



INSTITUTO DE QUÍMICA

Es63e

14005/BC

CAMPINAS SP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

" Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Maria Cecilia Azevedo Esperidião e Aprovada pela Comissão Julgadora ".

Campinas, 9/5/1991

Fernando Galembeck
Fernando Galembeck

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE POLIOLEFINAS
A PARTIR DE SOLUÇÕES BINÁRIAS E TERNÁRIAS,
SOB AGITAÇÃO.

→ MARIA CECILIA AZEVEDO ESPERIDIÃO

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO GALEMBECK

Bc/1405504

CAMPINAS

1991

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais, com carinho.
Ao Sergio, Andrei, Moni e Mile,
cuja solidariedade, compreensão e
apoio foram valiosos, com muito
amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof Fernando Galenbeck, pelo incentivo, aprimorada orientação e sobretudo por todas as coisas boas que tive oportunidade de aprender.

Ao Prof Lisandro Cardoso, do IFGW da Unicamp pela amizade e colaboração na obtenção dos primeiros difratogramas.

Ao Pompeu, que também colaborou na obtenção destes difratogramas.

Ao Sérgio Esperidião, pelo auxílio precioso na computação e nos desenhos.

À Sandra e Carminha pela colaboração nas fotografias.

Ao Ivan Monção, pelo auxílio com o estroboscópio.

Aos colegas e funcionários do Laboratório, pela convivência saudável e por todo apoio recebido durante a realização desse trabalho.

Aos professores, amigos e funcionários do IQ da Unicamp que, sempre solícitos, fazem deste Instituto um lugar agradável e estimulante ao estudo e à pesquisa.

Ao Departamento de Físico-Química da UFBa pela confiança em meu trabalho.

A todos os amigos, com quem dividi tantos momentos bons e horas difíceis.

À Capes, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Esta tese descreve a precipitação de poliolefinas, em separado ou em mistura, a partir de soluções binárias ou ternárias. A precipitação foi causada por resfriamento seguido de adição de não solvente, sob agitação. Os precipitados foram caracterizados por espectrofotometria no IV, difração de raios X, DSC e microscopia óptica. As poliolefinas utilizadas foram: polipropileno (PP), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM).

Os resultados experimentais e a discussão estão agrupados em três partes: 1-Precipitação de PP e PEAD em decalina, sob agitação a 1300rpm. Na precipitação, forma-se uma fase polimérica globular, dispersa no solvente/não solvente e outra, fibrosa. O precipitado fibroso do PP é constituído das frações contendo maior número de sequências isotáticas em conformação helicoidal, é mais cristalino e dá filmes mais orientados e mais estáveis com relação à recristalização que o precipitado globular. No precipitado fibroso do PEAD a razão CH_2/CH_3 e a cristalinidade são maiores do que no globular. 2- Precipitação de misturas de PP com PEAD em decalina, sob agitação. As soluções foram resfriadas de 140°C até 66°, 60° e 27°C, sob agitação a 158 e 1300 rpm ou sem agitação. A agitação a 1300rpm induz a formação de uma segunda fase rica em polímero. A precipitação do PEAD é mais facilmente induzida que a do PP levando ao fracionamento da mistura. O PEAD recristaliza, ocorrendo a transição amorfo → fase "pseudo-monoclínica" → fase ortorrômbica. Isto independe do teor de PEAD e das características do PP coprecipitado. 3-Distribuição de composição química em dispersões de PEBD e EPDM obtidas por precipitação. Dispersões de PEBD e EPDM em xileno foram obtidas por: i) resfriamento e ii) resfriamento se-

guido de adição de não solvente. A distribuição de composição química foi determinada por centrifugação isopícnica. No caso i, o precipitado é constituído exclusivamente de PEBD. No caso ii, obteve-se três frações cujas concentrações foram 25%, 37% e 95% de PEBD. A estrutura cristalina do PEBD em cada fração é diferente, modifica-se com o tempo e depende da quantidade de EPDM.

A agitação provoca decréscimo na solubilidade de diferentes frações de PEