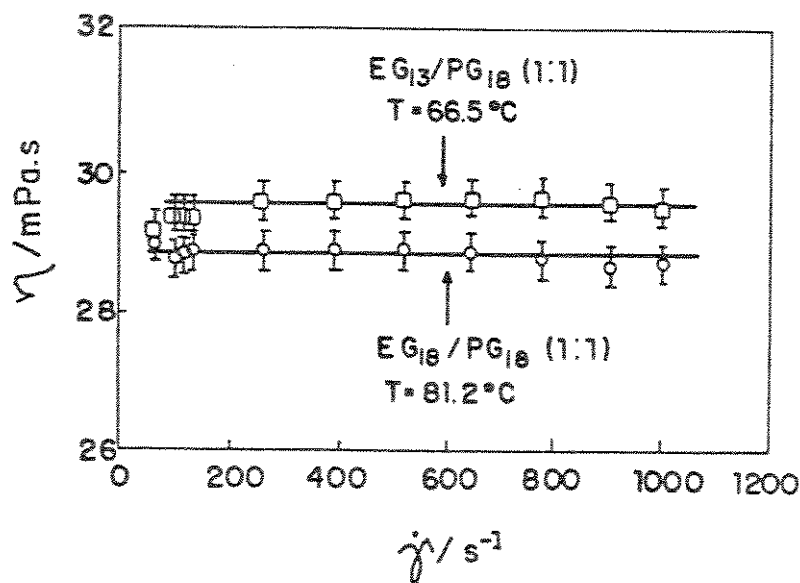


Figura 2.13 - Curvas de viscosidade em função de velocidade de cisalhamento para blendas de EG_{13}/PG_{18} e EG_{18}/PG_{18} com composição 1:1 (em massa), nas temperaturas indicadas.

de cisalhamento as gotículas deformam-se elasticamente na direção do fluxo, diminuindo a viscosidade da emulsão (Nielsen, 1977).

2.4.7 - Diagrama de fases sob cisalhamento

Determinando-se a temperatura de separação de fases sob cisalhamento, a partir da descontinuidade (ou do máximo) da curva de viscosidade em função de temperatura, em várias composições, obtém-se o diagrama de fases sob cisalhamento. Foram obtidos diagramas de fases para as blendas dos quatro sistemas estudados, nas seguintes velocidades de cisalhamento: 64, 128, 256, 387, 648 e 1000 s^{-1} . São apresentados na Figura 2.14 apenas os diagramas de fases obtidos a 0, 64 e 1000 s^{-1} para os sistemas EG_{13}/PG_{18} , EG_{18}/PG_{18} e $EG_{18}M/PG_{18}M$. Somente foi possível determinar a temperatura de separação de fases sob cisalhamento no intervalo de composição apresentado (de 30-40% a 70% de EG). Fora deste intervalo a descontinuidade da curva de η em função de T torna-se imperceptível.

O diagrama de fases dos sistemas EG/PG é claramente afetado pelo cisalhamento, em contraste com o sistema metilado. O efeito é mais pronunciado no sistema EG_{13}/PG_{18} próximo da composição crítica e uma tendência progressiva foi observada: à medida que o cisalhamento aumenta também é aumentada a assimetria do diagrama de fases de EG_{13}/PG_{18} . Como pode ser observado na Figura 2.15, há um abaixamento da temperatura de separação de fases ou de cerca de 1,0°C próximo da composição crítica para velocidade de cisalhamento elevada. Na Figura 2.15 são apresentadas curvas de $[T_{\gamma_1} - T_{cp}]$ em função de velocidade de cisalhamento (γ_1) para composições próximas da região crítica. T_{γ_1} é a temperatura de separação de fases na velocidade de cisalhamento γ_1 . Para composições distantes da crítica, o efeito do cisalhamento no diagrama de fases do sistema EG_{13}/PG_{18} é menor que o erro experimental que é próximo de 0,84°C, com 95% de confiança. Nos

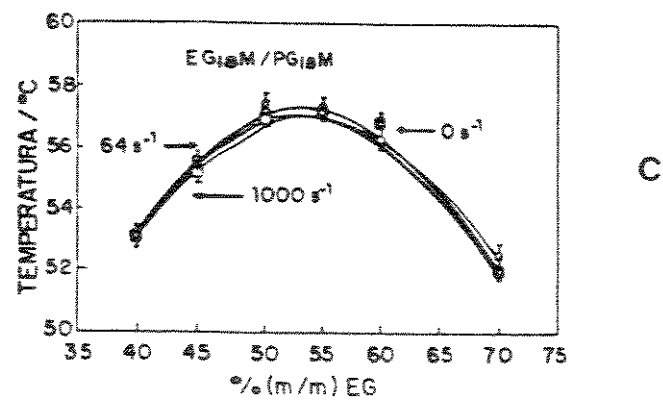
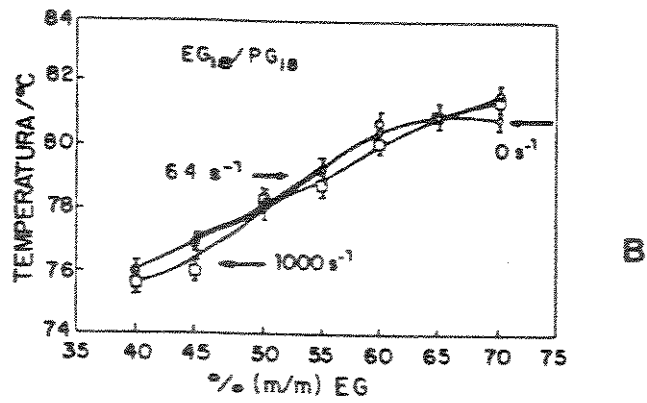
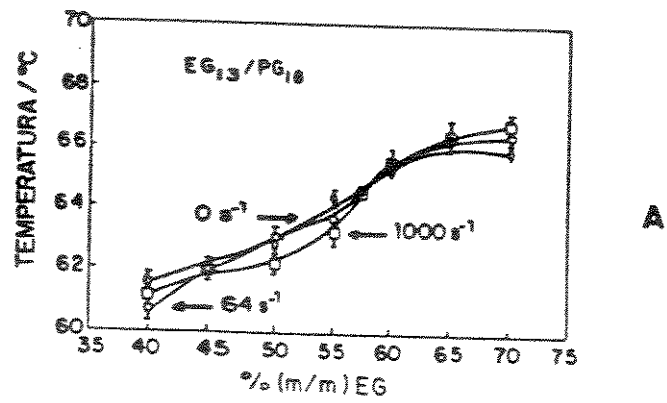


Figura 2.14 - Diagrama de fases dos sistemas (a) EG₁₃/PG₁₈; (b) EG₁₈/PG₁₈ e (c) EG_{18M}/PG_{18M}, obtido a 0, 64 e 1000 s⁻¹.

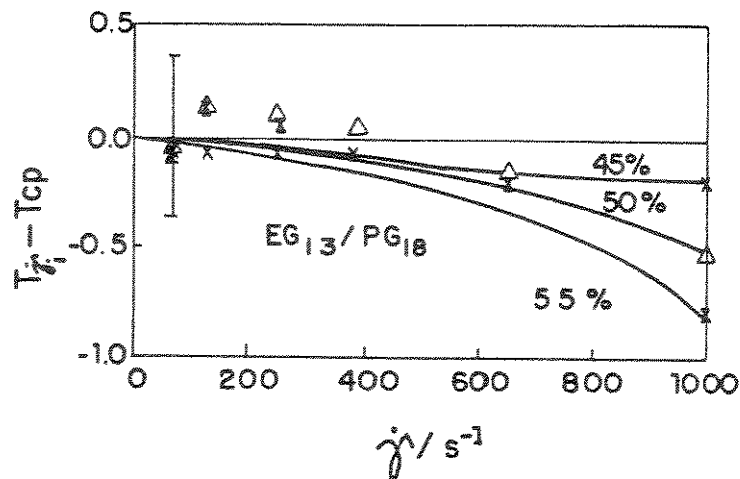


Figura 2.15 - Diferença entre temperatura de separação de fases sob cisalhamento e ponto de névoa em repouso ($T_{\gamma_1} - T_{cp}$) para blends de EG_{13}/PG_{18} com composições: (X) 45; (Δ) 50 e ($\boxtimes$) 55% de EG (em massa).

demais sistemas, o efeito do cisalhamento sobre a separação de fases é menor que o erro experimental.

2.4.8 - Energia de ativação de fluxo ($E^\#$)

A partir das curvas de viscosidade em função de temperatura, foram obtidas curvas de energia de ativação de fluxo em função de composição, $E^\# = f(\phi)$, usando a seguinte equação (Kramer-Lucas e colaboradores, 1978):

$$\frac{E^\#}{R} = \frac{\partial(\ln\eta)}{\partial(1/T)} = - \left(\frac{T^2}{\eta} \right) \left(\frac{\partial\eta}{\partial T} \right) \quad (2.4)$$

Há fortes relações entre $E^\#$ e estrutura e composição de materiais (Vinogradov e Malkin, 1977; Wolf e Sezen, 1977). Por exemplo, se a energia de ativação de fluxo é função da temperatura pode estar ocorrendo a formação de novas interações moleculares com o decréscimo da temperatura e um consequente aumento do número de ligações que devem ser rompidas durante o fluxo.

Curvas de viscosidade em função de temperatura, como as apresentadas na Figura 2.11, foram separadas em duas partes no seu máximo. Em cada parte foram feitas regressões polinomiais obtendo funções que descrevem a dependência da viscosidade com a temperatura.

A energia de ativação de fluxo, a uma dada temperatura T' , foi calculada a partir da viscosidade naquela temperatura e do valor de $(\partial\eta/\partial T)_{T=T'}$, conforme equação 2.4. Foi calculada a energia de ativação de fluxo para temperaturas maiores que a temperatura máxima de separação de fases ($T - T_{\max} = 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 5,0$ e $10,0^\circ\text{C}$).

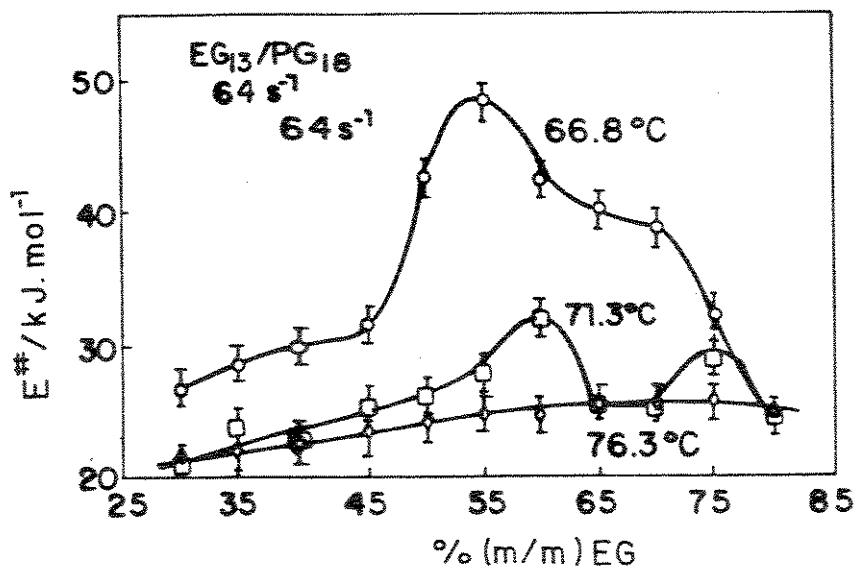
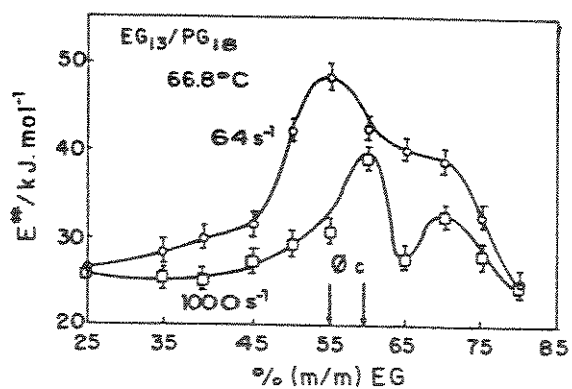
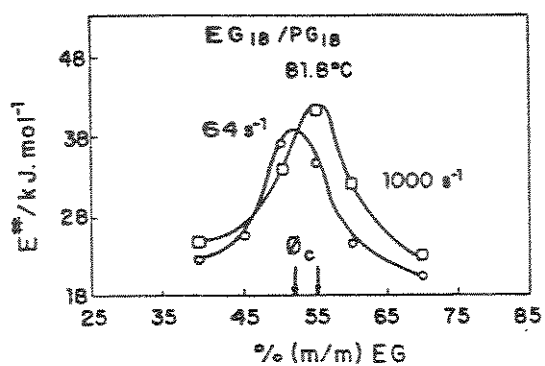


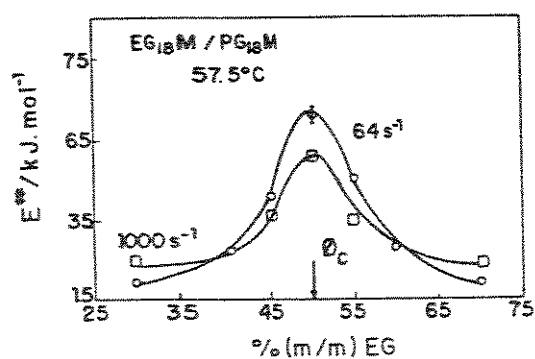
Figura 2.16 - Energia de ativação de fluxo em função de composição de EG para blendas de $\text{EG}_{13}/\text{PG}_{18}$ nas temperaturas indicadas, a 64s^{-1} .



A



B



C

Figura 2.17 - Energia de ativação de fluxo em função de composição de EG para: (a) EG_{13}/PG_{18} ; (b) EG_{18}/PG_{18} e (c) EG_{18M}/PG_{18M} , obtida a 64 e 1000 s^{-1} a $0,5^\circ\text{C}$ acima de T_{max} .

Curvas típicas de energia de ativação de fluxo em função de composição são apresentadas na Figura 2.16 e 2.17. Na Figura 2.16 são apresentadas isotermas de $E^{\#}$ em função de composição para várias temperaturas na velocidade de cisalhamento de 64 s^{-1} e na Figura 2.17 são apresentadas curvas de $E^{\#}$ em função de composição obtidas em velocidades de cisalhamento de 64 e 1000 s^{-1} para temperaturas $T - T_{\text{max}} = 0,5^{\circ}\text{C}$ para os sistemas $\text{EG}_{13}/\text{PG}_{18}$, $\text{EG}_{18}/\text{PG}_{18}$ e $\text{EG}_{18}\text{M}/\text{PG}_{18}\text{M}$.

A composição crítica sob cisalhamento foi estimada a partir dos máximos da curva de energia de ativação de fluxo em função de composição e são listadas na Tabela 2.2. A composição crítica (ϕ_c) não varia com o cisalhamento para o sistema metilado. No entanto para os sistemas não metilados, foi verificado um deslocamento de ϕ_c para maiores composições de EG, quando a velocidade de cisalhamento é aumentada. Blendas de $\text{EG}_{13}/\text{PG}_{18}$ apresentam dois máximos na curva $E^{\#}$ em função de composição. Um máximo corresponde provavelmente à composição crítica. O segundo máximo torna-se mais intenso e desloca-se para composições com maior teor de EG quando a velocidade de cisalhamento é aumentada. O segundo máximo pode ser decorrente de uma variação não linear do parâmetro de interação g com a composição.

Curvas de $E^{\#}$ em função de composição para $\text{EG}_{18}/\text{PG}_{18}$ e para $\text{EG}_{28}/\text{PG}_{18}$ apresentam um único máximo. Na velocidade de cisalhamento de 64 s^{-1} , para ambos sistemas, o máximo ocorre próximo de ϕ_c em repouso e são deslocados para maiores composições de EG com o aumento da velocidade de cisalhamento.

Tabela 2.2 - Composições críticas (% em massa de EG) obtidas a partir de curvas de energia de ativação de fluxo em função de composição.

SISTEMA	Composição crítica (% EG)			
	$62s^{-1}$	$256s^{-1}$	$648s^{-1}$	$1000s^{-1}$
EG_{13}/PG_{18}	55	55	55	60
EG_{18}/PG_{18}	50	50	52	55
EG_{28}/PG_{18}	44	45	48	49
$EG_{18}M/PG_{18}M$	50	50	50	50

O máximo da energia de ativação de fluxo foi relacionado à condição crítica por *Rigler e colaboradores* (1976) e por *Wolf e Jend* (1977) para os sistemas poliestireno/ciclohexano e poliestireno/*trans*-decalina. Utilizando um laser acoplado a um reômetro, observaram pronunciado na energia de ativação de fluxo próximo da região crítica estática. A variação da energia de ativação de fluxo com a composição constitui, então, um método valioso para determinação de condições $ct @ F$. Por exemplo, em sistemas onde os componentes possuem índice de refração iguais ou muito próximos e em sistemas altamente coloridos (*Wolf e Jend*, 1977).

2.4.9 - Influência do cisalhamento na separação de fases de sistemas EG/PG

Como descrito nas seções anteriores, o cisalhamento afeta o diagrama de fases do sistema EG_{13}/PG_{18} e desloca a região crítica para maiores composições de EG nos sistemas não metilados.

Rangel-Nafaile e colaboradores (1984) prevêm que ϕ_c não varia com o cisalhamento para sistemas poliméricos de alta massa molar, para os quais o diagrama de fases próximo da região crítica pode ser descrito por uma parábola. *Beysen e colaboradores* (1979 e 1983) observaram que ϕ_c também não

varia com o cisalhamento para misturas de baixa massa molar tais como nitrobenzeno-hexano, embora uma pequena variação na temperatura crítica foi observada. No entanto, *Wolf* (1984) verificou através de cálculos baseados em seu modelo de energia armazenada que a curva de coexistência pode ser deslocada pelo fluxo.

Conforme descrito na introdução deste capítulo, seção 2.1.3, a influência do cisalhamento na separação de fases em sistemas poliméricos de alta massa molar tem sido explicada considerando que a energia livre de Gibbs sob cisalhamento é a soma da energia livre em repouso e a energia armazenada durante o fluxo. Parte da energia total do sistema é utilizada para desentrelaçar as cadeias poliméricas em fluxo. Elas retornam à conformação de maior entropia quando o sistema para de fluir. Um efeito pronunciado do cisalhamento é verificado quando: 1) a energia armazenada é grande, tal como ocorre em cadeias poliméricas de alta massa molar; 11) a segunda derivada de $G = f(\phi)$ é próximo de zero em um amplo intervalo de composição. Esta condição é obedecida próximo da condição crítica. Em sistemas não newtonianos a energia armazenada pode ser determinada através de medidas de elasticidade ou por métodos mais simples tal como a medida do tempo de relaxação das cadeias do polímero, utilizando curvas de fluxo [$\log(\eta)$ em função de $\log(\dot{\gamma})$]. O tempo de relaxação da cadeia pode ser estimado a partir da velocidade de cisalhamento que o sistema se torna não newtoniano (*Wolf*, 1984; *Kramer-Lucas e colaboradores*, 1988).

Os sistemas aqui estudados possuem baixa massa molar e comportamento newtoniano até 1000 s^{-1} , quando homogêneos. O tempo de relaxação é muito pequeno. A energia armazenada para o sistema EG/PG₁₈ pode ser imaginada como resultante do alinhamento de associações de várias moléculas devido a pontes de hidrogênio. Em repouso os aglomerados são aleatórios. Esta pequena energia armazenada pode ser somente efetiva se a curva de $G = f(\phi)$ for suficientemente achatada. Isto é exatamente o que ocorre na região crítica.

Os efeitos descritos acima são somente observados para os sistemas não metilados. Portanto, é conveniente considerar o efeito do cisalhamento sobre o parâmetro de interação que envolve fatores entálpicos e entrópicos. O cisalhamento pode perturbar interações específicas que são responsáveis pela miscibilidade.

A orientação provocada pelo fluxo pode favorecer ou desfavorecer o contato entre grupos da molécula que tomam parte na interação. Em sistemas onde existem associações, por exemplo por pontes de hidrogênio, o cisalhamento pode causar variações na interação das espécies (*Kammer e colaboradores*, 1991), ocasionando uma variação no parâmetro de interação. Para investigar se isto também ocorre nos sistemas aqui estudados, foram calculados parâmetros de interação "g" nas condições críticas, $g(\phi_c)$, em função de cisalhamento, como descrito na próxima seção. Este tratamento é uma contribuição relevante aos modelos convencionais que só levam em consideração fatores entrópicos para explicar a influência do cisalhamento sobre a separação de fases.

2.4.10 - Parâmetro de interação

O parâmetro de interação de *Flory-Huggins*, g , pode ser obtido nas condições críticas conforme *Koningsveld e colaboradores* (1974). Para isso foram utilizados os valores de composição crítica das Tabelas 2.1 e 2.2. Composição crítica em % mássica (ϕ) foi transformada em fração volumétrica (ϕ) de EG, a partir das densidades dos componentes puros. Para isto foi utilizada a equação

$$\phi_{PEG} = \frac{\phi \rho_{EG}}{100 \rho} \quad (2.5)$$

ρ_{EG} e ρ são a densidade do EG puro e da blenda, respectivamente. A densidade

da blenda é obtida pela equação

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\phi_{EG}}{100 \rho_{EG}} + \frac{\phi_{PG}}{100 \rho_{PG}} \tag{2.6}$$

ρ_{PG} é a densidade do PG. As densidades do EG e do PG foram obtidas por interpolação em curvas de densidade em função de temperatura publicados por *Friday e colaboradores* (1977) e por *Wixwat e colaboradores* (1991). As densidades dos componentes puros são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Densidades de EG e PG nas temperaturas indicadas, conforme Friday^a e Wixwat^b.

$T_c, \text{ }^{\circ}\text{C}$	ρ_{EG}^a	ρ_{PG}^b
63,6	1,088	0,968
76,8	1,076	0,957
88,8	1,066	0,947
57,0	1.044 (EG ₁₈ M)	0,957 (PG ₁₈ M)

As frações volumétricas críticas, para blendas de EG/PG submetidas a várias velocidades de cisalhamento, são apresentadas na Tabela 2.4. Os valores foram obtidos a partir dos máximos de energia livre de ativação sobre diferentes cisalhamentos. Em repouso (0 s⁻¹) os valores foram obtidos a partir da Figura 2.8.

Tabela 2.4 - Composição crítica (φ_c , em fração volumétrica de EG) de blendas de EG/PG₁₈, a várias velocidades de cisalhamento.

SISTEMA	Composição crítica (fração volumétrica de EG)				
	0s ⁻¹	64s ⁻¹	256s ⁻¹	648s ⁻¹	1000s ⁻¹
EG ₁₃ /PG ₁₈	0,49	0,51	0,51	0,51	0,57
EG ₁₈ /PG ₁₈	0,41	0,47	0,47	0,49	0,51
EG ₂₈ /PG ₁₈	0,33	0,42	0,43	0,46	0,47
EG ₁₈ M/PG ₁₈ M	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52

$$\varphi_{EG} + \varphi_{PG} = 1,00$$

A partir dos dados da Tabela 2.4 foi calculado o parâmetro de interação polímero-polímero (g), utilizando a equação de *Flory-Huggins*

$$\Delta \overline{G_m}/RT = (\varphi_1/r_1) (\ln \varphi_1) + (\varphi_2/r_2) (\ln \varphi_2) + g \varphi_1 \varphi_2 \tag{1.8}$$

onde r_1 é o grau de polimerização e φ_1 é a fração volumétrica do componente 1. r_1 foi calculado dividindo a massa molar em peso ($\overline{M}_w$) pelo comprimento do segmento da unidade repetitiva do etileno glicol,

$$r_1 = \frac{\overline{M}_w}{44} \tag{2.7}$$

Os valores de r_1 para EG e para o PG são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 - Grau de polimerização r_1 obtidos para EG e PG a partir da equação 2.7.

COMPONENTE	$\bar{M}_w$	r
EG ₁₃	609,2	13,84
EG ₁₈	883,8	20,08
EG ₂₈	1371,0	31,16
EG ₁₈ M	908,3	20,64
PG ₁₈	1266,5	28,78
PG ₁₈ M	1247,4	28,35

MÉTODO I: Cálculo nas condições críticas

Utilizando uma aproximação bastante simplificada, o parâmetro de interação g pode ser descrito, conforme *Koningsveld e colaboradores* (1974), como

$$g = g_o + g_1 \varphi_2 \quad (2.8)$$

ao invés da relação quadrática da equação 1.7. No ponto crítico, g_1 e g_o podem ser facilmente calculados, pois nesta condição, $(\partial^2 \Delta \bar{G}_m / \partial \varphi_1^2) = (\partial^3 \Delta \bar{G}_m / \partial \varphi_1^3) = 0$. A partir da equação 1.8

$$(1/(r_1 \varphi_{1c})) + (1/(r_2 \varphi_{2c})) - 2g_o + 2g_1 (1 - 3\varphi_2) = 0 \quad (2.9)$$

$$e \quad -(1/(r_1 \varphi_{1c}^2)) + (1/(r_2 \varphi_{2c}^2)) - 6g_1 = 0 \quad (2.10)$$

Aplicando-se na equação 2.10 os dados da Tabela 2.4 e da Tabela 2.5 foi obtido g_1 para cada sistema em diferentes velocidades de cisalhamento e respectivas temperaturas críticas. Ainda, aplicando-se os valores de g_1 na equação 2.9 e tomando $\varphi_2 = \varphi_c$ foram obtidos $g_o(\varphi_c)$ para cada velocidade de cisalhamento. Finalmente utilizando-se a equação 2.8, foi

obtido $g(\varphi_c)$ para cada velocidade de cisalhamento. São apresentados na Tabela 2.6 os valores de $g(\varphi_c)$ para os sistemas estudados.

MÉTODO II: Cálculo a partir da curva de coexistência

Uma estimativa de g também pode ser feita a partir da concentração das fases em equilíbrio, ou seja, da curva de coexistência da Figura 2.9. Esta estimativa foi feita obedecendo a condição de equilíbrio

$$\mu_1' = \mu_1'' \qquad \text{e} \qquad \mu_2' = \mu_2'' \qquad (2.11)$$

e a partir da equação 1.8 para obter a equação

$$g = \frac{\ln [(\varphi_1'/\varphi_1'')^{r_1} \cdot (\varphi_2'/\varphi_2'')^{r_2}]}{2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot (\varphi_1' - \varphi_1'')} \qquad (2.12)$$

onde μ_i^k e φ_i^k são, respectivamente, o potencial químico e a composição do componente i na k -ésima fase, em equilíbrio a uma dada temperatura.

Tabela 2.6 - Valores de $g(\varphi_c)$ nas condições críticas (equações 2.8 a 2.10), para cada sistema e velocidade de cisalhamento estudados.

SISTEMA	0 s ⁻¹	64 s ⁻¹	256 s ⁻¹	648 s ⁻¹	1000s ⁻¹
EG ₁₃ /PG ₁₈	0,108	0,108	0,108	0,108	0,105
EG ₁₈ /PG ₁₈	0,085	0,085	0,085	0,085	0,084
EG ₂₈ /PG ₁₈	0,062	0,066	0,066	0,066	0,067
EG ₁₈ ^M /PG ₁₈ ^M	0,081	0,081	0,081	0,081	0,081

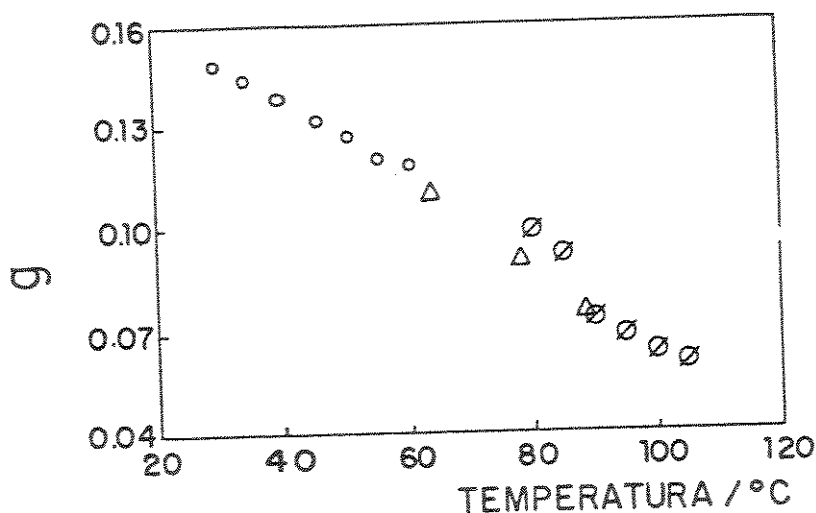


Figura 2.18 - Parâmetro de interação g em função de temperatura obtido a partir de: (○) curva de coexistência; (◐) pontos de névoa e (Δ) a partir de condições críticas sob cisalhamento de $64s^{-1}$.

g obtido pela equação 2.12 é um valor bastante aproximado do parâmetro de interação (Koningsveld e colaboradores, 1974; Friday e colaboradores, 1977), não variando com a composição. O mesmo cálculo pode ser feito, utilizando pontos da curva de pontos de névoa.

Na Figura 2.18 são apresentados os parâmetros de interação $g(\varphi_c)$, obtidos a partir das condições críticas (equações 2.9 e 2.10) sob cisalhamento e a partir da curva de coexistência a 50% de EG (Figura 2.9, equações 2.10 e 2.11) e dos pontos de névoa, em função da temperatura.

Observa-se que o parâmetro diminui proporcionalmente com o aumento da temperatura, indicando que um acréscimo na temperatura melhora a

interação entre os componentes, o que é esperado para sistemas que apresentam diagrama de fases do tipo UCST. O valor de $g_{EG_{13}/PG_{18}}$ a 30°C é muito próximo do obtido por *Friday e colaboradores* (1977) que encontraram um valor de 0,13, a partir da curva de coexistência da mistura EG_{13}/PG_{18} naquela temperatura.

Como mostrado na Tabela 2.6, o valor de g na composição crítica não varia com o cisalhamento. No entanto, a composição crítica é deslocada com o cisalhamento segundo a Figura 2.17. Consequentemente, o parâmetro de interação em uma temperatura e composição fixas varia com o cisalhamento, provavelmente devido à orientação molecular que favorece ou desfavorece o contato entre grupos interativos na molécula.

2.5 - CONCLUSÕES

Os sistemas oligoméricos não metilados apresentam diagramas de fases tipo UCST assimétricos e temperatura crítica (T_c) menor que a temperatura máxima (T_{max}) de separação de fases. Estas são características de sistemas que possuem variação do parâmetro de interação com a composição muito acentuada.

Nos sistemas EG/PG o cisalhamento altera o diagrama de fases, deslocando composição crítica. O efeito do cisalhamento aqui é nitidamente uma contribuição entálpica, que até então vem sendo desprezada na literatura.

CAPÍTULO 3 - MECANISMOS E CINÉTICA DE SEPARAÇÃO DE FASES

3.1 - INTRODUÇÃO

3.1.1 - Mecanismos de separação de fases

O fenômeno de separação de fases em sistemas poliméricos é tema de revisões efetuadas por *Kwei e Wang* (1978), *Siggia* (1979), *Olabisi e colaboradores* (1979), *Hashimoto* (1987), *Nose* (1987) e *Utracki* (1989). As teorias sobre a dinâmica de separação de fases são baseadas no trabalho de *Cahn-Hilliard* (1958), que descreveram, inicialmente, a separação de fases de ligas metálicas e vidros inorgânicos.

Dois mecanismos de separação de fases são normalmente considerados. Se as condições de temperatura e concentração são variadas de maneira a levar um sistema homogêneo até um ponto entre as curvas binodal e "spinodal" no diagrama de fases, a separação de fases ocorre por nucleação e crescimento. Por outro lado, uma rápida variação de temperatura até a região limitada pela curva "spinodal" leva a um processo de decomposição "spinodal".

A tendência à separação de fases é controlada pela variação de energia livre, conforme a Figura 3.1. A energia livre de um sistema homogêneo de composição C_0 é representada na Figura 3.1.a pelo ponto O. Uma perturbação de concentração em C_0 resulta espontaneamente em duas fases com menor energia livre que o sistema original. Tal decomposição prossegue continua e espontaneamente até que a condição de menor energia $C_a-C'_a$ seja atingida. A parte convexa da curva é limitada pelos dois pontos de inflexão e corresponde à região instável do diagrama de fases.

Por outro lado, entre as concentrações C_a e C_d na Figura 3.1.b, uma pequena perturbação na composição em C_0 , que resultaria no aparecimento

de duas fases com concentrações C_b e C'_b , provoca um aumento da energia livre do sistema. Somente uma perturbação maior na composição, resultando nas fases com concentrações C_c e C'_c , pode provocar, em relação a C_0 , um decréscimo na energia livre. Neste caso C_0 pode ser considerado uma condição metaestável. Para que haja separação de fases há a necessidade de uma energia de ativação. O mecanismo predominante nestas condições é a nucleação e crescimento.

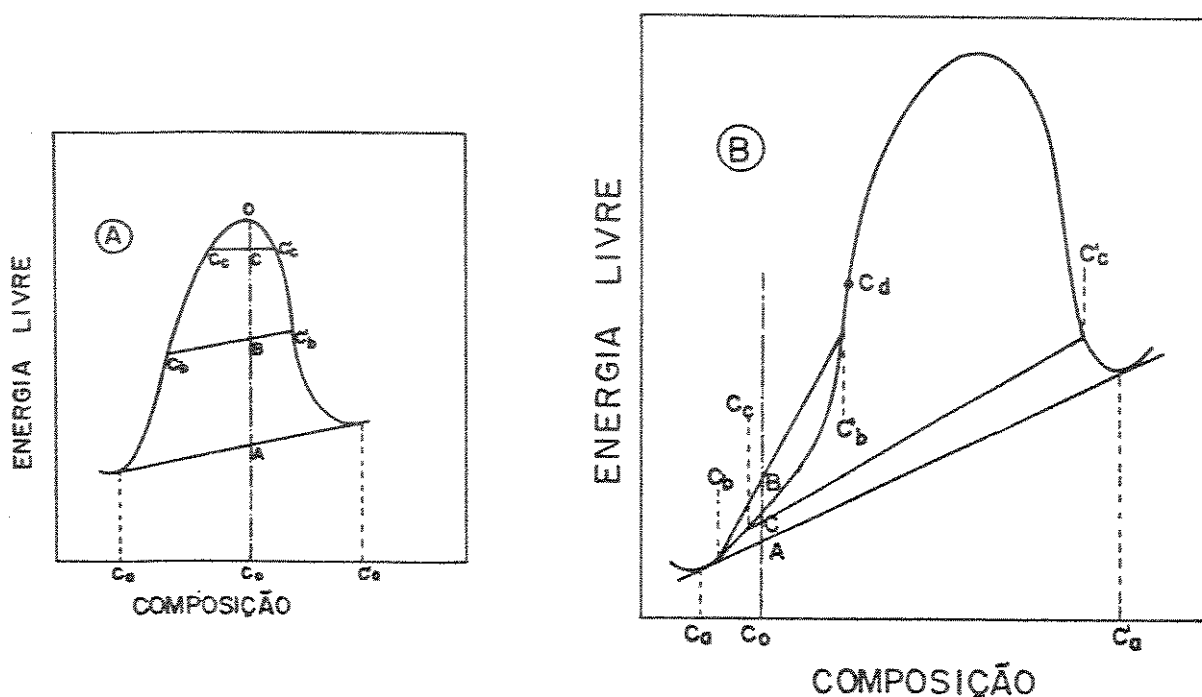


Figura 3.1 - Partes da curva de energia livre de Gibbs em função da composição em uma temperatura fixa, favorável à separação de fases. Destaque para as faixas de composição correspondentes à: (a) região instável e (b) região metaestável do diagrama de fases.

3.1.1.1 - Nucleação e Crescimento - NG

Na separação de fases por nucleação e crescimento, formam-se inicialmente núcleos instáveis de uma fase dispersa com composição já igual à composição de equilíbrio naquela temperatura (Olabisi e colaboradores, 1979; Utracki 1989). A separação de fases prossegue com o crescimento dos núcleos conforme esquematizado na Figura 3.2. Durante o processo de crescimento a composição do núcleo permanece constante.

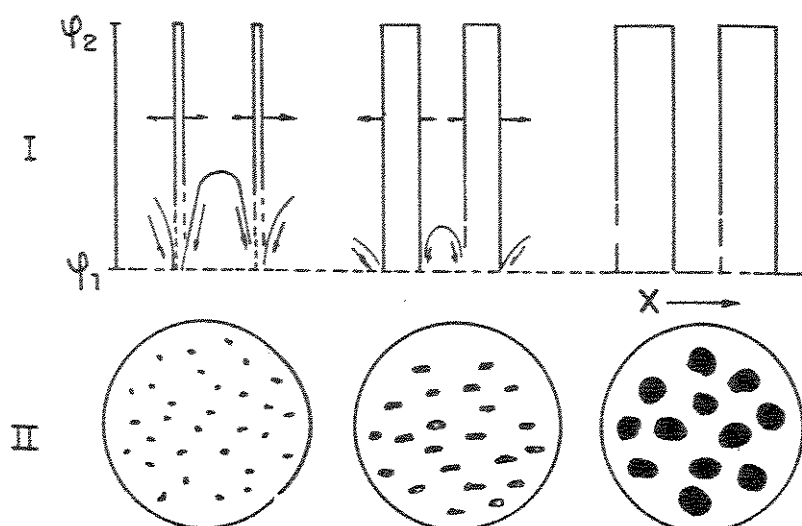


Figura 3.2 - Separação de fases por nucleação e crescimento: (I) evolução do perfil de composição em uma dimensão (coordenada x) e (II) morfologia das fases resultantes.

3.1.1.2 - Decomposição "Spinodal" - SD

Na separação de fases por SD ocorrem flutuações de concentração senoidalmente moduladas, com comprimento de onda igual a Λ . As duas fases são contínuas e entrelaçadas no início do processo. A evolução da separação de fases por SD e as respectivas morfologias são apresentadas na Figura 3.3.

Segundo Siggia (1979), Hashimoto (1987) e Bates e Wiltzius (1989), no mecanismo de separação de fases por SD podem ser identificados três estágios distintos. Nos primeiros estágios ocorrem flutuações de concentração em todo o sistema e o comprimento de onda das flutuações é praticamente constante, porém suas amplitudes aumentam com o tempo. O comprimento de onda das flutuações é determinado pela condição termodinâmica do sistema, caracterizada por $\Delta T = |T - T_{sp}|$, enquanto que suas amplitudes são controladas por fatores cinéticos, isto é, tempo de separação de fases. Nos estágios intermediários, tanto as amplitudes quanto o comprimento de onda das flutuações aumentam. Finalmente, nos últimos estágios, amplitude e comprimento de onda são máximos e se inicia a coalescência das fases, formando gotículas de uma fase dispersa em outra.

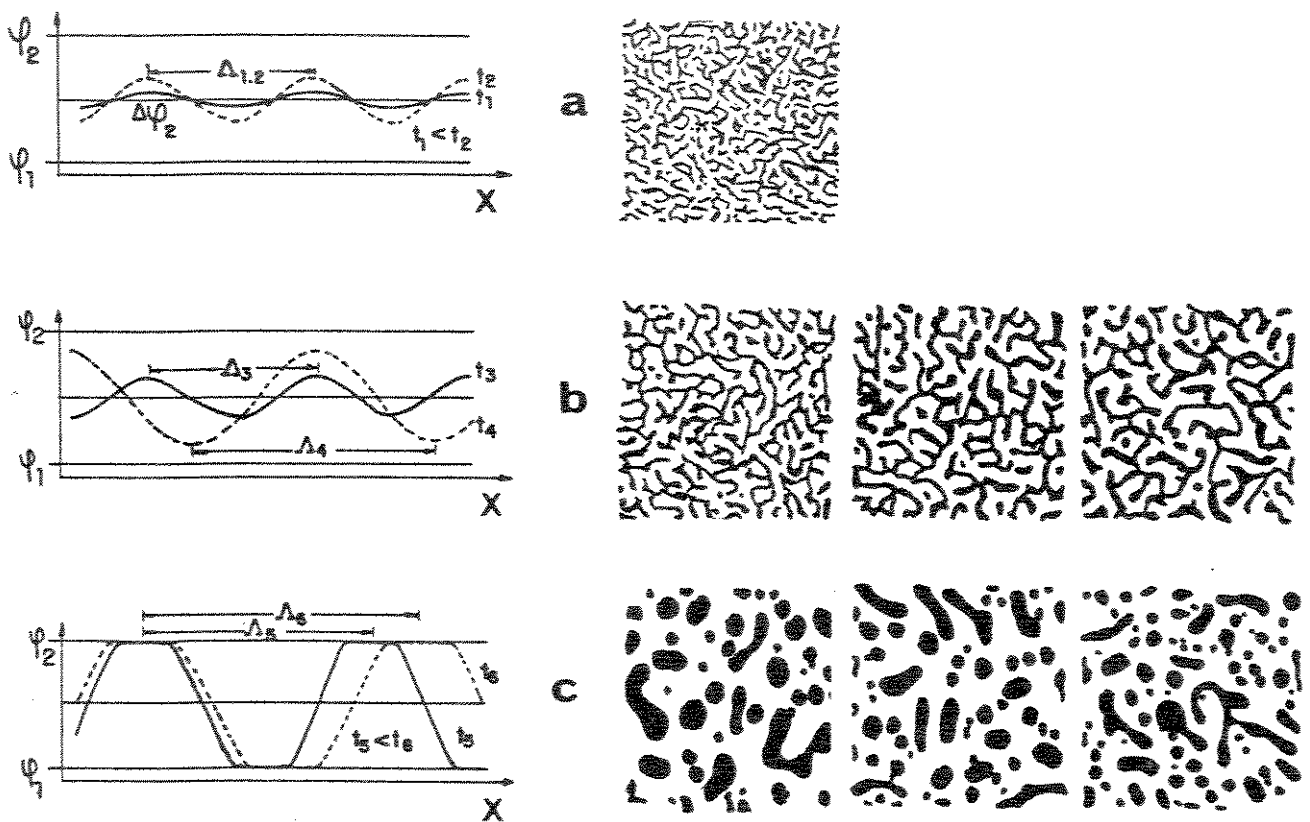


Figura 3.3 - Flutuações de concentração em uma dimensão (coordenada x) e as respectivas morfologias resultantes na separação de fases por decomposição "spinodal". Estágios: (a) iniciais; (b) intermediários e (c) finais conforme Utracki, 1989.

Na Figura 3.3 é esquematizada a variação das flutuações de concentração com o tempo (em uma dimensão) juntamente com as morfologias características (em duas dimensões) para cada estágio de separação de fases por SD. Nos últimos estágios é observada a formação de gotículas por coalescência das fases anteriormente entrelaçadas. Segundo *Voigt-Martin e colaboradores* (1986), não se pode determinar o tipo de mecanismo envolvido observando unicamente os últimos estágios de separação de fases.

3.1.2 - Teoria de Cahn-Hilliard para decomposição "spinodal"

Cahn e Hilliard (1958) formularam uma teoria que descreve os primeiros estágios da decomposição "spinodal". Quando um sistema atinge uma condição de separação de fases, aumentam as flutuações de concentração. De acordo com esta teoria, a variação das flutuações de concentração, ϕ (ou fração volumétrica, φ), com o tempo, t , é dada por:

$$(\partial\phi/\partial t) = M (\partial^2 \bar{G}_m / \partial \phi^2) \nabla^2 \phi - 2 M k \nabla^4 \phi + \text{termos não lineares} \quad (3.1)$$

onde $\bar{G}_m$ é a energia livre de mistura, M é a mobilidade das espécies, k é um coeficiente associado ao gradiente de densidade de energia livre. Segundo *Cahn e Hilliard* (1958), as flutuações de concentração podem ser consideradas como uma onda e se os termos não lineares forem descartados, a equação 3.1 tem a seguinte solução:

$$\phi - \phi_0 = \sum_{q=0}^{\infty} \exp [R(q) t] [A(q) \cos(q\delta) + B(q) \sin(q\delta)] \quad (3.2)$$

onde δ , A e B são constantes, ϕ_0 é a concentração antes da separação de fases se iniciar e q é o número de onda associado as flutuações de concentração de comprimento de onda Λ , conforme a equação

$$q = 2 \pi / \Lambda \quad (3.3)$$

$R(q)$ é a velocidade de crescimento das flutuações de concentração com um número de onda fixo q e é dada por:

$$R(q) = - M (\partial^2 \bar{G}_m / \partial \phi^2) q^2 - 2 M k q^4 \quad (3.4)$$

Flutuações de concentração conduzem aleatoriamente a uma heterogeneidade local de índice de refração, fazendo com que a radiação eletromagnética seja espalhada.

$R(q)$ pode ser determinada experimentalmente medindo-se a variação da intensidade de radiação espalhada com o tempo, em um ângulo fixo, θ . Cada ângulo de espalhamento, θ , pode ser associado a um número de onda, q , usando a equação de Wierl (Atkins, 1990)

$$q = (4 \pi / \lambda) \sin(\theta/2) \quad (3.5)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Nos primeiros estágios do processo SD, a intensidade da radiação espalhada I irá aumentar exponencialmente com o tempo, de acordo com a equação

$$I(q, t) \propto I(q, 0) \exp(2 R(q) t) \quad (3.6)$$

Segundo a equação 3.4, existe um valor crítico de comprimento de onda de flutuações de concentração, Λ_c , acima do qual $R(q) > 0$. Da mesma forma, se $\Lambda < \Lambda_c$ (ou $q > q_c$), $R(q) < 0$. $R(q)$ negativo significa que as flutuações de concentração decaem com o tempo e não conduzem à separação de fases. A teoria prevê que no processo SD a curva de $R(q)$ em função de q deve ter um máximo em

$$q_m = 1/2 [-(\partial^2 \bar{G}_m / \partial \phi^2) / k]^{1/2} \quad (3.7)$$

ou $q_m = q_c / \sqrt{2}$. O valor de q_m caracteriza a flutuação de concentração predominante no sistema. Na prática, em um sistema separando fases por SD, q_m é uma medida da distância periódica, d , entre as duas fases contínuas entrelaçadas como na Figura 3.4. A distância periódica é dada pela equação

$$d = 2\pi / q_m \quad (3.8)$$

Segundo a teoria de *Cahn e Hilliard* (1958), nos estágios iniciais de separação de fases por SD, q_m não varia com o tempo e pode ser obtido medindo-se o ângulo em que a intensidade de espalhamento é máxima.

Há uma analogia entre a equação (3.1) e a segunda lei de Fick para a difusão, na qual $\partial\phi/\partial t = D \nabla^2\phi$, onde D é o coeficiente de difusão. *Cahn e Hilliard* (1958) propuseram um coeficiente de difusão aparente D_{ap} que é descrito por

$$D_{ap} = -M (\partial^2 \bar{G}_m / \partial \phi^2) \quad (3.9)$$

e calculado pela extrapolação (a $q^2 = 0$) da curva $R(q)/q^2$ em função de q^2 . O coeficiente de difusão aparente é uma medida de como a separação de fases

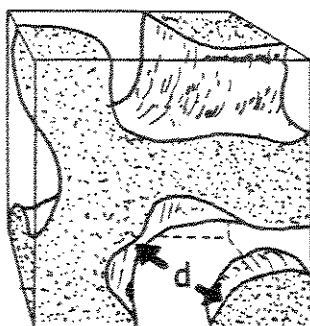


Figura 3.4 - Morfologia característica de decomposição "spinodal", com a respectiva distância periódica, d , entre as fases.

evolui com o tempo e é nulo na temperatura "spinodal" (T_{sp}), na qual $\delta^2 G_m / \delta \phi^2 = 0$. A medida de D_{ap} a várias temperaturas possibilita, assim, determinar T_{sp} (quando $D_{ap} = 0$).

3.1.3 - Comparação da teoria com experimentos

Em um sistema separando fases por SD, há flutuações de concentração com um comprimento de onda predominante. A intensidade de luz espalhada é portanto mais intensa em um determinado ângulo, formando um nítido halo de espalhamento.

No início da separação de fases, quando a distância periódica é pequena e constante, haverá a formação de um halo em um ângulo elevado. À medida que a separação de fases prossegue, a distância periódica aumenta e o ângulo de espalhamento diminui (equação 3.5 e 3.8). Desta forma, o halo vai se fechando.

Nishi e colaboradores (1975) estudaram a separação de fases induzida termicamente em blendas de PS-PVME através de microscopia eletrônica, microscopia óptica e ressonância magnética nuclear (RMN). Verificaram que a separação de fases pode ocorrer por NG ou por SD, dependendo da composição e temperatura. A ocorrência de SD foi detectada por RMN observando-se a variação gradual na composição das fases que se formaram. Ainda, através de dados de RMN calcularam D_{ap} . Grandes diferenças foram observadas nas morfologias dos estágios iniciais entre NG e SD. No mecanismo SD foi verificado um grande entrelaçamento das fases separadas, enquanto no processo NG foi verificado que uma das fases é descontínua.

Inoue e Ougizawa (1989) estudaram a cinética de formação de estruturas moduladas (ou entrelaçamento de fases) em filmes de blendas de elastômeros, através de espalhamento de luz. Os componentes da blenda foram solubilizados em um solvente comum e os filmes foram obtidos por evaporação do solvente. Verificaram que a evaporação rápida do solvente induz a

separação de fases por SD. As estruturas moduladas formadas neste processo são idênticas às obtidas por tratamento térmico convencional e seguem a teoria de *Eahn e Hilliard* (1958).

Snyder e Meakin (1985) estudaram a cinética de separação de fases em blendas de PS-PVME de alta massa molar, através de espalhamento de luz. Observaram um crescimento exponencial da intensidade de luz espalhada com o tempo quando a blenda com composição 1:1 foi aquecida até alcançar uma condição de duas fases. No entanto, verificaram que a teoria de *Eahn e Hilliard* (1958) não descreve adequadamente o comportamento deste sistema nos seguintes aspectos: q_c é cerca de 20% menor que o previsto pela teoria e a curva $R(q)/q^2$ em função de q^2 , ao invés de linear, é acentuadamente côncava. Estes resultados foram atribuídos aos termos não lineares da equação 3.1, não inseridos na teoria original.

Higgins e colaboradores (1989) estudaram a cinética de separação de fases de blendas de poli(metacrilato de metila)/polietileno clorado (PMMA/ClPE), com massa molar entre 1×10^5 e $8 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$, através de SANS. A vantagem de utilizar SANS reside na possibilidade de estudar estágios bem iniciais, onde as distâncias periódicas são da ordem de $10^3 \text{ \AA}$. Verificaram que o processo SD no sistema PMMA/ClPE segue as previsões da teoria de *Eahn e Hilliard* (1958).

3.1.4 - Comparação dos mecanismos SD e NG por espalhamento de luz

As diferenças entre os mecanismos de separação de fases SD e NG ficam evidentes quando a comparação é baseada em medidas de espalhamento de luz. Dois fenômenos distintos podem ocorrer quando um feixe de luz monocromática, por exemplo a emitida por um laser He-Ne, é incidido em um sistema separando fases. Se a separação de fases ocorre por SD, a luz é espalhada formando um halo de espalhamento com a existência de um ângulo cuja intensidade de espalhamento é máxima. Isto se deve a presença de fases

contínuas com uma distância periódica regular entre elas. À medida que a separação de fases evolui, há um aumento da intensidade máxima de espalhamento. Em um ângulo fixo, a intensidade de luz espalhada aumenta exponencialmente com o tempo. Ainda, a curva de velocidade de crescimento das flutuações de concentração, $R(q)$, em função de q , passa através de um máximo em $q = q_m$. Após os primeiros estágios, q_m se desloca para números de onda menores, indicando o fechamento do halo e um conseqüente aumento da distância periódica. Por outro lado, na separação de fases por NG, não há um ângulo de espalhamento máximo, mas sim um decréscimo monotônico da intensidade de luz espalhada com o aumento do ângulo. A intensidade de luz espalhada não aumenta exponencialmente com o tempo.

3.2 - OBJETIVO

Investigar o mecanismo e a cinética de separação de fases líquido-líquido em misturas binárias de oligômeros de etileno glicol e de propileno glicol (EG/PG) por espalhamento de luz.

3.3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1 - Materiais e equipamentos

3.3.1.1 - Materiais

Os materiais utilizados nos experimentos de cinética de separação de fases, EG_{13} , EG_{28} , $EG_{18}M$, PG_{18} e $PG_{18}M$, já foram descritos na secção 2.3.1.1.

3.3.1.2 - Equipamentos

- Fotodiodo BPW21 (Stock n.º 303-719) da RS Components Ltd., acoplado a um amplificador operacional 741.
- Microcomputador, modelo PC XT 2800, com uma interface A/D modelo PC-ADC, fabricados pela DICOM Eletrônica Ltda.
- Programador de temperatura marca Mettler, modelo MF 15.
- Microscópio óptico marca Zeiss-Jena, modelo Telaval-2.
- Laser He-Ne 1,0 mW, marca Opto, produzido pela Opto Eletrônica Ltda.

3.3.2 - Montagem do equipamento para espalhamento de luz e procedimento experimental

Foi montado no laboratório um equipamento para medidas de espalhamento de luz com dependência angular, utilizando-se um laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) como fonte de radiação e um fotodiodo como detector. A posição angular do fotodiodo em relação ao eixo laser-amostra pode ser variada com velocidade constante fixando-o em um motor Bosch DHP 12V (utilizado em limpador de parabrisas de automóveis).

O sinal do fotodiodo foi recebido por uma interface analógico-digital instalada em um microcomputador PC XT marca Dicom. Um esquema da montagem é apresentado na Figura 3.5. A amostra consistia em um filme líquido, com espessura de $500 \mu\text{m}$, obtido conforme descrito no capítulo 2, seção 2.3.2.1.1. O filme foi atravessado pelo feixe de luz proveniente do laser e a intensidade de luz espalhada foi detectada pelo fotodiodo. A temperatura da amostra foi controlada por um programador de temperatura Mettler MF 15.

3.3.2.1 - Procedimento experimental

3.3.2.1.1 - Determinação da T_{sp}

Foram realizadas medidas de intensidade de luz espalhada em função do tempo para determinação de temperatura "spinodal". A temperatura da amostra homogênea foi diminuída rapidamente, até a condição de duas fases. Na temperatura desejada, a intensidade de luz espalhada em função do tempo

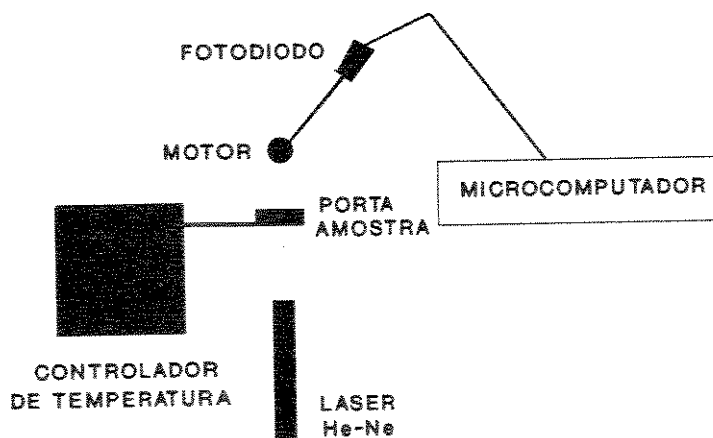


Figura 3.5 - Esquema do equipamento utilizado nas medidas de espalhamento de luz com dependência angular.

foi registrada com o fotodiodo posicionado em um ângulo fixo. Foram obtidas curvas de intensidade de luz espalhada em função do tempo em vários ângulos, seguindo-se o procedimento discutido na seção 3.1.2 e resumido a seguir, para determinação da T_{sp} .

Em uma temperatura e ângulo fixos, o coeficiente angular da reta $\ln(I/I_{t=0})$ em função de t é igual a $2 R(q)$. A partir de $R(q)$ para vários ângulos, obtém-se curvas de $R(q)/q^2$ em função de q^2 . Da Extrapolação a $q^2 = 0$ da reta $R(q)/q^2$ em função de q^2 em uma temperatura fixa obtém-se D_{ap} . A partir de D_{ap} para várias temperaturas, obtém-se curvas de D_{ap} em função de T . Da extrapolação a $D_{ap} = 0$ da reta D_{ap} em função de temperatura obtém-se T_{sp} .

Este procedimento foi seguido para as blendas de EG_{13}/PG_{18} com 50% e com 70% de EG (em massa).

3.3.2.1.2 - Variação da distância periódica com o tempo

A variação da distância periódica com o tempo foi determinada a partir de procedimento experimental semelhante ao descrito anteriormente. Porém, as medidas de luz espalhada em função do tempo foram realizadas com o fotodiodo em movimento. Quando se movimentava, o fotodiodo cobria uma faixa angular de cerca de 45° acima da amostra. Como a velocidade angular do motor é constante, pode-se facilmente determinar a posição angular do fotodiodo com uma precisão angular de $0,5^\circ$. A distância periódica, d , foi calculada utilizando as equações 3.5 e 3.8, conhecendo-se o valor do ângulo no qual se verificou uma maior intensidade de luz espalhada. Este procedimento foi realizado para a blenda EG_{13}/PG_{18} com composição 1:1, na temperatura de

60°C.

3.3.2.1.3 - Observação da separação de fases no microscópio óptico

A separação de fases do sistema EG_{13}/PG_{18} com composições iniciais de 50 e 70% de EG (em massa) foi observada acoplando-se o forno do programador de temperatura a um microscópio óptico Zeiss-Jena, modelo Telaval-2. As estruturas observadas foram registradas por fotografia.

3.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 - Determinação da temperatura "spinodal" através de medidas de espalhamento de luz

Quando a temperatura do sistema EG_{13}/PG_{18} com 50% de EG é abaixada até 60°C, ocorre separação de fases e a intensidade de luz espalhada aumenta exponencialmente com o tempo. Isto pode ser verificado na Figura 3.6, onde são apresentadas curvas de $\ln(I/I_{t=0})$ em função do tempo, obtidas para os ângulos 7,5 e 15,0°. Este comportamento está de acordo com a teoria de *Cahn e Hilliard* (1958) para separação de fases por SD. Foi tomado como $t = 0$ o instante em que se verificou algum aumento da intensidade de luz espalhada. Resultados análogos aos das curvas da Figura 3.6 foram obtidos em outros ângulos para blendas com 50% e 70% de EG (em massa).

Nas Figuras 3.7.a e 3.7.b são apresentadas curvas de $R(q)/q^2$ em função de q^2 para blendas de EG_{13}/PG_{18} com 50% e 70% de EG (em massa), respectivamente. A variação de $R(q)/q^2$ foi considerada linear e sua extrapolação para $q^2 = 0$ fornece o valor de D_{ap} . Os valores de D_{ap} obtidos são da ordem de $10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e são cerca de 10 a 100 vezes menores que

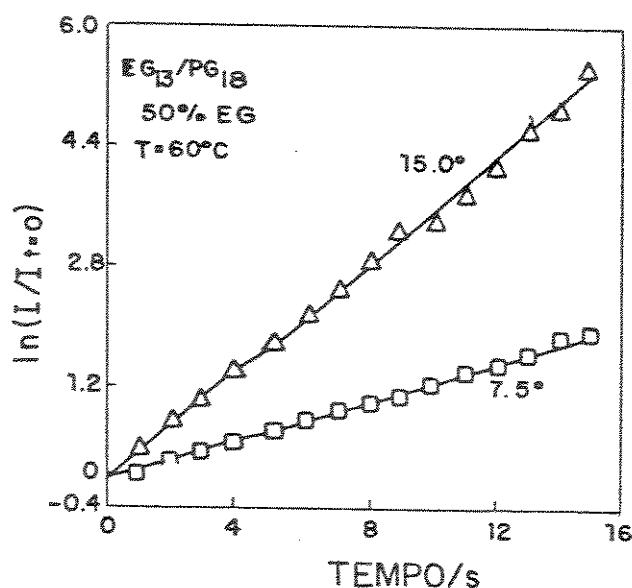


Figura 3.6 - Curvas de $\ln$ de intensidade relativa de luz espalhada ($I/I_{t=0}$) em função do tempo, para separação de fases de blends de EG₁₃/PG₁₈ com 50% de EG (em massa), a 60°C, medida nos ângulos 7,5 e 15,0°

para sistemas de baixa massa molar e bem maiores que os coeficientes de difusão aparente de polímeros de alta massa molar. Por exemplo, *Guo e Higgins* (1990) obtiveram D_{ap} de cerca de $4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a 240°C, para a blenda de poliestireno/poli(carbonato de tetrametila) PS/TMPC.

Em uma boa parte dos sistemas apresentados na literatura (*Nose*, 1987 e *Guo e Higgins*, 1990), $R(q)/q^2$ vs. q^2 não é uma reta, embora seja assim considerada. O desvio da linearidade da curva $R(q)/q^2$ em função de q^2 em temperaturas baixas, isto é, correspondendo a uma maior variação de temperatura, foi atribuído por *Cook* (1970), para um caso análogo, a flutuações de temperatura. ΔT maiores exigem um tempo maior para atingir o equilíbrio térmico, favorecendo a ocorrência de flutuações de temperatura. *Ohnaga e Inoue* (1989) demonstraram que a SD se torna mais complexa quando o processo não é completamente isotérmico, mas passa por estágios intermediários com outras temperaturas.

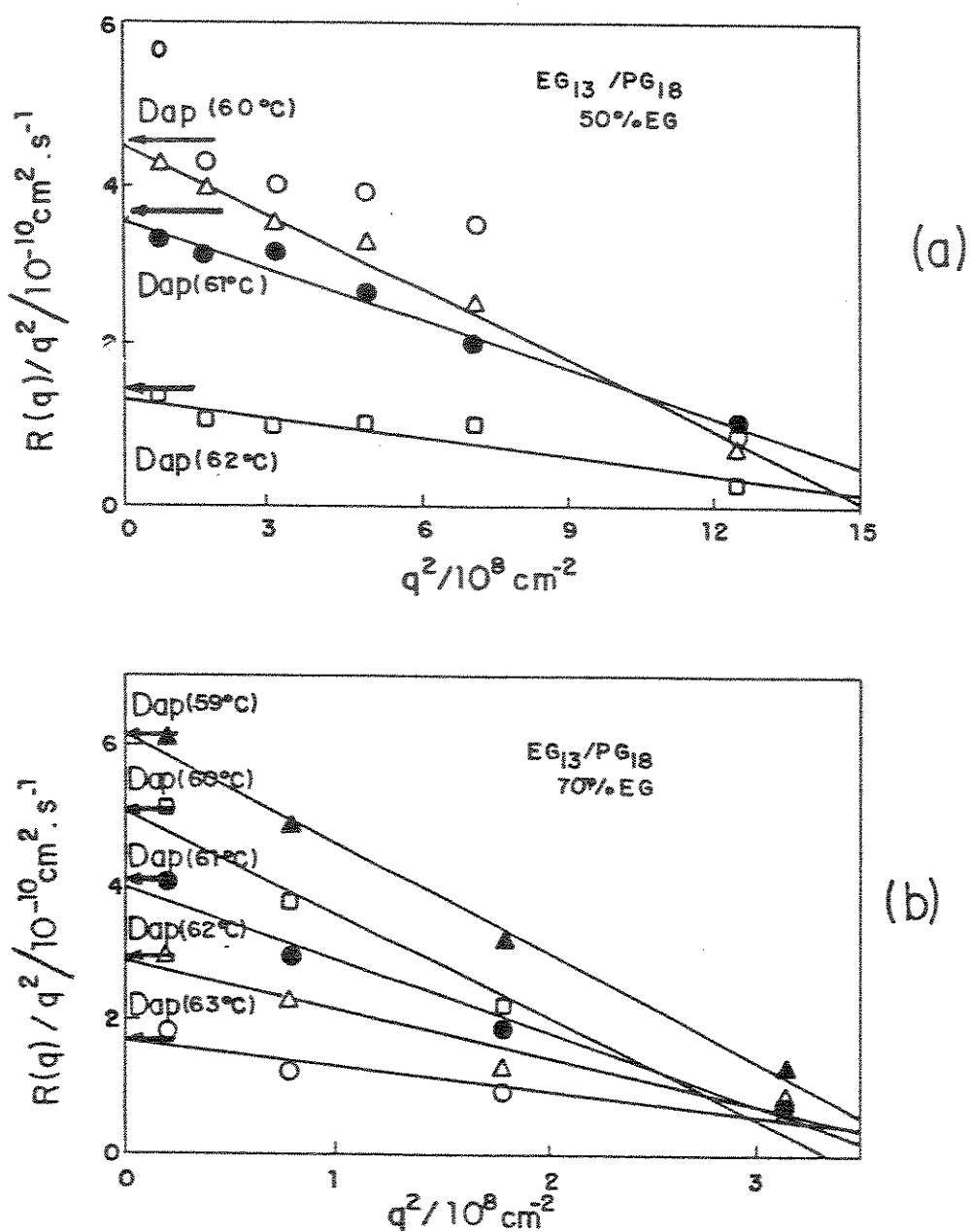


Figura 3.7 - $R(q)/q^2$ em função de q^2 para separação de fases da blenda EG₁₃/PG₁₈: (a) 50% e (b) 70% de EG (em massa), nas temperaturas indicadas.

D_{ap} é uma medida da difusividade das fases, ou melhor, da tendência à separação de fases e é proporcional a ΔT , sendo nulo na temperatura "spinodal" ($\Delta T = 0$). Na Figura 3.8 é apresentada a variação de D_{ap} com a temperatura para as blends de EG_{13}/PG_{18} com 50% e com 70% de EG (em massa). Na Tabela 3.1 são apresentados os valores de temperatura "spinodal" obtidos para blendas com 50 e com 70% de EG por este procedimento e através das medidas turbidimétricas descritas na seção 2.3.2.1.1.

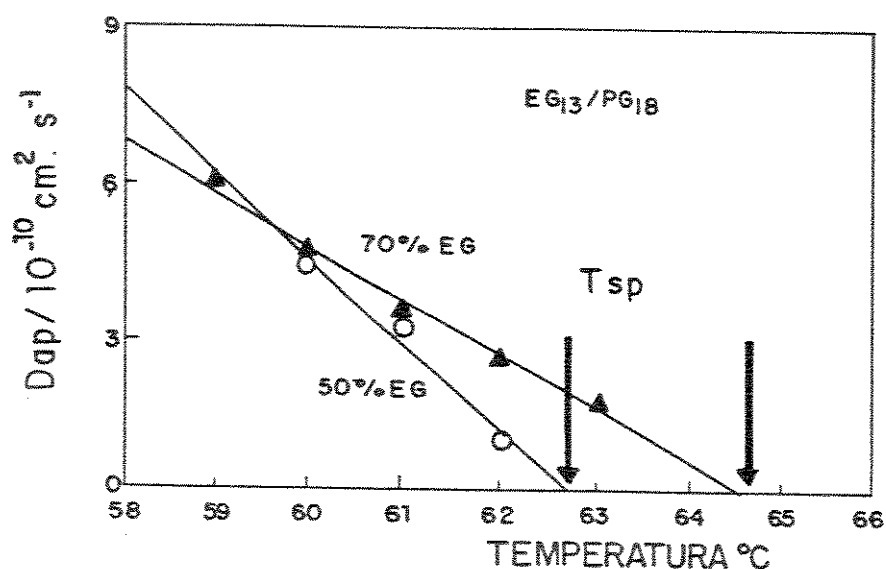


Figura 3.8 - Coeficiente de difusão aparente, D_{ap} , em função de temperatura para EG_{13}/PG_{18} com: (○) 50% e (▲) 70% de EG (em massa).

Tabela 3.1 - Temperatura "spinodal" obtida por espalhamento de luz e por medidas turbidimétricas, para blendas de EG₁₃/PG₁₈ com 50 e 70% de EG, a 60°C.

COMPOSIÇÃO de EG (% em massa)	T e m p e r a t u r a "s p i n o d a l", °C	
	Espalhamento de luz	Turbidimetria
50	62,6 ± 0,3	61,9 ± 0,4
70	64,6 ± 0,3	64,3 ± 0,3

Para as duas composições, a temperatura "spinodal" obtida através de medidas de espalhamento de luz é próximo da obtida por turbidimetria. A diferença entre elas está dentro do erro experimental. Ambos os métodos podem, então, ser utilizados na medida de temperatura "spinodal".

3.4.2 - Determinação de q_m e de q_c

Na Figura 3.9 são apresentadas curvas de $R(q)$ em função de q a diferentes temperaturas para duas blendas de EG₁₃/PG₁₈. Em tais figuras, $R(q)$ aumenta com o aumento de q em números de onda menores, passa através de um máximo em $q = q_m$ e decresce em $q > q_m$. É verificado que os máximos das curvas da Figura 3.9.a e 3.9.b são mais intensos para temperaturas mais distantes da temperatura "spinodal" (T_{sp}).

Segundo *Eahn e Hilliard* (1958), *Hashimoto* (1987) e *Utracki* (1989), uma das características da separação de fases por SD é a existência de um número de onda q_m para o qual a velocidade de crescimento das flutuações de concentração, $R(q)$, é máxima. Conforme descrito por *Inoue e Ougizawa* (1989), a presença do máximo na curva de $R(q)$ em função de q implica que flutuações

de concentração com determinado comprimento de onda são dominantes no sistema.

q_m também pode ser calculado a partir da curva $R(q)/q^2$ em função de q^2 , como sendo

$$q_m'^2 = - \frac{D_{ap}}{2B} \quad (3.10)$$

onde B = coeficiente angular. É porém frequente que os valores de q_m e q_m' difiram entre si, devido às aproximações envolvidas no tratamento. Por exemplo, como já foi mencionado, $R(q)$ vs. q^2 nem sempre é uma reta. Os valores de q_m obtidos para as blendas com 50% e 70% de EG (em massa) em diversas temperaturas de separação de fases são apresentados na Tabela 3.2. Há uma pequena diferença entre q_m e q_m' . A razão q_m'/q_m é maior que 1 e, na maioria dos casos, menor que 1,15.

Como descrito anteriormente na seção 3.1.2, a teoria de *Cahn e Hilliard* (1958) prevê também a existência de um número de onda crítico, q_c , para o qual $R(q) = 0$. q_c é normalmente calculado a partir dos valores de q_m : $q_c = \sqrt{2} q_m$.

Na Tabela 3.2 são apresentados valores de q_c , além de outros parâmetros cinéticos obtidos para separação de fases do sistema EG_{13}/PG_{18} com duas composições diferentes, a partir da aplicação da teoria de *Cahn e Hilliard* (1958). O parâmetro d corresponde ao comprimento de onda de flutuações de concentração predominantes no sistema e foi calculado a partir de q_m ($d = 2\pi/q_m$).

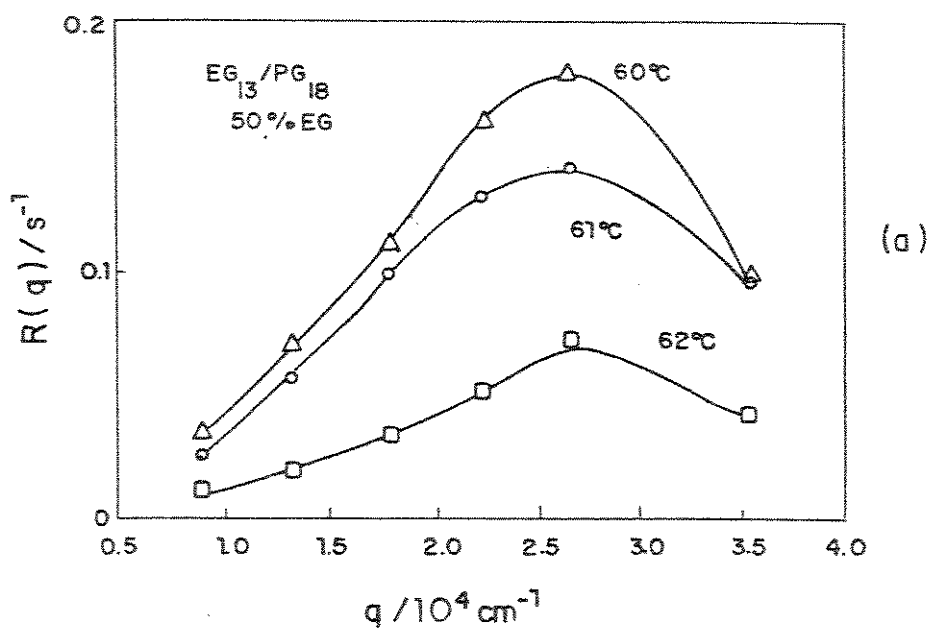
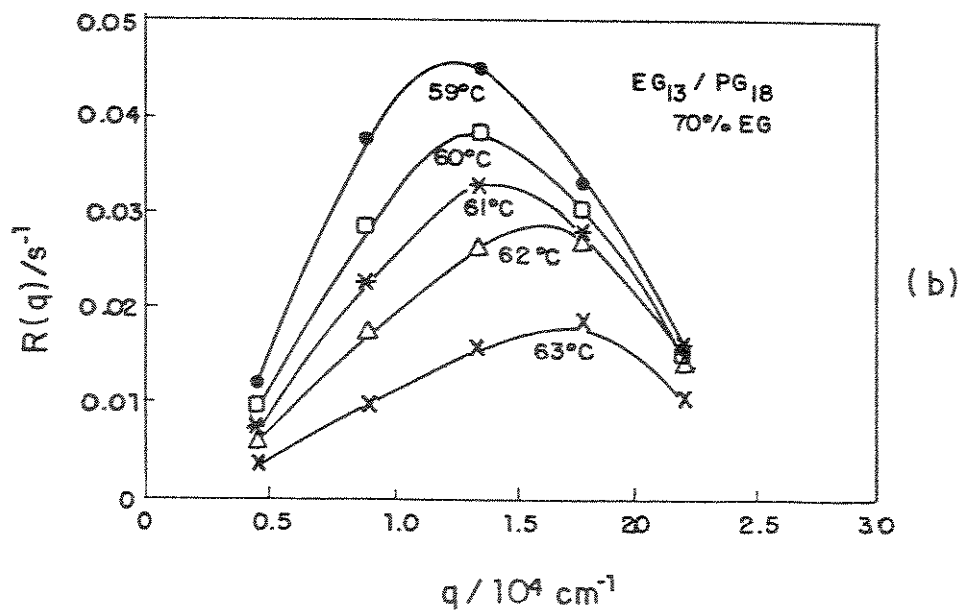


Figura 3.9 - $R(q)$ em função de q para separação de fases de EG_{13}/PG_{18} com: (a) 50% e (b) 70% de EG (em massa), nas temperaturas indicadas.

Tabela 3.2 - Parâmetros cinéticos da separação de fases do sistema EG₁₃/PG₁₈, obtidos a partir da aplicação da teoria de *Eahn e Hilliard* (1958).

	T, (°C)	D _{ap} × 10 ¹⁰ (cm ² s ⁻¹)	q _m × 10 ⁻⁴ (cm ⁻¹)	d × 10 ⁴ (cm)	q' _m × 10 ⁻⁴ (cm ⁻¹)	q _c × 10 ⁻⁴ (cm ⁻¹)
50% EG ₁₃	60,0	4,53	2,65	2,4	2,78	3,75
	61,0	3,56	2,65	2,4	2,83	3,75
	62,0	1,37	2,65	2,4	3,01	3,75
70% EG ₁₃	59,0	5,63	1,30	4,8	1,52	1,84
	60,0	4,53	1,33	4,7	1,53	1,56
	61,0	3,63	1,40	4,5	1,56	1,98
	62,0	2,75	1,60	3,9	1,59	2,26
	63,0	1,65	1,80	3,5	1,62	2,55

3.4.3 - Determinação da distância periódica

Segundo *Snyder e Meakin* (1985) e *Hashimoto* (1987), nos primeiros estágios de separação de fases por SD, q é independente do tempo e poderia ser também calculado a partir do valor de q (= q_{imax}) para o qual a intensidade de luz espalhada é máxima.

A variação da distância periódica com o tempo, d(t), foi determinada para a blenda de EG₁₃/PG₁₈ com composição 1:1 na temperatura de 60°C. Com o fotodiodo em movimento, foram obtidas curvas de intensidade de luz espalhada em função do ângulo. Na Figura 3.10, são apresentadas curvas para três diferentes tempos. O ângulo para o qual o espalhamento é máximo diminui com o tempo, correspondendo ao fechamento do halo. A distância

periódica entre as fases foi calculada através da equação

$$d(t) = \frac{2\pi}{q_{imax}} \quad (3.8.a)$$

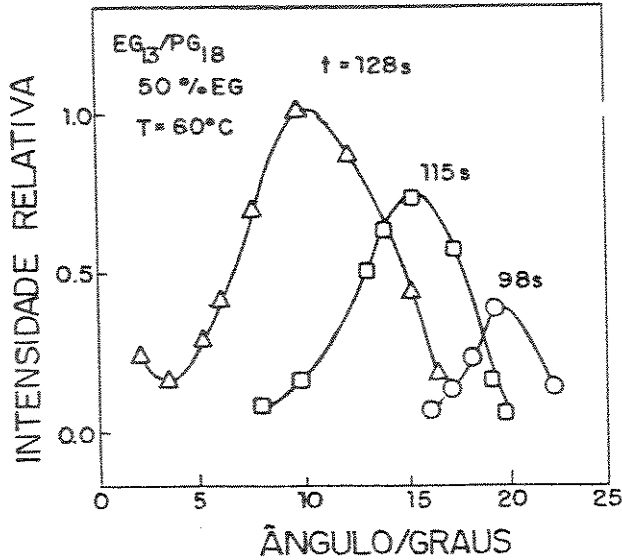


Figura 3.10 - Intensidade relativa de luz espalhada em função do ângulo em três diferentes tempos de separação de fases da blenda EG₁₃/PG₁₈ com 50% de EG (em massa), a 60°C.

Nos primeiros estágios de separação de fases, $q_{imax} = q_m$. Experimentalmente verifica-se porém, que os comprimentos de onda das flutuações de concentração ocorrendo no sistema aumentam com o tempo, logo após dos primeiros estágios. Considerando já o sistema como formado por duas fases distintas contínuas e entrelaçadas, como na Figura 3.4, é possível dizer que a distância periódica $d(t)$ entre as fases aumenta com o tempo.

Na Figura 3.11 é apresentada a variação da distância periódica com o tempo. Na escala de tempo aqui considerada, verifica-se já um sensível aumento de d com o tempo. Para tempos menores, a inclinação da curva é

pequena, mostrando que $d(t)$ é praticamente constante. Extrapolando-se a curva de d em função de t (Figura 3.11) para tempo zero, verifica-se que para a blenda com 50% de EG, nos estágios iniciais de separação de fases, d é cerca de $3 \mu\text{m}$, a 60°C .

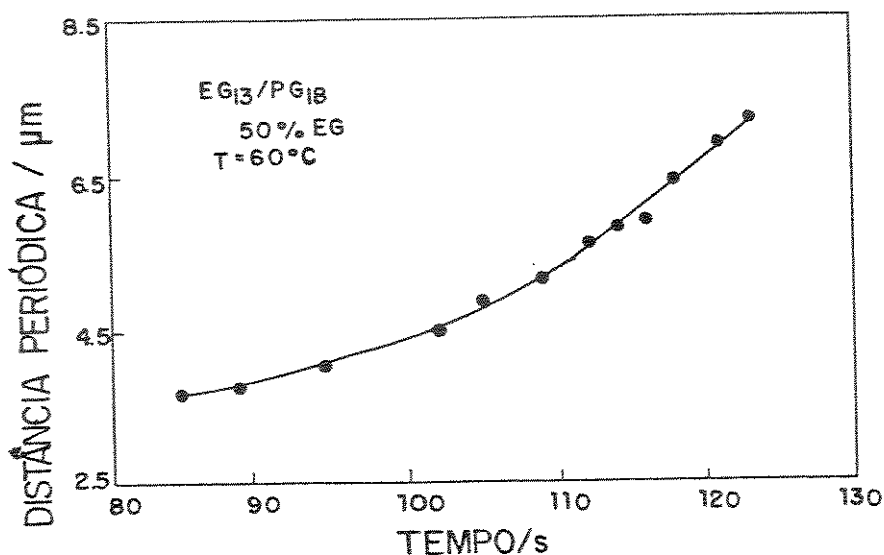


Figura 3.11 - Distância periódica em função do tempo para separação de fases da blenda EG₁₃/PG₁₈ com 50% de EG (em massa), a 60°C .

Na verdade, os parâmetros cinéticos de separação de fases das blendas do sistema EG₁₃/PG₁₈, listados na Tabela 3.2, não se relacionam aos estágios iniciais de separação de fases, se forem utilizados os critérios adotados por *Siggia* (1979). Segundo ele, nos estágios iniciais, deve ser satisfeita a seguinte condição:

$$0,1 < \xi q_m < 1,0 \quad (3.11)$$

onde ξ é o comprimento de correlação a uma determinada temperatura, obtido

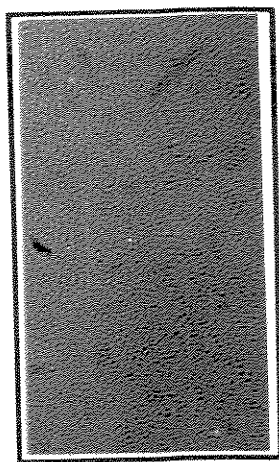
através da relação

$$\xi = 1/q_{m(t=0)} \quad (3.12)$$

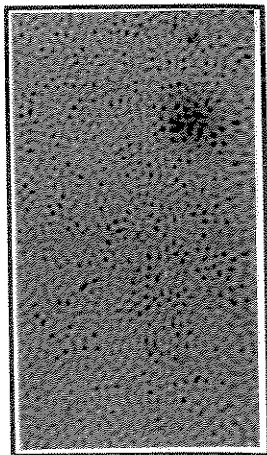
Aqui, $q_{m(t=0)}$ foi calculado para a blenda com 50% de EG (em massa), a 60°C, considerando-se que, para $t = 0$, $d = 3 \mu\text{m}$. Este valor foi obtido por extrapolação da curva da Figura 3.11. Obteve-se, então $\xi = 4,8 \times 10^{-5} \text{ cm}$. Utilizando-se o valor de $q_m = 2,65 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ da Tabela 3.2, nas mesmas condições, obtém-se o valor de 1,3 para o produto $\xi \times q_m$, o que não contempla as condições previstas pela equação 3.11. Ainda, o aumento da distância periódica com o tempo, como observado na Figura 3.11, é outro indicativo de que as separações de fases estão fora dos estágios iniciais.

3.4.4 - Observação da separação de fases no microscópio óptico

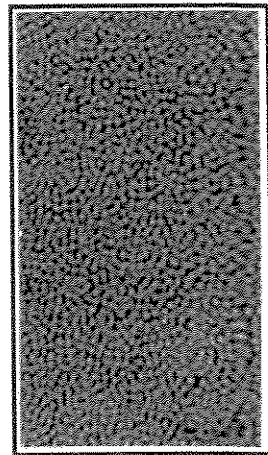
A separação de fases de blendas de $\text{EG}_{13}/\text{PG}_{18}$ foi observada no microscópio óptico. Micrografias são apresentadas na Figura 3.12. Foi verificada a formação de duas fases contínuas e entrelaçadas, características de decomposição "spinodal", durante a separação de fases da blenda $\text{EG}_{13}/\text{PG}_{18}$ com composição de 50% de EG (em massa), a 60°C (Figura 3.12.a). A blenda com 70% de EG (em massa) na temperatura de 65°C separa fases segundo a Figura 3.12.b. Nesta condição, uma das fases é nitidamente dispersa em outra, indicando a ocorrência de nucleação e crescimento. Isto era esperado, uma vez que esta condição se encontra entre a curva binodal e "spinodal". Segundo *Voigt-Martin e colaboradores* (1986), nos primeiros estágios de separação de fases por SD, a distância periódica é da ordem da resolução do microscópio óptico, dificultando sua observação. Portanto, as fases entrelaçadas apresentadas na Figura 3.12.a correspondem a estágios mais avançados da separação de fases.



$t = 90 \text{ s}$



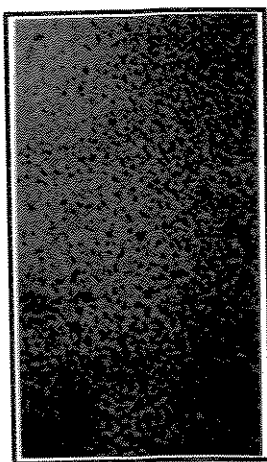
$t = 150 \text{ s}$



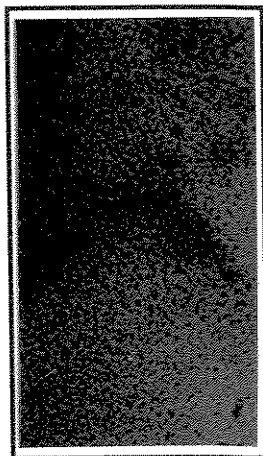
$t = 345 \text{ s}$

A

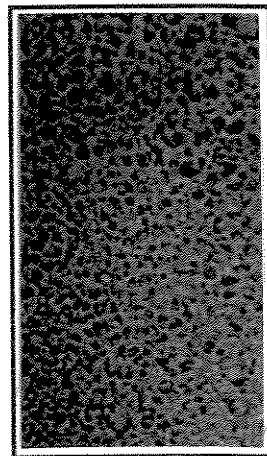
50 μm



$t = 94 \text{ s}$



$t = 206 \text{ s}$



$t = 304 \text{ s}$

B

Figura 3.12 - Separação de fases de blendas de EG₁₃/PG₁₈ com: (a) 50% de EG (em massa) a 60°C e (b) 70% de EG (em massa) a 65°C, observada no microscópio óptico.

3.4.5 - Detecção de dois halos de espalhamento durante a separação de fases

Os resultados apresentados neste capítulo, até este ponto, são referentes à separação de fases ocorrendo no meio de uma blenda de EG_{13}/PG_{18} contendo 50 ou 70% de EG (em massa). Com exceção dos experimentos de microscopia óptica referentes à blenda com 70% de EG, a 65°C, foram escolhidas temperaturas em que o sistema segue a teoria de *Eahn-e Hilliard* (1958) para SD. O fenômeno monitorado foi o aparecimento de um halo de luz espalhada, característico de separação de fases. O halo pode ser detectado em ângulos de até 17,5°, decorrendo-se cerca de 120 s entre o seu início e fechamento completo. Para algumas composições, porém, foi também observado o aparecimento de um halo mais rápido, com tempo de cerca de 6 segundos entre seu início e fechamento, detectável em ângulos de até 7,5°. Na Figura 3.13 são apresentadas curvas de intensidade relativa de luz espalhada em função

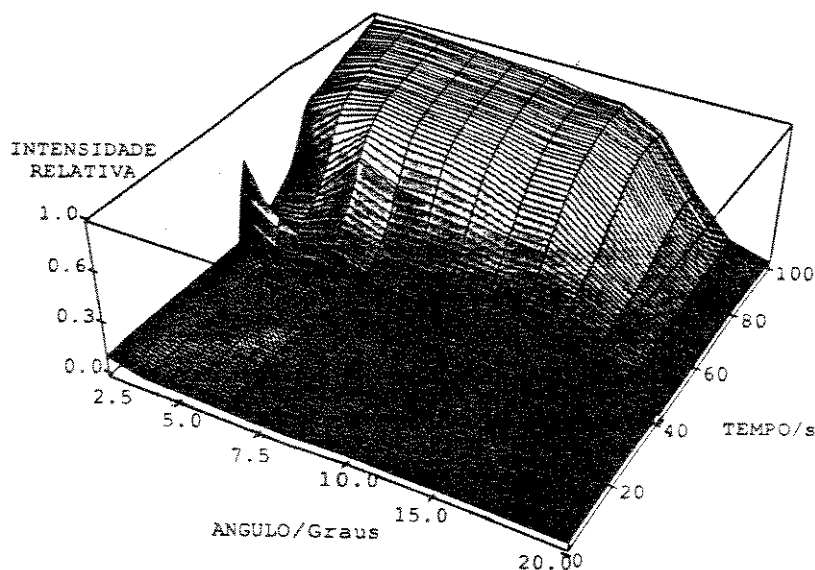


Figura 3.13 - Curvas de intensidade relativa de luz espalhada em função do tempo para vários ângulos, obtidas para separação de fases da blenda EG_{13}/PG_{18} com 50% de EG (em massa), a 60°C.

do ângulo e do tempo para a blenda EG_{13}/PG_{18} com 50% de EG (em massa), a $60^{\circ}C$, para os dois halos.

Verifica-se que o halo mais rápido não segue o comportamento característico de SD, conforme demonstrado na Figura 3.14. A intensidade de luz espalhada em um ângulo fixo não aumenta exponencialmente com o tempo, ao contrário do verificado para o halo mais lento.

Foram então verificadas as condições em que o halo mais rápido aparece. Foi medida a intensidade máxima de luz espalhada referente a este halo, em blendas de EG/PG com diferentes massas molares e para o sistema metilado, em diferentes composições, resfriando-as rapidamente até cerca de $3^{\circ}C$ abaixo do ponto de névoa. O resultado é apresentado na Figura 3.15. O máximo da curva praticamente coincide com o máximo da curva de pontos de névoa para o mesmo sistema (conforme Figura 2.8). O halo lento sempre aparece, independente da composição, desde que as condições para separação de fases por decomposição "spinodal" sejam obedecidas. Foi também verificado

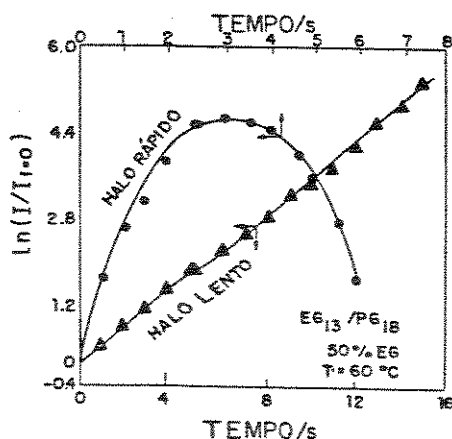


Figura 3.14 - Curvas de $\ln$ de intensidade relativa de luz espalhada ($I/I_{t=0}$) em função do tempo para a blenda EG_{13}/PG_{18} com 50% de EG (em massa), a $60^{\circ}C$, referentes ao halo lento e ao halo rápido.

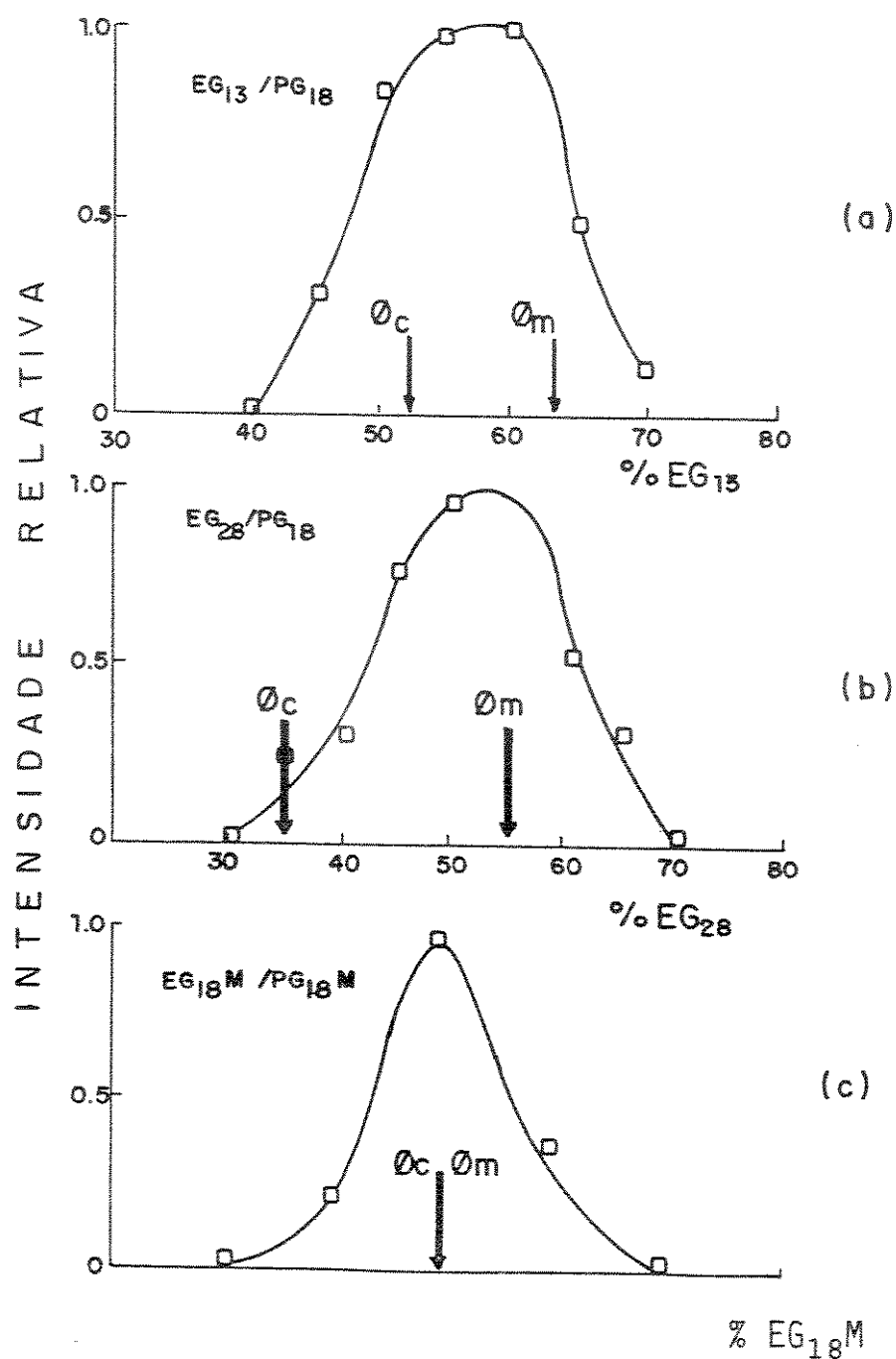


Figura 3.15 - Intensidade máxima relativa de luz espalhada, referente ao halo rápido, em função de composição de EG (em massa), para: (a) EG_{13}/PG_{18} ; (b) EG_{28}/PG_{18} e (c) $EG_{18}M/PG_{18}M$. ϕ_c é a composição crítica e ϕ_m é a composição correspondente ao máximo da curva de pontos de névoa.

que a ocorrência do halo rápido é inibida em presença de umidade. Além disso, para amostras secas, este halo só se reproduz quando o sistema é aquecido até uma temperatura favorável a uma só fase e novamente resfriada até a condição de duas fases anterior, desde que permaneça tempo suficiente na condição de blenda homogênea.

Na Figura 3.16 são apresentadas curvas de intensidade de luz espalhada em função do tempo para a blenda EG_{28}/PG_{18} com 50% de EG (em massa), obtidas com o fotodiodo posicionado no ângulo de 5° para dois tipos diferentes de tratamentos térmicos: as blendas heterogêneas foram aquecidas até a condição homogênea e aí permaneceram por um período de: i) 20 minutos e ii) 1 minuto. Após este período, a temperatura da blenda foi abaixada rapidamente até a condição de duas fases. Foi observado que a intensidade de espalhamento devido à formação do halo rápido é maior quando a blenda permanece 20 minutos na condição homogênea.

Wiltzius e Cumming (1991) também observaram a presença de dois halos durante a separação de fases da blenda poliisopreno /poli(etileno-co-propileno) (PI/(PEP) com massas molares 2000 e 5000 $g.mol^{-1}$, respectivamente. Através de medidas de espalhamento de luz verificaram que a blenda com composição crítica possui dois halos com tempo de fechamento diferentes. Como no sistema EG/PG, o halo lento é somente detectado após o fechamento do halo rápido. A formação do halo lento foi atribuída à separação de fases por SD e o halo rápido a um molhamento preferencial da superfície do porta-amostra (no caso, quartzo) por uma das fases que se formaram.

Quando uma mistura binária fluída parcialmente miscível separa fases em contato com uma terceira fase inerte, por exemplo, a parede do recipiente que a contém, há um molhamento preferencial da parede por uma das fases. Em 1957 *Buff e Saltsburg* previram a existência deste fenômeno, através de cálculos envolvendo tensão interfacial. No entanto, a primeira explicação teórica foi proposta por *Cahn* (1977). Acima da temperatura

crítica (para diagrama de fases UCST) a única fase existente, com os dois componentes da mistura homogeneamente distribuídos, molha a parede do recipiente.

Para a superfície de uma fase sólida x em contato com duas fases fluídas α e β (Figura 3.17), o ângulo de contato entre x e a fase β , $\theta_{\beta x}$, é dado, segundo Young (1855), pela expressão

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos \theta_{\beta x} = \sigma_{\alpha x} - \sigma_{\beta x} \tag{3.13}$$

onde σ é a tensão interfacial e os índices $\alpha\beta$, αx e βx designam as fases que constituem a interface.

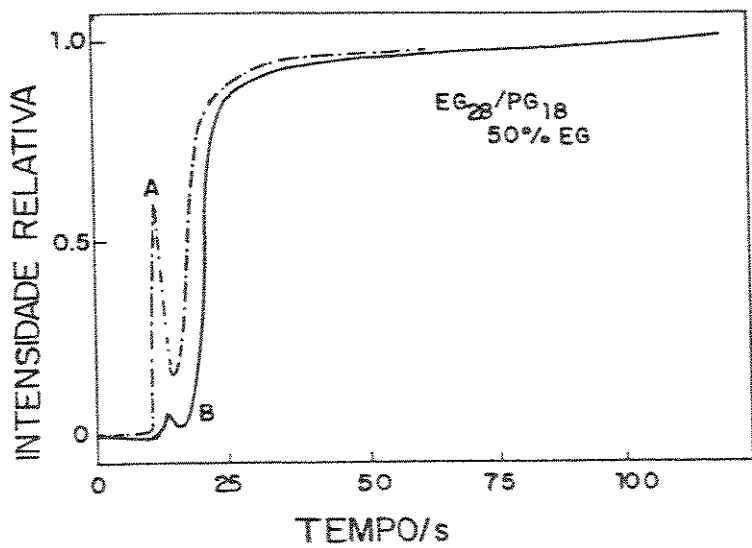


Figura 3.16 - Intensidade relativa de luz espalhada em função de EG₂₈/PG₁₈ com 50% de EG (em massa), medida no ângulo de 5,0°. A temperatura foi abaixada bruscamente até 90°C, após manter a amostra durante: (a) 20 minutos e (b) 1 minuto na temperatura em que a blenda é homogênea.

Nenhum valor de $\theta_{\beta x}$ satisfaz a equação 3.13, a menos que

$$| \sigma_{\alpha x} - \sigma_{\beta x} | \leq \sigma_{\alpha\beta} \quad (3.14)$$

Quando a temperatura diminui, antes que a separação de fases no "bulk" do sistema possa ser detectada, ocorre o molhamento preferencial da parede do recipiente por uma das fases incipientes. As razões propostas por *Eahn* (1977) para este fenômeno são as seguintes.

Segundo a equação 3.13, quando $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha x} - \sigma_{\beta x}$, $\theta_{\beta x}$ é zero. Isto é, a fase β molha completamente a superfície sólida x , protegendo-a do contato com α . Assim, uma fina camada de uma só fase passa a separar a parede do recipiente do "bulk" do sistema. À medida que o ponto crítico se aproxima, tanto $\sigma_{\alpha\beta}$ como $\sigma_{\alpha x} - \sigma_{\beta x}$ tendem a zero, uma vez que as fases α e β se tornam idênticas e a equação 3.13 se torna indeterminada. Porém, segundo *Eahn* (1977), $\sigma_{\alpha\beta}$ é proporcional a $\Delta T^{1,3}$ e $\sigma_{\alpha x} - \sigma_{\beta x}$ a $\Delta T^{0,3}$. Portanto, em uma condição suficientemente próxima do ponto crítico, $\cos \theta_{\beta x} = 1$, favorecendo o molhamento preferencial.

Alguns trabalhos têm demonstrado claramente esta transição de molhamento próximo do ponto crítico em sistemas parcialmente miscíveis. *Moldover e Cahn* (1980) estudaram este fenômeno em misturas de metanol/ciclohexano. Eles induziram a transição de molhamento à temperatura ambiente, aumentando a temperatura crítica de separação de fases do sistema por adição de pequenas quantidades de água. Através de coramento seletivo de uma das fases, a transição de molhamento foi visualizada pela formação de uma película corada junto a superfície do vidro. *Schmidt e Moldover* (1983) utilizaram elipsometria para determinar a espessura da película formada pela transição de molhamento em misturas de fluorcarbono e álcool. Observaram que, quando a temperatura é aumentada (LCST), forma-se rapidamente uma película com espessura de cerca de $400 \text{ \AA}$ próximo à superfície do vidro que contém a mistura crítica. Este fenômeno ocorre a temperaturas um pouco abaixo da temperatura crítica.

No caso aqui discutido, a blenda EG/PG estava em contato, acima e abaixo, somente com superfícies de vidro. A terceira fase x do sistema pode ser também, ao invés de uma fase sólida como a parede do recipiente, uma fase gasosa como o ar acima da superfície da amostra. A segregação de uma fase para a superfície pode inclusive ter grande importância prática como no controle de propriedades tais como hidrofiliicidade e resistência ao meio ambiente.

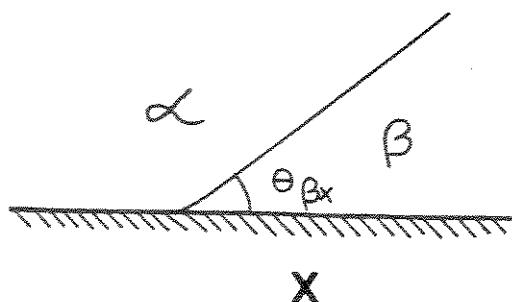


Figura 3.17 - Ângulo de contato $\theta_{\beta x}$ entre a fase líquida β e a superfície sólida x , na presença da fase líquida α .

Uma revisão sobre o assunto foi publicada por *Sullivan e Tello da Gama* (1986). Poucos trabalhos experimentais são descritos para sistemas poliméricos.

Composto e colaboradores (1989) investigaram, por reflexão de neutrons, o molhamento preferencial de uma blenda de poliestireno e poliestireno deuterado em contato com o ar e uma superfície de vidro. Eles propuseram uma força motriz adicional para a transição de molhamento: a força de *van der Waals*. Uma interface entre duas fases coexistentes α e β ,

próxima a uma parede x , é submetida a uma força de *van der Waals* de longo alcance, proporcional ao quadrado da diferença entre as polarizabilidades dielétricas das fases. Esta é proporcional à diferença entre as composições, que por sua vez é função da diferença de temperatura entre a curva binodal e a condição em que se realiza o experimento. Em um sistema separando fases, à medida que as interfaces $\alpha\beta$ se afastam da parede x , a força de *van der Waals* também varia, levando a um gradiente de pressão e consequentemente a um fluxo de fases líquidas paralelo à parede. Este fator provavelmente influencia a transição de molhamento tornando-a mais rápida.

Os fatores propostos por Cahn (1977) continuam sendo, porém, decisivos. Conforme demonstrado na Figura 3.15, o halo rápido referente ao molhamento preferencial da superfície do vidro só aparece em uma faixa de composição, sendo claramente mais intenso próximo à composição correspondente ao máximo da curva de pontos de névoa, ϕ_m . Nos três sistemas representados na figura, ϕ_m só coincide com a composição crítica para o sistema metilado. Na verdade, como já comentado no capítulo 1, seção 1.1.1, o ponto crítico normalmente coincide com o máximo do diagrama de fases. Porém, há uma discrepância acentuada para os sistemas polidispersos onde o parâmetro de interação g depende de uma forma anômala da concentração.

Os resultados referentes aos sistemas EG_{13}/PG_{18} e EG_{28}/PG_{18} demonstram que as considerações feitas por Cahn (1977) são, na verdade, válidas para condições próximas ao máximo do diagrama de fases e nem sempre para a condição crítica. Somente próximo ao máximo do diagrama de fases o termo $|\sigma_{\alpha x} - \sigma_{\beta x}|$ tende a zero.

Uma vez que o halo rápido está diretamente relacionado à formação de uma camada de molhamento preferencial nas paredes do recipiente, são facilmente compreensíveis os resultados da Figura 3.16. Para que o efeito seja novamente observado, é necessário que o sistema permaneça na condição homogênea tempo suficiente para destruir a camada superficial, antes que a separação de fases seja novamente induzida.

3.4 - CONCLUSÕES

Dois halos de espalhamento com tempos de fechamento diferentes são detectados, através de medidas de espalhamento de luz, quando blendas dos sistemas não metilados EG_{13}/PG_{18} , EG_{18}/PG_{18} , EG_{28}/PG_{18} e do sistema metilado $EG_{18}M/PG_{18}M$ são resfriadas bruscamente desde a condição homogênea até abaixo da temperatura "spinodal" (T_{sp}).

O halo mais lento é somente detectado após o fechamento completo do halo mais rápido e segue a teoria de Cahn-Hilliard para decomposição "spinodal". Este halo caracteriza a separação de fases que ocorre no "bulk" do sistema.

O halo rápido não segue a teoria para decomposição "spinodal". Sua formação é decorrente do molhamento preferencial da superfície do vidro do porta-amostra por uma das fases da blenda heterogênea em temperaturas próximas da temperatura de separação de fases.

O halo rápido é detectado em uma faixa de composição restrita e é claramente mais intenso próximo à composição correspondente ao máximo da curva de pontos de névoa.

Através de aplicação da teoria de Cahn-Hilliard aos dados de espalhamento de luz referentes ao halo mais lento, determinou-se T_{sp} para blendas de EG_{13}/EG_{18} com 50 e 70% de EG (em massa). Os valores de T_{sp} obtidos são próximos dos determinados por medidas turbidimétricas.

CAPÍTULO 4 - AVALIAÇÃO DA MISCIBILIDADE POLÍMERO-POLIÍMERO ATRAVÉS DE EMISSÃO ACÚSTICA

4.1 - INTRODUÇÃO

Propriedades térmicas, ópticas e elétricas vem sendo muito mais utilizadas que a emissão acústica na caracterização de polímeros, embora esta tenha grande potencialidade analítica (*Wade e colaboradores, 1991*).

A técnica de emissão acústica consiste na análise de sinais acústicos emitidos por sistemas submetidos a alterações físicas e/ou químicas (*Wentzel e colaboradores, 1991*). A emissão acústica tem recentemente atraído a atenção de químicos e pesquisadores ligados a área de controle de qualidade de materiais (*van Ooije e colaboradores, 1978; Betteridge e colaboradores, 1981 e Swada e colaboradores, 1985*) e tem demonstrado seu potencial em caracterização de materiais metálicos, compósitos, polímeros e também em estudos de vários tipos de reações químicas tais como hidratação, precipitação, formação de gel e eletrólise.

Emissão acústica pode ser detectada em materiais submetidos a um esforço mecânico (*Kakavas e Chang, 1991*). Som também pode ser detectado durante a cristalização de polímeros (*Galeski e colaboradores, 1990*), em fratura e tratamento térmico (*Qian e Wang, 1983*) e em cura de resinas epóxi (*Hollman e Han, 1989*).

Segundo *Wade e colaboradores (1991)*, a técnica de emissão acústica iniciou-se em 1936 quando *Forster e Scheil* observaram que ondas sonoras eram geradas durante a formação de martensita em aço. Em 1953, *Kaiser* detectou emissão acústica em materiais sob tensão. Ele observou que quando um material é submetido a tensão, após ter sido previamente tensionado e relaxado, é detectada emissão acústica somente quando a nova tensão excede o nível de tensão aplicada anteriormente. Desde então este

fenômeno é conhecido como *efeito Kaiser*.

A emissão acústica é uma técnica capaz de detectar estágios iniciais de certos tipos de defeitos tais como formação e crescimento de fendas. Devido a isto, ela vem sendo utilizada desde os anos 60 como ferramenta indispensável no controle de qualidade de aviões, "containers", caldeiras e outros materiais que em seus usos são submetidos a grandes esforços (Fowler, 1988).

A emissão pode ocorrer não só na região audível (10 Hz a 20 kHz) mas também na região de ultrassom (acima de 20 kHz). Os mecanismos responsáveis pela geração do sinal acústico incluem a liberação de gases, fratura macro e microscópica, variação de pressões em volumes microscópicos, etc. (Wentzell e colaboradores, 1991). Em compósitos, a emissão acústica tem sido relacionada aos rompimentos de ligações entre a matriz polimérica e cargas inorgânicas (Qian e Zhu, 1987). Bikulcius (1990) utilizou emissão acústica como método para controlar a adesão entre o cobre e o copolímero poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS).

4.1.1 - Emissão acústica em polímeros

Polímeros amorfos tais como poli(vinil tolueno) (PVT), poliestireno (PS), poli(estireno-co-acrilato) (SA) e poli(estireno-co-acrilonitrila) (SAN), quando abaixo da sua temperatura de transição vítrea (T_g) emitem sinais acústicos similares durante a deformação plástica (Qian e Zhu, 1987). Porém, na região elástica, onde a deformação é proporcional a tensão aplicada, a atividade acústica é sensivelmente menor (Qian e colaboradores, 1983). A emissão acústica em PS (Qian e colaboradores, 1983) e em PVT (Grabreck e Pettelin, 1976) é acompanhada por formação e subsequente crescimento de fendas quando estes polímeros são submetidos a tensão. Acima da T_g dos polímeros a atividade acústica é completamente diferente e é somente verificada instantes antes da fratura.

Polímeros semi-cristalinos como polipropileno também apresentam pouca atividade acústica na região elástica e intensa atividade acústica nas regiões de deformação plástica e de fratura. Experimentos indicam que amostras de polipropileno moldadas em diferentes condições apresentam atividade acústica também diferentes. Foi observado que polipropileno apresenta maior atividade acústica quando processado em temperaturas elevadas (*Qian e colaboradores*, 1983). Blendas de poli(ϵ -caprolactama) (Nylon 6)/polietileno (PCL/PE) apresentam emissão acústica intensa durante a deformação nas regiões plástica e elástica. Blendas de polietileno/polipropileno isotático (PE/iPP) apresentam pouca atividade acústica nas mesmas condições (*Qian e Zhu*, 1987).

4.1.2 - Análise quantitativa dos sinais acústicos

Existe uma grande variedade de informações embutidas em um sinal acústico. Normalmente ele é constituído por sons de diferentes frequências, com intensidades variadas. Devido a isto a análise quantitativa de sinais acústicos torna-se complexa. Esta complexidade pode ser minimizada com a ajuda de técnicas quimiométricas de classificação tal como a de reconhecimento de padrões (*Wade*, 1990). O objetivo da técnica de reconhecimento de padrões é identificar estatisticamente os sinais que surgem quando processos químicos ou físicos ocorrem em um sistema ou ainda, classificar propriedades em diferentes materiais a partir dos sinais por eles emitidos.

Técnicas de reconhecimento de padrões têm sido largamente aplicadas em análises quimiométricas para resolver classificação de espectros de infravermelho (*de Souza*, 1986), UV-visível, NMR e também em cromatografia (*Dum III e colaboradores*, 1984).

Betteridge e colaboradores (1981) foram os primeiros a utilizar a técnica de reconhecimento de padrões na análise de sinais acústicos. Verificaram a existência de similaridade entre sinais acústicos de vários

subconjuntos de 34 diferentes reações químicas acusticamente ativas. Embora existam poucos trabalhos de aplicação da técnica de reconhecimento de padrões em análise de sinais acústicos, algumas patentes deste tipo de aplicação tem sido requeridas (Wade e colaboradores, 1991).

Problemas de classificação podem ser formulados em diferentes níveis, dependendo da informação requerida da análise. No primeiro e mais superficial, o objetivo é somente classificar uma amostra como pertencente a uma das categorias previamente definidas de um determinado conjunto. Em um nível mais alto de classificação, é primeiramente calculada a probabilidade de uma amostra pertencer a uma determinada categoria. Neste último, além da classificação em si, são também obtidas informações quantitativas da amostra e do conjunto de amostras, tal como composição dos constituintes, etc. (Dum III, 1984).

Três métodos de reconhecimento de padrões foram utilizados neste trabalho: i) regra do vizinho mais próximo (K-Nearest Neighbour, KNN) que fornece informação do primeiro nível; ii) similaridade por analogia de classes (SIMilarity Class Analysis, SIMCA) e iii) análise de componentes principais (Principal Components Analysis, PCA). SIMCA e PCA fornecem informação de nível mais alto.

4.1.3 - Métodos de reconhecimento de Padrões

4.1.3.1 - Regra do vizinho mais próximo - KNN

O método da regra do vizinho mais próximo (KNN) é baseado nas distâncias entre as amostras de um determinado conjunto para avaliar a similaridade entre elas. A similaridade entre duas amostras i e j quaisquer, S_{ij} , é calculada a partir da equação

$$S_{ij} = 1 - \frac{d_{ij}}{d_{\max}} \quad (4.1)$$

onde d_{ij} é a distância entre as amostras i e j e $d_{\max}$ é a maior distância entre duas amostras pertencentes ao conjunto analisado. A distância entre duas amostras é a distância entre seus respectivos pontos. Cada amostra do conjunto ocupa um ponto no espaço p -dimensional, onde p é o número de variáveis analisadas em cada amostra. Pela equação 4.1, a similaridade pode ter valores entre 0 e 1. Duas amostras idênticas possuem similaridade igual a 1, quando completamente diferentes a similaridade é igual a zero.

Normalmente é interessante utilizar mais de um vizinho mais próximo. As rotinas de classificação dos programas computacionais são estruturadas para determinar a classificação em até 10 vizinhos mais próximos (*Bruno e Faigle, 1985*).

4.1.3.2 - Análise de componentes principais - PCA

O objetivo da análise de componentes principais (PCA) é fornecer uma visão global das propriedades dominantes em um conjunto de amostras. Esta visão pode ser fornecida de dois modos: relação entre as categorias e a relação entre as variáveis. Se um número muito grande de variáveis são analisadas através de componentes principais, a análise pode revelar quais são os fatores importantes embutidos nas variáveis originais (a partir das propriedades das respectivas categorias) e ainda, quais variáveis que mais influenciam tais fatores. Isto reduz o número de variáveis às quais devem ser dada maior atenção. Esta redução é de grande interesse pois permite uma maior rapidez na localização dos efeitos predominantes.

A partir do conjunto de variáveis originais é possível construir um novo conjunto de variáveis. Este novo conjunto chamado de componentes

principais é construído a partir da combinação linear das variáveis originais e são ortogonais entre si. O critério de construção dos componentes principais é que cada componente principal possua a maior quantidade de informação estatística possível. Portanto, o primeiro componente possuirá mais informação estatística que o segundo, o segundo possuirá mais informação que o terceiro e assim por diante. Em casos favoráveis, os componentes principais podem ser diretamente relacionados a determinados fatores físicos ou químicos.

No modelo de componentes principais cada componente principal pode ser representado por "loadings", havendo um "loading" para cada variável (matriz L da equação 4.2, abaixo), e escores, havendo um escore para cada amostra (matriz S):

$$X = \bar{X} + L S + E \quad (4.2)$$

onde X é a matriz dos dados originais, $\bar{X}$ é a matriz contendo as médias das variáveis e E a matriz de resíduos.

A equação 4.2 pode ser compreendida geometricamente. Uma linha reta é adaptada aos n pontos do espaço p-dimensional, de modo que os desvios dos pontos perpendiculares à reta sejam tão pequenos quanto possível. Os coeficientes direcionais da reta são chamados "loadings". Segundo *Wold* (1984); *Bruns e Faigle* (1985); *de Souza* (1986), o escore para um determinado ponto é obtido projetando o ponto na linha reta. O escore é a distância do ponto projetado até o ponto médio $\bar{X}$. Os resíduos contêm os erros de medida e os erros de modelagem (*Wold e colaboradores*, 1983).

Quando o resíduo é pequeno, comparado com a variação em X, o modelo de componentes principais é uma boa representação do sistema em estudo. Neste caso, os primeiros componentes principais possuem a maior quantidade de informação estatística disponível no conjunto analisado. Os

seus escores podem ser plotados um contra o outro, gerando gráficos bidimensionais nos quais podem ser visualizadas as relações entre as categorias das amostras. Da mesma forma, a partir dos seus "loadings" podem ser visualizadas as relações entre as variáveis. Estes gráficos contém uma quantidade máxima de informação estatística dos dados originais.

4.1.3.3. - Similaridade por analogia de classes - SIMCA

O método de similaridade por analogia de classe (SIMCA) supõe que todas as classes de um conjunto estão dentro de envelopes. Estes envelopes são modelos construídos a partir de um modelo de componentes principais para cada categoria. Os tamanhos dos envelopes são proporcionais às variâncias estatísticas encontrados nos dados originais. Os pontos localizados dentro dos envelopes são considerados membros normais da categoria e os localizados fora dos mesmos são considerados "outliers" (pontos deslocados). Estes pontos deslocados podem ser dados anômalos, isto é, resultantes de erros experimentais ou membros de categorias ainda não definidas (Wold, 1984; de Souza, 1986).

No método SIMCA as amostras são classificadas de acordo com sua similaridade ao modelo de componentes principais de cada categoria, de modo que a maior parte das variáveis expressem essa similaridade.

4.2 - OBJETIVO

- Relacionar o som emitido durante despolimento de juntas de polímero-polímero com suas miscibilidades.

4.3 - PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1 - Materiais e equipamentos

4.3.1.1 - Equipamentos

- Espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo IR 408.
- Espectrofotômetro marca Perkin Elmer modelo FTIR 1600.
- Prensa hidrostática marca Schwing Siwa, de 10 MPa.
- Microscópio óptico Carl Zeiss modelo Telaval-2, com estágio de aquecimento Mettler MF 15 acoplado.
- Microfone direcional marca Viktor, modelo MZ 007.
- Amplificador Gradiente S 126.
- Gerador de frequência marca Hawlett Packard 3311 A.
- Microcomputador marca DICOM, modelo PC XT 2800, com uma interface A/D modelo PC-ADC, também fabricada pela DICOM Eletrônica Ltda.
- Estação de trabalho Sun Spark Plus 1.

4.3.1.2 - Materiais

Filmes (espessura = 70 - 90 μm) de polietileno de baixa densidade (PEBD) e poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) com 10, 18 e 29% (em massa) de acetato de vinila (VA) foram gentilmente cedidos pela Poliolefinas S.A., São Paulo. O conteúdo de acetato de vinila foi confirmado comparando-se o pico de absorção da carbonila a 1740 cm^{-1} e a absorção de CH a 1460 cm^{-1} do espectro de infravermelho (Takeuchi e Mori, 1965). As amostras foram colocadas em etanol e secas a temperatura ambiente, para minimizar a presença de contaminantes na superfície. Poli(acetato de vinila) (PVA) foi fornecido pela Aldrich (18948-0). Filmes comerciais de poli(cloreto de vinila) (PVC) foram submetidos a extração em Soxhlet com éter de petróleo durante 12 horas, para minimizar o conteúdo de plastificante (Haslam e colaboradores, 1972).

4.3.2 - Procedimento

4.3.2.1 - Preparação da junta

Juntas de polímeros com dimensões de 2 x 20 cm foram obtidas por prensagem a quente de "sandwiches" de PVC/EVA/PVC a 5 MPa durante 10 minutos. Para escolher a temperatura de prensagem, foi determinada a temperatura de amolecimento de cada polímero. Foi feito um risco na superfície do polímero que foi observado em microscópio óptico com polarizadores cruzados. A birrefringência que é maior na área ao redor do risco desaparece quando a temperatura ultrapassa a temperatura de amolecimento do polímero. As seguintes temperaturas de prensagem foram escolhidas: 60°C para PVC/EVA 29, 80°C para PVC/EVA 18, PVC/EVA 10, PVC/PVA e 90°C para PVC/PEBD. Elas são, exceto para PVC/EVA 29, no máximo 10°C abaixo da temperatura de amolecimento do polímero mais mole. Junta do tipo PVC/EVA 29 não poderiam ser despeladas nestas condições. No caso de juntas de PVC/PVA, uma solução de 5% de PVA, 20% de acetona e 75% de etanol foi espalhada sobre superfície de um filme de PVC. O solvente foi evaporado durante 2 dias e a junta foi posteriormente obtida por prensagem contra outro filme de PVC. Aqui as juntas PVC/EVA 29, PVC/EVA 18, PVC/EVA 10, PVC/PVA e PVC/PE serão referidas como 29-VA, 18-VA, 10-VA, 100-VA e 0-VA, respectivamente.

4.3.2.2 - Teste de despelamento

O teste de despelamento e registro da emissão acústica foram realizados utilizando o sistema descrito na Figura 4.1. Os primeiros 2 cm dos filmes não foram prensados. Nesta parte da junta, dois filmes foram fixados em garras, separados do terceiro filme do sanduiche. Uma das garras foi fixada em uma haste móvel, que ao se movimentar, despelava a junta. O sinal acústico emitido durante o despelamento foi detectado por um microfone

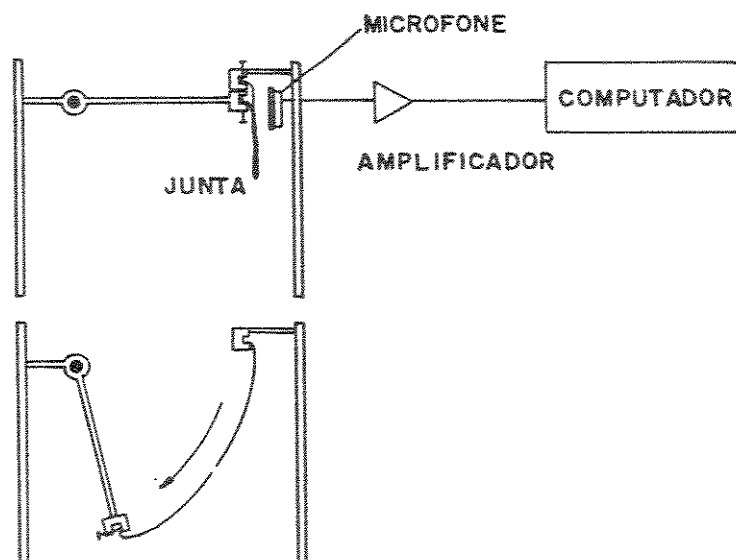


Figura 4.1. Sistema utilizado para ensaio de desprendimento e registro do sinal acústico.

marca Viktor, modelo MZ 007, conectado a um amplificador Gradiente S 126. O sinal foi digitalizado em uma interface analógico-digital instalada em um microcomputador marca Dicom, modelo PC XT 2800.

4.3.2.3 - Aquisição computacional dos sinais acústicos

Foi desenvolvido no laboratório, com a colaboração de Marcos Alberto Lopes, um programa computacional, em linguagem Pascal, com o seguinte algoritmo:

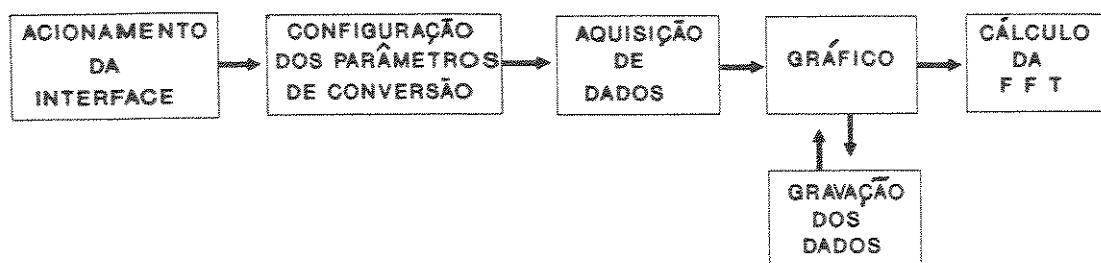


Figura 4.2 - Algoritmo do programa computacional utilizado para aquisição de sinais acústicos.

O programa permite digitalizar sinal acústico analógico e aplicar uma Transformação de Fourier (Fast Fourier Transform FFT) ao sinal digitalizado, obtendo-se o espectro acústico (densidade de probabilidade em função de frequência). Para isto, foi introduzida no "software" uma subrotina que permite o cálculo da FFT (*Press e colaboradores, 1987*).

O "hardware" aqui utilizado possui o limite máximo de frequência de digitalização de 33×10^3 pontos por segundo. Então, por segurança, a frequência de aquisição foi mantida em 25×10^3 pontos por segundo. De acordo com o teorema de *Niquist*, a frequência de amostragem deve ser no mínimo o dobro da maior frequência a ser analisada (*Stell e colaboradores, 1990*). Com isto, pode-se obter espectros acústicos no intervalo de frequência de 0 a 12,5 kHz.

Foi introduzida no programa uma subrotina que aciona eletricamente o início da digitalização. Este acionamento ocorre no início do despelamento da junta, fechando um circuito elétrico. Uma ponta de um fio elétrico é fixada na haste móvel. Uma ponta de outro fio é fixada ao suporte

próximo da junta, de tal forma que no início do movimento da haste móvel as pontas dos fios se toquem. As outras pontas, uma de cada fio, foram conectadas à saída da impressora. A digitalização se inicia com o toque do fio fixo à haste móvel com o fio do suporte.

4.3.2.4 - Calibração do sistema

O sistema ("software" e interface) foi calibrado utilizando-se um gerador de frequência Hewlett Packard 3311 A ligado a um alto falante. O som foi gerado nas frequências de 2,5 5,0, 7,5 e 10,0 kHz. Na Figura 4.3 é apresentado um espectro acústico para um som de 5 kHz obtido durante a calibração do sistema. Na calibração foram simuladas as mesmas condições de despelamento, ou seja, o sinal acústico foi digitalizado ao mesmo tempo que a haste móvel se movimentava, sem amostra. Ruídos foram detectados no

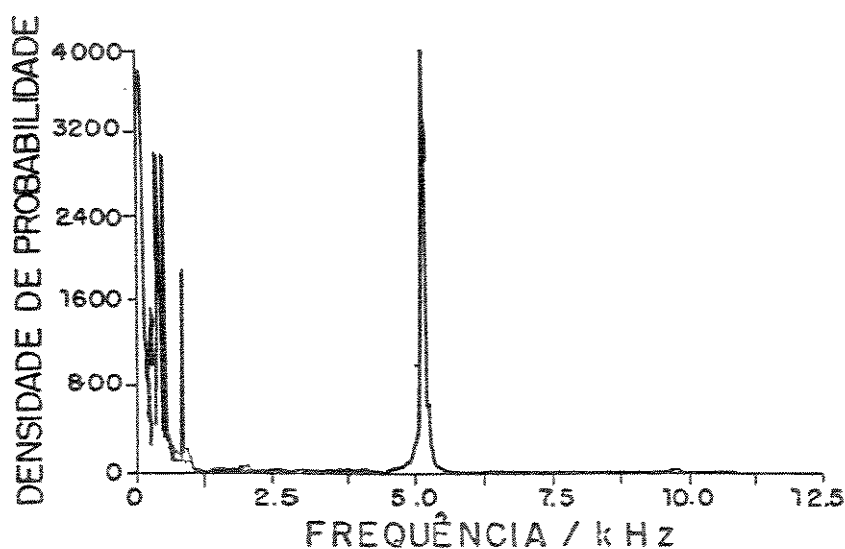


Figura 4.3 - Espectro acústico para um som de 5,0 kHz obtido durante a calibração do sistema de aquisição de dados.

intervalo de frequência de 0 a 1,5 kHz. Estes ruídos podem ser atribuídos ao movimento da haste móvel, à frequência da corrente elétrica, ao circuito

eletrônico do computador, etc. Devido a isso, para análise dos dados, foi utilizado somente o intervalo de frequência de 1,5 a 12,5 kHz.

4.3.2.5 - Análise dos dados

A interpretação dos dados acústicos foi realizada usando técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões: análise de componentes principais (PCA), classificação utilizando regra do vizinho mais próximo (KNN) e classificação de similaridade por analogia de classe (SIMCA). As análises foram realizadas utilizando-se a estação de trabalho Sun Spark Plus 1.

4.4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada junta foram obtidos espectros com 224 e com 920 pontos. Na Figura 4.4 são apresentados espectros acústicos com 920 pontos obtidos para diferentes juntas. Juntas 29-VA e 18-VA mostram claramente intensidades acústicas maiores. Nos espectros 29-VA e 18-VA existe uma banda de densidade de probabilidade larga e intensa entre 4 e 6 kHz. Entre 7 e 10 kHz existem duas bandas largas de menor intensidade. Nos espectros 10-VA, 0-VA e 100-VA, as intensidades das bandas são muito menores. Para visualizar tais bandas, a escala de densidade de probabilidade foi expandida em 20 vezes.

Uma análise quantitativa dos dados foi somente possível com a ajuda de técnicas quimiométricas. Dois conjuntos de dados foram analisados utilizando-se cada técnica quimiométrica: o primeiro formado por 43 espectros (no mínimo 8 de cada junta), com 224 pontos cada e o segundo conjunto formado por 30 espectros (no mínimo 5 de cada junta), com 920 pontos cada.

Neste trabalho, cada espectro obtido durante o despelamento é representado como um vetor com 224 ou 920 elementos. Cada frequência digitalizada é um elemento do vetor e representa uma variável no tratamento

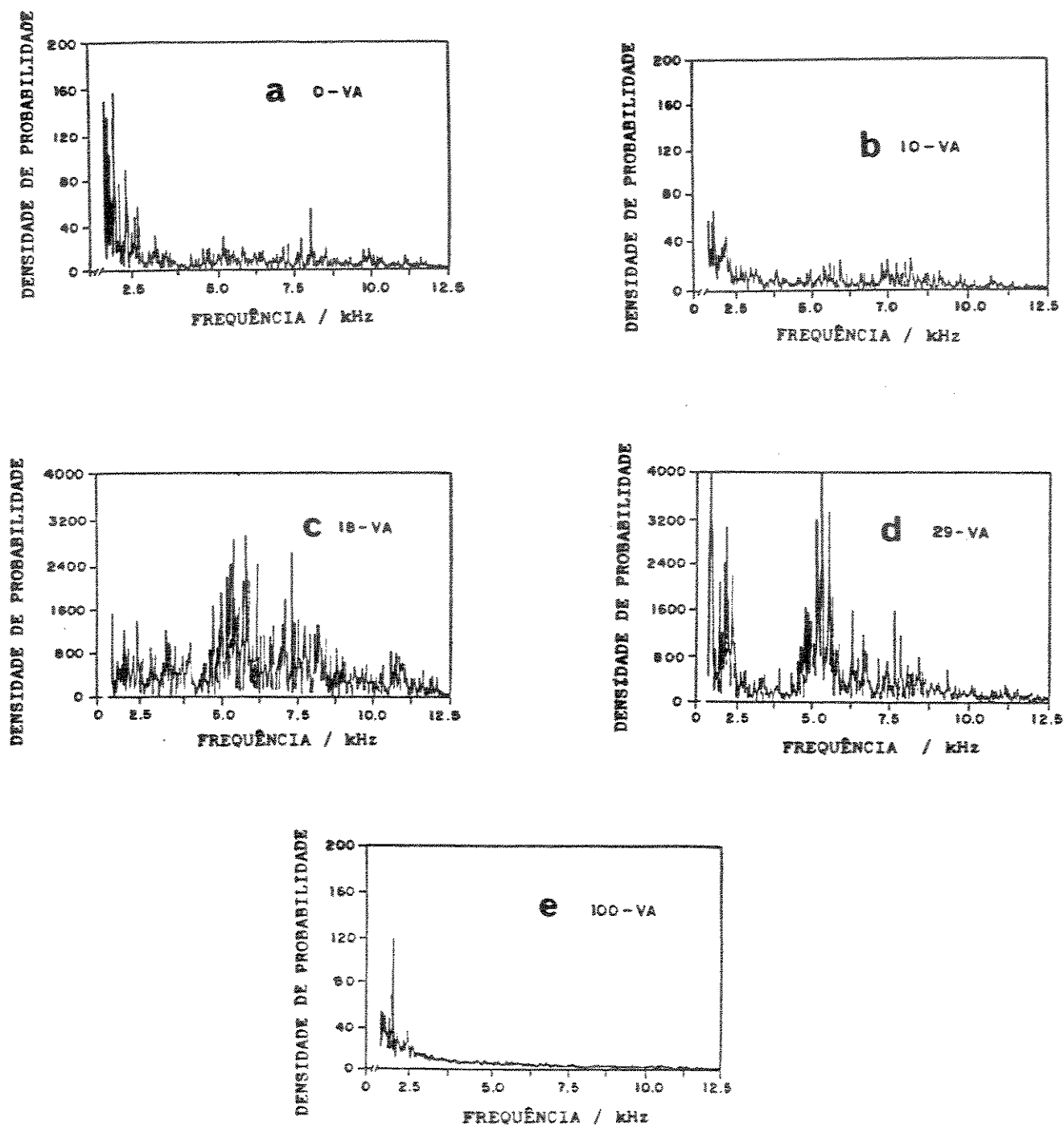


Figura 4.4. - Espectros Acústicos obtidos durante o despelamento das juntas: a) 0-VA, b) 10-VA e c) 18-VA, d) 29-VA e e) 100-VA.

quimiométrico. O valor de cada variável é a densidade de probabilidade digitalizada numa dada frequência do espectro acústico. A matriz de dados usada no procedimento de classificação é formada por uma sequência vertical dos espectros acústicos, como mostrado no seguinte diagrama:

Espectro	F r e q u ê n c i a						
	1	2	3	...	j	...	M
1	X_{11}	X_{12}	X_{13}	...	X_{1j}	...	X_{1M}
2	X_{21}	X_{22}	X_{23}	...	X_{2j}	...	X_{2M}
3	X_{31}	X_{32}	X_{33}	...	X_{3j}	...	X_{3M}
.					.		
.					.		
i					X_{ij}		
.					.		
.					.		
.					.		
N	X_{N1}	X_{N2}	X_{N3}	...	X_{Nj}	...	X_{NM}

O elemento X_{ij} da matriz tem o valor da densidade de probabilidade correspondente a j-ésima frequência do i-ésimo espectro. As dimensões (NxM) da matriz de dados estudada são 43x224 e 30x920.

As similaridades e diferenças no espectro podem ser investigadas mais convenientemente considerando-se os espaços correspondentes a medidas diferentes, associados à matriz de dados. Cada espaço tem o número de dimensões igual ao número de colunas na matriz de dados (224 ou 920). O eixo de coordenadas que define os espaços são as frequências da matriz de dados. Cada espectro é representado por um ponto no espaço com sua posição determinada pelas probabilidades de densidade no intervalo de frequência analisado.

A distância entre dois pontos é uma medida da similaridade dos espectros. Quanto menor a distância, mais similar é o espectro.

4.4.1 - Classificação pela análise de componentes principais - PCA

Componentes principais são transformações lineares de várias medidas. Suas projeções são muito utilizadas na visualização de espaços pluridimensionais (Kowalski e Bender, 1972). Projeções de componentes principais, tais como as da Figura 4.5.a e 4.5.b para espectros de emissão acústica, mostram o máximo de informação estatística (ou variância) das projeções obtidas por transformações lineares de variáveis originais. Por exemplo, as projeções de componentes principais para 224 e 920 pontos contém 76 e 64%, respectivamente, do total de variância dos seus dados. Estes gráficos representam portanto uma relação espacial real entre os pontos dos espectros acústicos. Ambas projeções representam as seguintes características dos espectros acústicos: espectros das juntas 0-VA, 10-VA e 100-VA são quase idênticos e exibem pequena variância de classe. Isto poderia ter sido antecipado considerando as pequenas intensidades dos espectros destas juntas.

As juntas 29-VA têm uma variância intermediária, mas formam um grupo bem definido. Sua variância maior é ao longo do componente 1. Os escores deste componente discriminam perfeitamente os espectros 29-VA daqueles obtidos para as juntas 0-VA, 10-VA e 100-VA. As juntas 18-VA produzem espectros com a maior variância em todas as juntas analisadas.

Cada componente principal poderia ser associado a propriedades físicas que têm maior influência na emissão acústica.

4.4.2 - Classificação pela regra do vizinho mais próximo - KNN

Este método é caracterizado pela classificação de um ponto no espaço de medida considerado comparado com seus vizinhos mais próximos. Na

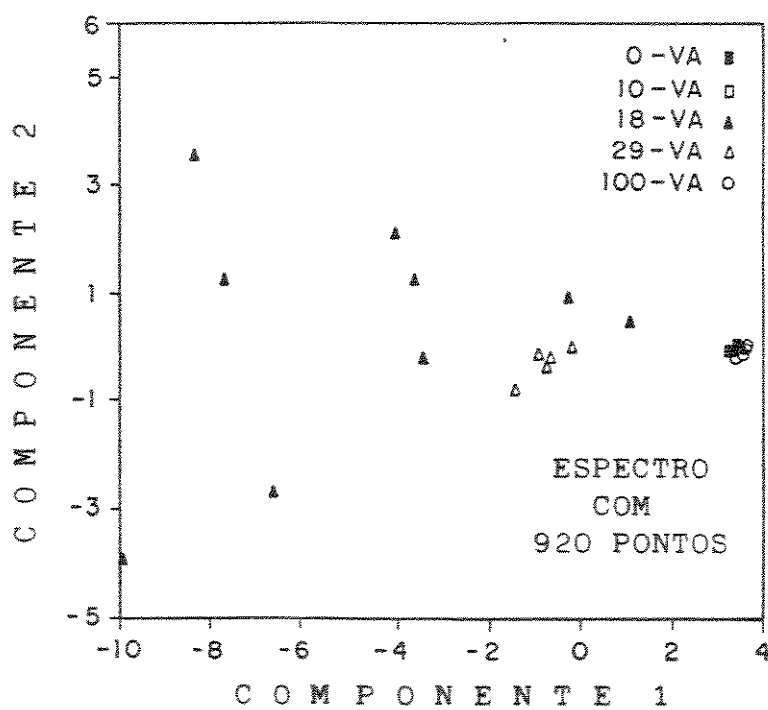
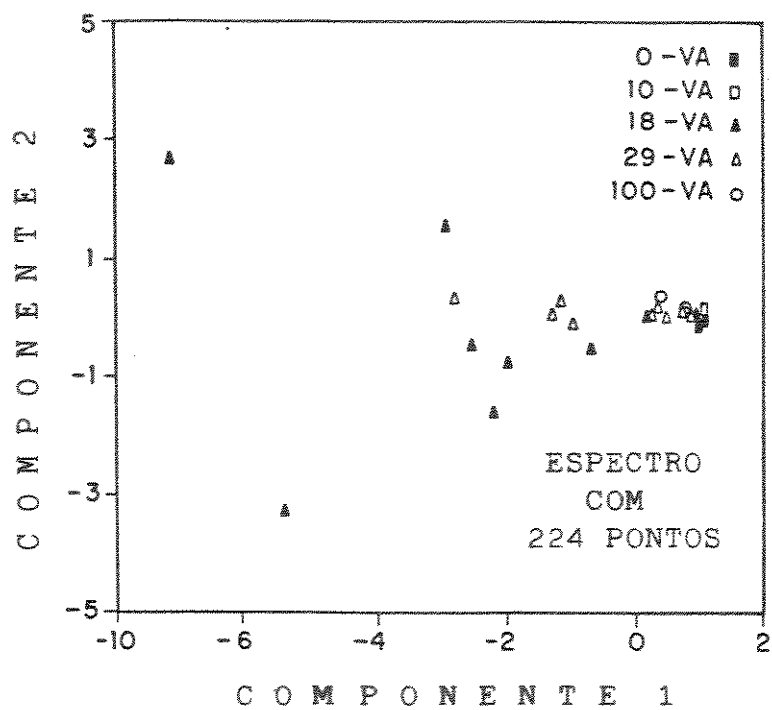


Figura 4.5. Projeções de componentes principais para espectros com
a) 224 pontos e b) 920 pontos.

Tabela 4.1 é apresentada a fração de juntas de polímeros cuja classificação coincide com sua categoria nominal, tendo como base até quatro vizinhos mais próximos. Quando a classificação de cada um dos cinco diferentes grupos de juntas foi feita usando espectros com 224 ou com 920 pontos, todos os espectros 18-VA que não foram corretamente classificados foram confundidos como juntas 29-VA. Juntas 0-VA, 10-VA e 100-VA foram confundidas entre si mas não com 18-VA ou 29-VA. Espectros de juntas 0-VA, 10-VA e 100-VA ocupam uma região muito pequena nas projeções de componentes principais. É interessante notar que no caso de espectros com 224 pontos, eles são corretamente classificados com percentagem sempre maior que os espectros de juntas 18-VA e 29-VA. Quando os cinco tipos de juntas foram analisados como duas categorias, 18/29-VA e 0/10/100-VA, 93% das amostras foram classificadas corretamente para espectros com 224 pontos. Para espectros digitalizados com 920 pontos, a classificação é 97% correta.

Tabela 4.1 – Fração de juntas classificadas corretamente pelo método KNN

CATEGORIA NOMINAL	JUNTAS CLASSIFICADAS CORRETAMENTE (%)	
	224 PONTOS	920 PONTOS
0-VA	100	0
10-VA	75	100
18-VA	33	44
29-VA	63	100
100-VA	88	80

A classificação utilizando o vizinho mais próximo é baseada na distância exata entre os pontos que representam cada espectro. As distâncias entre 0, 10 e 100-VA são significativamente menores que as distâncias entre espectros de junta 18 e 29-VA.

4.4.3 - Classificação pela similaridade e analogia de classe - SIMCA

Modelos de SIMCA são obtidos determinando-se independentemente os componentes principais para cada classe. Regiões de classificação para cada categoria são determinadas usando sua própria equação de componentes principais e variância dentro da categoria. Na Tabela 4.2 é apresentada a fração de espectros que foram classificados corretamente pelo SIMCA em cinco diferentes categorias. 0-VA e 100-VA não podem ser distinguidos de 10-VA. Se os dados digitalizados nos espectros fossem completamente aleatórios, a precisão da classificação global estaria em torno de 20%. Quando somente duas categorias são consideradas, a classificação dos espectros com 224 pontos é mais que 93% correta e espectros com 920 pontos é, no mínimo, 60% correta.

Tabela 4.2 - Classificação dos espectros sonoros pelo método SIMCA

CATEGORIA NOMINAL	% JUNTAS CLASSIFICADAS CORRETAMENTE		TAMANHO RELATIVO DO "ENVELOPE"	
	224 PONTOS	920 PONTOS	224 PONTOS	920 PONTOS
0-VA	0*	0*	7	12
10-VA	100	100	4	4
18-VA	22	40	58	57
29-VA	75	100	23	22
100-VA	25*	0*	8	5

* As juntas restantes foram classificadas como 10-VA.

Em adição aos resultados de classificação, o modelo SIMCA fornece valores para o tamanho relativo dos envelopes espaciais ocupados por cada categoria de junta, como mostrado na Tabela 4.2.

Os três tipos de técnicas quimiométricas utilizadas para análise dos dados acústicos mostraram que juntas 0-VA, 10-VA e 100-VA dificilmente podem ser distinguidas uma das outras. Somente pelo método KNN estas juntas

poderiam ser precariamente diferenciadas. Juntas 29-VA formam uma categoria separada que pode ser facilmente identificada por cada uma das técnicas quimiométricas. Juntas 18-VA sempre têm maior variância. Aumentando o número de pontos por espectro na mesma região de frequência, a análise de dados e a classificação dos espectros não são melhoradas.

Para discutir as diferenças entre os espectros e interpretá-los, devem ser feitas as seguintes considerações gerais. Quando uma junta polimérica é submetida a um ensaio de despelamento, parte da energia envolvida é usada para criar uma superfície nova (energia livre superficial) e parte é consumida em processos dissipativos tais como escoamento plástico, cavitação, eletrificação estática, emissão de luz, emissão de som e eventos térmicos. A dissipação viscoelástica é, em muitos casos, a maior contribuição e depende da velocidade, temperatura e da tensão aplicada, tanto quanto das propriedades viscoelásticas dos polímeros da junta. Em testes muito lentos, onde a velocidade tende a ser nula, efeitos viscoelásticos devem estar ausentes (Wu, 1982).

Processos dissipativos tal como emissão acústica podem ser diretamente relacionados com o trabalho necessário para romper cadeias ou quebrar ligações químicas. Quando a temperatura de despelamento se aproxima de ou ultrapassa T_g de um dos polímeros da junta, o número de ligações quebradas é diminuído e o deslissamento de cadeias é favorecido (Wool e colaboradores, 1989). O despelamento pode criar diferentes superfícies de polímeros quando a fratura é adesiva ou superfícies de um mesmo polímero, quando o tipo de fratura é coesiva. Somente uma fratura adesiva seria interessante para avaliar a miscibilidade dos pares de polímeros nos experimentos aqui descritos. As juntas foram obtidas em condições que não favoreceram interdifusão dos polímeros, mas apenas o molhamento de um polímero por outro. Desta forma, junta adesiva é favorecida. Outro fator que também é descartado e poderia contribuir para a ocorrência de fratura coesiva seria a presença de uma interface altamente irregular, onde domínios macroscópios de um componente polimérico estariam oclusos pelo outro

componente.

Desta maneira, no experimento descrito aqui, a emissão acústica pode ser principalmente relacionada ao afastamento das cadeias de um polímero do contato com as cadeias do outro componente da junta. O trabalho mecânico associado a isto pode ser diretamente associado à miscibilidade do par.

A miscibilidade de blendas de PVC/EVA aumenta com o teor de acetato de vinila no copolímero. No entanto, PVC/PVA é uma blenda imiscível. O sistema tem sido investigado através de calorimetria de análogos de baixa massa molar e espectroscopia por *Cruz-Ramos e Paul*, (1989) e relaxação dielétrica por *Rellick e Runt* (1986). *Coleman e colaboradores* (1990) calcularam o parâmetro de *Flory-Huggins*, χ , para a blenda PVC/EVA a partir dos valores do parâmetro de solubilidade, δ , em função do teor de VA no EVA, usando a seguinte equação proposta por *Hildebrand* (1950):

$$\chi = \frac{V}{RT} (\delta_{\text{EVA}} - \delta_{\text{PVC}})^2 \quad (4.3)$$

onde V é o volume molar. Se a temperatura usada é 80°C, valores para o parâmetro χ em função do teor de acetato de vinila no copolímero são obtidos como o mostrado na Figura 4.6. De acordo com *Coleman e colaboradores*, quando χ é maior que 0,12, a miscibilidade não é mais favorecida. PVC e EVA 29 ainda têm uma miscibilidade relativamente alta. Estas juntas apresentaram uma boa adesão e intensa emissão acústica. 0-VA, 10-VA e 100-VA são caracterizadas por altos valores de χ e baixa miscibilidade e apresentaram pequena emissão acústica. Os polímeros componentes da junta 18-VA têm uma miscibilidade intermediária. Estas juntas também apresentaram intensa emissão acústica. Nas projeções dos componentes principais, apresentadas na Figura 4.5, cada

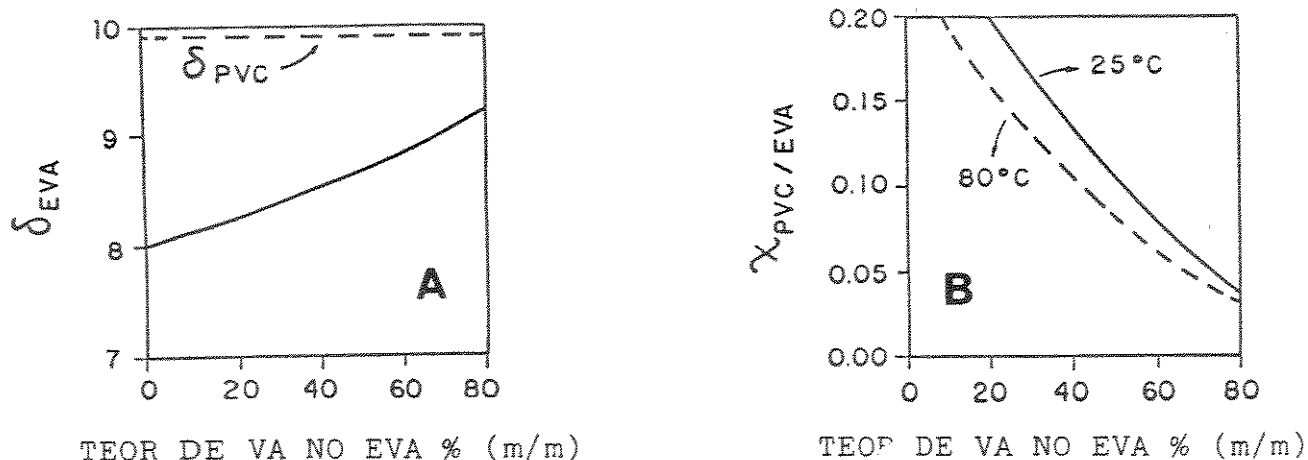


Figura 4.6 (a) Parâmetro de solubilidade para PVC e para EVA;
 (b) Parâmetro de interação de Flory-Huggins para blends de PVC/EVA como uma função do teor de VA.

componente corresponde a uma faixa de frequência do espectro onde a intensidade de emissão acústica é relativamente alta. Não se sabe ainda, porém, exatamente quais são as propriedades que poderiam estar associadas a cada faixa de frequência. Emissão acústica intensa pode ser o resultado da interação polímero-polímero favorável. No entanto, sabe-se que sinais acústicos de polímeros elastoméricos sofrem uma diminuição devido a suas propriedades viscoelásticas (Qian e colaboradores, 1983).

Considerando-se as propriedades mecânicas do copolímero de EVA, o decréscimo do sinal acústico deveria ser mais evidente a teores de VA elevados. Desta forma, emissão acústica de juntas de PVC/EVA com alto teor de VA pode não aumentar monotonicamente, como seria esperado se somente a miscibilidade fosse levada em conta. Componente 1, na Figura 4.5, pode corresponder a uma combinação de miscibilidade e propriedades viscoelásticas das juntas.

4.5 - CONCLUSÕES

Espectros acústicos obtidos a partir de um mesmo par de polímeros são reprodutíveis.

Espectros acústicos correspondentes a pares com miscibilidades diferentes podem ser identificados utilizando métodos quimiométricos.

A emissão acústica observada nos ensaios de despelamento das juntas poliméricas investigadas pode ser diretamente relacionada à miscibilidade dos polímeros envolvidos. Precisam ser porém consideradas também contribuições viscoelásticas características dos componentes da junta.

A emissão acústica pode ser, assim, um método interessante para avaliar a miscibilidade polímero-polímero. Outros trabalhos estão sendo desenvolvidos no laboratório com juntas constituídas de polímeros vítreos e polímeros cristalinos, para os quais a contribuição elástica é minimizada. Uma análise estatística mais detalhada, identificando o significado da emissão acústica em cada frequência deve também trazer uma grande contribuição a esta técnica.

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta tese foram estudados alguns temas importantes na área de blendas poliméricas. Foi investigada a influência do cisalhamento na separação de fases de sistemas parcialmente miscíveis que possuem interações específicas. Nestes mesmos sistemas foram investigados o mecanismo e a cinética de separação de fases. Ainda, utilizando outro sistema modelo, foi demonstrado que a miscibilidade polímero-polímero pode ser avaliada através da técnica de emissão acústica.

Os sistemas oligoméricos EG/PG foram utilizados na investigação da influência do cisalhamento na separação de fases. A influência de interações específicas puderam ser avaliadas, nestes sistemas, por metilação dos grupamentos OH terminais.

Os sistemas oligoméricos não metilados possuem diagramas de fases UCST assimétricos com temperatura crítica não coincidindo com o máximo do diagrama de fases. Foi verificado que o cisalhamento afeta estes sistemas e não o sistema metilado, cujo diagrama de fases é simétrico e possui temperatura crítica coincidente com o máximo do diagrama.

Os efeitos do cisalhamento foram: deslocamento da região crítica para composição mas rica em EG e uma leve diminuição da temperatura de separação de fases no sistema EG_{13}/PG_{18} próximo da região crítica. Estes efeitos foram explicados com base na variação do parâmetro de interação g com o cisalhamento, causada pelo alinhamento dos aglomerados formados pelas interações específicas envolvendo grupamentos OH.

Os mecanismos e a cinética de separação de fases foram estudados utilizando-se medidas de espalhamento de luz. Como esperado, nos sistemas oligoméricos EG/PG podem ocorrer, em condições adequadas, tanto a separação de fases por decomposição "spinodal" quanto por nucleação e crescimento. Morfologias características foram observadas por microscopia óptica. Porém,

foi verificada a existência de um importante fenômeno de superfície associado à separação de fases dos sistemas aqui estudados: o molhamento preferencial do vidro do porta-amostra por uma das fases da blenda heterogênea. Este fenômeno foi detectado pela formação de um halo de espalhamento bem mais rápido do que o halo associado à separação de fases por decomposição "spinodal". Medidas de intensidade máxima de luz espalhada referentes ao halo rápido, variando-se a composição, revelaram que o molhamento preferencial é nitidamente mais intenso no máximo da curva de pontos de névoa dos sistemas oligoméricos EG/PG.

A utilização da emissão acústica como técnica para avaliação de miscibilidade polímero-polímero é uma proposição totalmente original. A idéia surgiu de observações qualitativas do padrão sonoro emitido por diferentes materiais quando friccionados um contra o outro. Supôs-se então, que a emissão acústica poderia estar relacionada a algum tipo de interação entre os materiais.

O sistema PVC/EVA foi utilizado como modelo na avaliação da miscibilidade polímero-polímero através de emissão acústica pois sua miscibilidade pode ser facilmente variada com o teor de acetato de vinila no EVA. Juntas de filmes de dois polímeros diferentes, obtidas por prensagem a quente, foram submetidas a testes de despelamento. O som emitido pelas juntas durante despelamento foi digitalizado e, através de uma Transformação de Fourier, obteve-se o espectro acústico resultante. Verificou-se uma reprodutibilidade nos espectros acústicos obtidos a partir de um mesmo par de polímeros. A emissão acústica de diferentes pares de polímeros pode ser relacionada com suas miscibilidades após a utilização de métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W. A Textbook of Physical Chemistry. 3. ed. Orlando: Academic Press, Inc., 1986. 2 v. 972 p.
- AJII, A., CHOPLIN, L. e PRUD'HOMME, R.E. Rheology of Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends Near the Phase Transitions. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v. 29, p. 1573-8, 1991.
- AMRANI, F., HUNG, J.-M. e MORAWETZ, H. Studies of polymer compatibility by nonradiative energy transfer. *Macromolecules*, v. 13, n. 3, p. 649-53, 1980.
- ATKINS, P.W. Physical Chemistry. Oxford: Oxford University Press., 4. ed, 1990. p. 194, 994 p.
- BARNES, H.A., HUTTON, J.F. e WALTERS, K. An Introduction to Rheology. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, Inc., 1989. 199 p.
- BATES, F.K. e WILTZIUS, P. Spinodal Decomposition of a symmetric critical mixture of deuterated and protonated polymers. *J. Chem. Phys.*, v. 91, n. 5, p. 3258-74, 1989.
- BETTERIDGE, D., JOSLIN, M.T. e LILLEY, T. Acoustic Emissions from Chemical Reactions. *Anal. Chem.*, v. 53, p. 1064-73, 1981.
- BEYSENS, D., GBADAMASSI, M. e BOYER, L. Light-Scattering of a Critical Mixture with Shear Flow. *Phys. Rev. Let.*, v. 43, n. 17, p. 1253-6, 1979.
- BEYSENS, D., GBADAMASSI, M. e MONCEF-BOUANZ, B. New developments in the study of binary fluids under shear flow. *Phys. Rev. A*, v. 28, n. 4, p. 2491-2509, 1983.

- BIKULCIUS, G.D., Application of the acoustic emission method to monitor the adhesion quality of metallized plastics. *J. Adhes. Sci. Tech.*, v. 4, p. 169-76, 1990.
- BIRD, R.B., ARMSTRONG, R.C. e HASSAGER, O. Dynamics of Polymer Liquids. 2. ed. New York: John Willey & Sons, 1977. v. 1: 699 p, v. 2: 437 p.
- BORCHARDT, I.G. e GOMES, A.F. Termopares. Porto Alegre: Sagra S.A., 1979, 82 p.
- BRUNET, J. e GUBBINS, K.E. Viscosity of binary liquid mixtures near the critical mixing point. *Trans. Faraday Soc.*, v. 65, n. 5, p. 1255-66, 1969.
- BRUNS, R.E. e FAIGLE, J.F.G. Quimiometria. *Química Nova*, v. 8, p. 4-99, 1985.
- BUFF, F.P. e SALTSBURG, H. Curved fluid interfaces. II. The generalized Neumann formula. *J. Chem. Phys.*, v. 26, n. 1, p. 23-31, 1957.
- CAHN, J.W. Critical Point Wetting. *J. Chem. Phys.*, v. 66, n. 8, p. 3667-72, 1977.
- CAHN, J.W. e HILLIARD, J.E. Free energy of a non-uniform system I. Interfacial free energy. *J. Chem Phys.*, v. 28, p. 258-67, 1958.
- COLEMAN, M.M., MOSKALA, E.J., PAINTER, P.C., WALSH, D.J. e ROSTAMI, S.S. A Fourier transform infrared study of the phase behavior of polymer blends. Ethylene-vinyl acetate copolymer blends with poly(vinyl chloride) and chlorinated polyethylene. *Polymer*, v. 24, p. 1410-14, 1983.
- COLEMAN, M.M. e PAITER, P.C. Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Probing the Structure of Multicomponent Polymer Blends. *Appl. Spectr. Rev.*, vol. 23, n. 3/4, p. 255-346, 1984.

- COLEMAN, M.M., SERMAN, C.J., BHAGWAGAR, D.E. e PAINTER, P.C. A practical guide to polymer miscibility. *Polymer*, v. 31, p. 1187-1203, 1990.
- COMPOSTO, R.J., STEIN, R.S., KRAMER, E.J., JONES, R.A.L., MANSOUR, A., KARIM, A. e FELCHER, G.P. Surface Enrichment in Polymer Blends - A Neutron Reflection Test. *Physica B*, v. 156 e 157, p.434-36, 1989.
- COOK, H.E. Brownian motion in spinodal decomposition. *Acta Met.*, v. 18, n. 3, p. 297-306, 1970..
- COOPER, D.R. e BOOTH, C. Mixing of ethylene oxide and propylene oxide oligomers: 1. Enthalpy and volume changes. *Polymer*, v. 18, p. 164-70, 1977.
- COX, H.L. e CRETCHER, L.H. The influence of temperature in the reciprocal solubility of the monoalkyl ethers of ethylene glycol and water. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 48, p. 451-4, 1926.
- COWIE, J.M.G., Miscibility. in *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, 1985, New York: John Willey & Sons. editado por H.F. Mark. v. suplemento, p. 455-80.
- CRUZ-RAMOS, C.A. e PAUL, D.R. Evaluation of Interactions in Blends of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers with Poly(vinyl Chloride) Using Model Compounds. *Macromolecules*, v. 22. n. 3, p. 1289-1300, 1989.
- DERHAM, K.W., GOLDSBURG, J. e GORDON, M. Pulse-induced critical scattering (PICS) from polymer solutions. *Pure and Appl. Chem.*, v. 38, n. 1/2, p. 97-116, 1974.
- De SOUZA P.S. Pré-processamento de dados espectrais no IV para classificação de álcoois utilizando métodos de reconhecimento de padrões. Campinas: IQ-UNICAMP. 1986. Tese de mestrado. 103 p.

- DUM III, W.J., STALLING, D.L., SCHWARTZ, T.R. HOGAN, J.W., PETTY, J.D., JOHANSSON, E. e WOLD, S. Pattern Recognition for Classification and Determination of Polychlorinated Biphenyls in Environmental Samples. *Anal. Chem.*, v. 56, n. 8, p. 1308-13, 1984.
- EICHINGER, B.E. e FLORY, P.J. Thermodynamics of Polymer Solutions II, Polyisobuthylene and benzene. *Trans. Faraday Soc.*, v. 64, n. 8, p. 2053-60, 1968.
- ELIAS, H.G. Macromolecules. New York: Plenum Press, Inc., 2.a ed, 1986. 2 v. 1394 p.
- FERRY, J.D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: John Willey & Sons, Inc. 1970.
- FLORY, P.J. Thermodynamics of high polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, v. 10, p. 51-61, 1942.
- FOX, D.W. e ALLEN, R.B. Compatibility. in ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, 1985, New York: John Willey & Sons. editado por H.F. Mark. v. 3, p. 758-75.
- FOWLER, J.T. Acoustic Emission Testing of Vessels. *Chem. Eng. Progr.*, v. 84, n. 9, p. 59-70, 1988.
- FRIEDLÄNDER, J. Über merkwürdige Erscheinungen in der Umgebung des kritischen Punktes für teilweise mischbaren Flüssigkeiten. *Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl.*, v. 38, p. 385-440, 1901.
- FRIDAY, A., COOPER, D.R. e BOOTH, C. Mixing of ethylene oxide and propylene oxide oligomers: 2. Phase separation. *Polymer*, v. 18, p. 171-4, 1977.

- GALESKI, A. PIORKOWSKA, E., KOENCZOEL, L. e BAER, E. Acoustic Emission During Crystallization of Polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Ed.*, v. 28, p. 1171-86, 1990.
- GARTON, A. COUSIN, P. e PRUD'HOMME, R.E. An examination of especific interactions of esters and polyesters with chlorinated solvents by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, v. 21, n. 11, p. 2275-85, 1983.
- GRABRECK, R. e PETERLIN, A. Acoustic Emission of a Crazing Polymer. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, v. 14, n. 4, p. 651-61, 1976.
- GUO, W. e HIGGINS, J.S. Miscibility and kinetics of phase separation in polymer blends of tetramethyl-bisphenol-A polycarbonate and polystyrene. *Polymer*, v. 31, p. 699-706, 1990.
- HASHIMOTO, T. Structure formation in polymer mixtures by spinodal decomposition. in CURRENT TOPICS IN POLYMER SCIENCE. 1987, Munich: Hanser Publislhig. editado por R.M. Ottembrite. cap. 6.1., p.199-242.
- HASLAM, J., WILLIS, H.A. e SQUIRREL, D.C.M. Identification and Analysis of Plastics. London: Ilife Books, 1972, p. 143-146.
- HE, M., LIU, Y., FENG, Y., YANG, M. e HAN, C.C. Spinodal Decomposition in a Hidrogen-Bonded Polymer Blend. *Macromolecules*, v. 24, n. 2, p. 464-73, 1991.
- HIGGINS, J.S., FRUITWALA, H.A. e TOMLINS, P.E. Experimental Evidence for Slow Theory of Mutual Diffusion Coefficients in Phase Separating Polymer Blends. *Br. Polym. J.*, v. 21, n. 3, p. 347-57, 1989.
- HILDEBRAND, J. H. e SCOTT, R. L. The Solubility of Non-Electrolytes. 3.a ed., New York: Reinhold Publishing Corp., 1950. p. 363-383.

- HINDAWI, I., HIGGINS, J.S., GALAMBOS, A.F. e WEISS, R.A. Flow-induced of Blends of Poly(ethylene-vinyl acetate) and Solution Chlorinated Polyethylene. *Macromolecules*, 23, n. 2, p. 670-4, 1990.
- HINDAWI, I., HIGGINS, J.S. e WEISS, R.A. Flow-Induced mixing and demixing in polymer blends. *Polymer*, v. 33, n. 12, p. 2522-9, 1992.
- HOLLMAN, K. e HAHN, H.T. Acoustic emission behavior of epoxies during tensile loading. *Polym. Eng. Sci.*, v. 29, p. 513-22, 1989.
- HUGGINS, M.L. Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, v. 43, p. 1-32, 1942.
- INOUE, T. e OUGIZAWA, T. Characterization of phase behavior in polymer blends by light scattering. *J. Macromol. Sci.-Chem. A.*, v. 26, n. 1, p. 147-73, 1989.
- KAISER, J. *Archiv Eisenhüttenwesen*, v. 24, p. 43-45, 1953. APUD: WADE, A.P., SIBBAD, D.B., BAILEI, M.N., BELCHAMBER, R.M., BITTMAN, S., McLEAN, J.A. e WENTZELL, P.D. Analytical Chemistry Perspective on Acoustic Emission. *Anal Chem.*, v. 63, n. 9, p. 497-507, 1991.
- KAKAVAS, P.A. e CHANG, W.V., Acoustic Emission in Bonded Elastomer Discs Subjected to Uniform Tension II. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 42, p. 1997-2004, 1991.
- KAMMER, H.W., KUMMERLOEWE, C., KRESSLER, J. E MELIOR, J.P. Shear-induced phase changes in polymer blends. *Polymer*, v. 32, n. 8, p. 1488-92, 1991.
- KLEINTJENS, L.A. Developments in the thermodynamics of Polymer Systems. *Fluid Ph. Eq.*, v. 53, p. 289-302, 1989.
- KONINGSVELD, R., KLEINTJENS, L.A. e SCHOFFELEERS, H.M. Thermodynamic aspects of polymer compatibility. *Pure and Appl. Chem.*, v. 39, n. 1/2, p. 1-32, 1974.

- KONINGSVELD, R. e KLEINTJENS, L.A. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer system XV. Thermodynamic aspects of polymer compatibility. *Br. Polym. J.*, v. 9, n. 3, p. 212-6, 1977.
- KOWALSKI, B.R. e BENDER, C.F. The K-Nearest Neighbour Classification Rule (Pattern Recognition) Applied to Nuclear Magnetic Resonance Spectral Interpretation. *Anal. Chem.*, v. 44, p. 1405-11, 1972.
- KRÄMER-LUCAS, H. SCHENK, H. e WOLF, B.A. Influence of shear on the demixing of polymer solutions, 2: Stored energy and theoretical calculations. *Makromol. Chem.*, v. 189, p. 1627-34, 1988.
- KRAUSE, S. Polymer compatibility. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, v. 7, n. 2, p. 251-314, 1972.
- KRAUSE, S. Polymer-Polymer Compatibility. in POLYMER BLENDS, 1978, New York: Academic Press, Inc., editado por D.R. Paul e S. Newman, cap. 2. p. 2-14.
- KULEZNEV, V.N., MEL'NIKOVA, O.L. e KLYKOVA, V.D. Dependence of Modulus and Viscosity for Mixtures of Polymers. Effects of phase composition and properties of phases. *Eur. Polym. J.*, v. 14, p. 455-61, 1981.
- KWEI, T.K., NISHI, T. e ROBERTS, R.F. A Study of Compatible Polymer Mixtures. *Macromolecules*, v. 7, n. 5, p. 667-74, 1974.
- KWEI, T.K. e WANG, T.T. Phase Separation Behavior of Polymer-Polymer Mixtures. in POLYMER BLENDS, 1978, New York: Academic Press, Inc., editado por D.R. Paul e S. Newman, cap. 4. p. 141-83.
- MAZICH, K.A. e CARR, S.H. The effect of flow on the miscibility of a polymer blend. *J. Appl. Phys.*, v. 54, n. 10, p. 5511-4, 1983.

McCALL, D.M. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Molecular Relaxation Mechanisms in Polymers. *Acc. Chem. Res.*, v. 4, p. 223-232, 1971.

McMASTER, L.P., Polymer-Polymer Thermodynamics. *Macromolecules*, v. 6, n. 5, p. 760-73, 1973.

MIKES, F., MORAWETZ, H., DENNIS, K.S. Characterization of Polymer compatibility by nonradiative energy transfer. Application to binary mixtures containing anionically prepared polystyrene, anionically prepared poly(α -methyl-styrene), or poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether). *Macromolecules*, v. 13, n. 4, p. 969-71, 1980.

_____. Characterization of polymer compatibility by nonradiative energy transfer. Application to binary mixtures of homopolymers and homopolymer-block copolymer blends. *Macromolecules*, v. 17, n. 1, p. 60-3, 1980.

MOLDOVER, M.R. e CAHN, J.W. An Interface phase transition: complete to partial wetting. *Science*, v. 207, p. 1073-5, 1980.

NAGARAJAN, S. e STACHURSKI, Z.H. A study of the PE-PTFE system I. IR and NMR measurements. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, v. 20, n. 6, p. 989-1000, 1982.

NAKATANI, A.I., KIM, H., TAKASHI, Y., MATSUSHITA, Y., TAKANO, A., BAUER, B.J. e HAN, C.C. Shear stabilization on the critical fluctuations in bulk polymer blends studied by small angle neutron scattering. *J. Chem. Phys.*, v. 93, n. 1, p. 795-810, 1990.

NIELSEN, L.E. Polymer Rheology. New York: Marcell Dekker, Inc., 1977. 203 p.

NISHI, T., WANG, T.T. e KWEI, T. Thermally Induced Phase Separation Behavior of Compatible Polymer Mixtures. *Macromolecules*, v. 8, n. 2, p. 227-234, 1975.

- NOSE, T. Kinetics of Phase Separation in Polymer Mixtures. *Phase Transitions*, v. 8, p. 245-60, 1987.
- OHNAGA, T. e INOUE, T. Growth and Decay of Concentration Fluctuations in Polymer-Polymer Mixtures. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v. 27, p. 1675-89, 1989.
- OLABISI, O., ROBESON, L.M. e SHAW, M.T. Polymer-Polymer Miscibility. New York: Academic Press, Inc., 1979. 370 p.
- ONUKE, A., YAMAZAKI, K. e IWASAKI, K. Light Scattering by critical fluids under shear flow. *Ann. Phys. (N. Y.)*, v. 131, n. 1, p. 217-42, 1981.
- OSTWALD, W. The Theory of Critical Opalescence. *Ann. Physik*, v. 36, p. 848-54, 1912.
- van OOIJE, J.A.C., van TOOREN, E. e REEDJICK, J. Acoustic Emission during preparation of Dichloro(pyrazine) Zinc(II). *J. Am. Chem. Soc.*, v. 100, p. 5569-70, 1978.
- PAUL, D.R. e NEWMAN, S. editores. Polymer Blends. New York: Academic Press, Inc., 1978. v. 1: 501 p., v. 2: 435 p.
- PAUL, D.R. e BARLOW J.W. Polymer Blends (or Alloys). *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, v. C18, n. 1, p. 109-168, 1980.
- PAUL, D.R., BARLOW, J.W. e KESKKULA, H. Polymer Blends. in *ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING*, 1985, New York: John Willey & Sons. editado por H.F. Mark. v. 12, p. 398-461.
- PRENTISS, P., MORDEN, G.B. e WOLF, A.V. Concentrative Properties of Aqueous Solutions: Conversion Tables. in *CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS*. 1984, 64. ed, West Palmer Beach: CRC Press, Inc. editado por R.C. Weast. p. D-260.

- PRESS, W.H., FLANNERY, B.P., TEUKOLSKY, S.A. e VETTERLING, W.T. Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge University Press, 1987. p. 381-499 e 754.
- PRIGOGINE, I. The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam: North Holland Publishing, Co., 1957. 448 p.
- QIAN, R. e WANG, T. Some observations on the acoustic emission of polymers. *Eur. Polym. J.*, v. 19, p. 947-8, 1983.
- QIAN, R., WANG, T. e SHEN, J. Acoustic emission during stretching of polymers. *Polymer Commun. (China)*, p. 362-7, 1983.
- QIAN, R. e ZHU, X. Acoustic Emission of Polymers. in APPLIED POLYMER ANALYSIS AND CHARACTERIZATION. 1983. New York: Hanser Publishers. editado por J. Mitchel Jr. p. 157-72.
- RAGEL-NAFAILE, C., METZNER, A.B. e WISSBRUN, K.F. Analysis of Stress-Induced Phase Separations in Polymer Solutions. *Macromolecules*, v. 17, n. 6, p. 1187-95, 1984.
- REHAGE, G., MÖLLER, D. e ERNST, O. Demixing phenomena in solutions of polymer having non-uniform molecular weights. *Makromol. Chem.*, v. 88, p. 232-25, 1965.
- RIGLER, J.K., WOLF, B.A. e BREITENBACH, J.W. Die Viskosität von Polymerlösungen in der Nähe von oberen und unteren Entmischungstemperaturen. *Die Angew. Makromol. Chem.*, v. 57, p. 15-27, 1977.
- RELICK, G.S. e RUNT, J. A dielectric study of poly(ethylene-co-vinyl acetate) - poly(vinyl chloride) blends I. Miscibility and phase behaviour. *J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.*, v. 24, p. 279-302, 1986.

RIETVELD, B.J. Construction and Application of a low speed centrifuge for thermodynamic investigation of macromolecular systems. *Br. Polym. J.*, v. 6, n. 3, p. 81-8, 1974.

ROMANOVSKII, G. K., TSITOKHTSEV, V.A., RAPPOPORT, L.Ya. e PETROV, G.N. The effect of H-bonds on the viscous properties of oligodiene-urethane di-epoxides. *Vysokomol. Soyed. A*, v.17, n. 11, p. 2512-6, 1975 [Traduzido do original para o *Polymer Sci. U.S.S.R.*, v. 17, p. 2890-5, 1975 por R.J.A. Hendry].

SAITO, H, FUJITA, Y. e INOUE, T. Upper Critical Solution Temperatures behavior in Poly(vinylidene fluoride)/Poly(methyl methacrylate) Blends. *Polym. J.*, v. 19, n. 4, p. 405-12, 1987.

SANCHEZ, I.C. Statistical Thermodynamics of Polymer Blends. in *POLYMER BLENDS*, 1978, New York: Academic Press, Inc., editado por D.R. Paul e S. Newman, cap. 3. p. 115-39.

SANCHEZ, I.C. Polymer Phase Separation. in *ENCYCLOPEDIA OF PHYSICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 1987, New York: Academic Press, Inc., editado por R.A. Meyers. v. 11, p. 1-18.

SCHMIDT, J.R. e WOLF, B.A. Demixing of unsheared and sheared solutions of polystyrene in tert-butylacetate and the pressure influence in their behaviour. *Coll. Polym. Sci.*, v. 257, n. 11, p. 1188-95, 1979.

SCHMIDT, J.W. e MOLDOVER, M.R. Ellipsometry of thin films on vapor-liquids interfaces. *J. Phys. Colloq.*, v. C-10, p. 243-5, 1983.

SILBERBERG, A. e KUHN, W. Miscibility of liquids influenced by rate of shear. *Nature*, v. 170, p. 450-1, 1952.

SIGGIA, E.D. Late Stages of Spinodal Decomposition in Binary Mixtures. *Phys. Rev. A*, v. 20, n. 2, p. 595-605, 1979.

- SNYDER, H.L. e MEAKIN, P. Details of phase separation process in polymer blends. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, v. 73, p. 217-39, 1985.
- STELL, C., JOY, T. e CLUNE, T. Teaching FFT Principles in the Physical Chemistry Laboratory. *J. Chem Ed.*, v. 67, p. 883-7, 1990.
- SULLIVAN, D.E e TELLO DA GAMA, M.M., Wetting and Multilayer Adsorption at Fluid Interfaces. in *FLUID INTERFACIAL PHENOMENA*. 1986, New York: John Willey & Sons Ltd., editado por C.A. Croxton. cap. 2, p. 45-135.
- SWADA, T. GOSHI, Y., ABE, C. e FURUYA, F. Acoustic Emission Arising from the Gelation of Sodium Carbonate and Calcium Chloride. *Anal. Chem.*, v. 57, p. 366-7; Acoustic Emission from Phase Transition of Some Chemicals. *Anal. Chem.*, v. 57, p. 1743-5, 1985.
- TAGER, A. Physical Chemistry of Polymers. Moscow: Mir Publishers, 1978. 2. ed, 653 p. [Traduzido do original para o inglês por D. Sobolev e N. Bobrov].
- TAKEBE, T., SAWAOKA, R. e HASHIMOTO, T. Shear-Induced Homogenization of Semidilute Solution of Polymer Mixture and Unmixing Cessation of the Shear. *J. Chem Phys.*, v. 91, n. 7, p. 4369-79, 1989.
- TAKEUCHI, T. e MORI, H.A. Infrared Analysis of Composition of Poly(Vinyl Chloride)-Poly(Vinyl Acetate) Copolymer. *Anal. Chem.*, 37, p. 589-92, 1965.
- TIRREL, M. Phase behavior of flowing polymer mixtures. *Fluid Phase Eq.*, v. 30, p. 367-80, 1986.
- UTRACKI, L.A. Polymer Alloys and Blends - Thermodynamics and Rheology. Munich: Hanser Publishers. 1989. 356 p.
- VINOGRADOV, G.V. e MALKIN, A.Y. Polymer Rheology. Moscow: khimya. 1977. 467 p. [Traduzido do original para o inglês por G.V. Vinogradov, New York: Springer-Verlag, 1981].

- VOIGT-MARTIN, I.G., LEISTER, K.-H., ROSENAU, R. e KONINGSVELD, R. Kinetics of Phase Separation in Polymer Blends for Deep Quenches. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v. 24, p. 723-51, 1986.
- WADE, A.P. Acoustic Emission: Is Industry Listening? *Chemometr. and Intell. Lab. Syst.*, v. 8, p. 305-10, 1990.
- WADE, A.P., SIBBAD, D.B., BAILEI, M.N., BELCHAMBER, R.M., BITTMAN, S., McLEAN, J.A. e WENTZELL, P.D. Analytical Chemistry Perspective on Acoustic Emission. *Anal Chem.*, v. 63, n. 9, p. 497-507, 1991.
- WALSH, D.J., HIGGINS, J.S. e ZHIKUAN, C. The compatibility of poly(methyl methacrylate) and chlorinated polyethylene. *Polymer*, v. 23, n. 3, p. 336-9, 1982.
- WARFIELD, R.W. e HARTMANN, B. Corresponding states relationship for electrical resistivity of glassy polymers. *Polymer*, v. 21, n. 1, p. 31-4, 1980.
- WETZELL, P.D., LEE, O. e WADE, A.P. Comparison of Pattern Recognition Descriptors for Chemical Acoustic Emission Analysis. *J. of Chemometry*, v. 5, p. 389-403, 1991.
- WILTZIUS, P. e CUMMING, A. Domain Growth and Wetting in Polymer Mixtures. *Phys. Rev. Let.*, v. 66, n. 23, p. 3000-3, 1991.
- WIXWAT, W., FU, Y. e STEVENS, J.R. Index of refraction, density and viscosity measurements of poly(propylene glycol)-salt complexes. *Polymer*, v. 31, n.7, 1181-5, 1991.
- WOLF, B.A. e SEZEN, M.C. Viscosimetric Determination of Thermodynamic Demixing Data for Polymer Solutions. *Macromolecules*, v. 10, n. 5, p. 1010-4, 1977.

- WOLF, B.A. e JEND, R. Pressure and Temperatures Dependence of the Viscosity of Polymer Solutions in the Region of Phase Separation. *Macromolecules*, v. 12, n. 4, p. 732-7, 1979.
- WOLF, B.A. Thermodynamic theory of flowing polymer solutions and its application to phase separation. *Macromolecules*, v. 17, n. 4, p. 615-8, 1984.
- WOLF, B.A. Solubility of Polymers. *Pure and Appl. Chem.*, v. 57, n. 2, 323-36, 1985.
- WOOL, R.P., YAN, B.L. e McGAREL, J. Welding of Polymer Interfaces. *Polym. Eng. Sci.*, v. 29, n. 19, p. 1340-67, 1989.
- WU, S. Polymer Interface and Adhesion. New York: Marcel Dekker, Inc., 1982.
- YOUNG, T. Miscellaneous Works. London: Murray, editado por G. Peacock. 1855. v. 1, p. 418, 1855. APUD: ADAMSON, A.W. Physical Chemistry of Surfaces. 3.a ed. New York: Willey & Sons, Inc. 1976. 476 p.
- ZHAO, Y., LÉVESQUE, J., ROBERGE, P.C. e PRUD'HOMME, R.E. A Study of Polymer Blends by Nonradiative Energy Transfer Fluorescence Spectroscopy. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, v. 27, p. 1955-70, 1989.
- ZHIKUAN, C. The interaction parameter χ in the Flory Equation of State Theory. *Polym. Commun.*, v. 24, n. 1, p. 13-5, 1983.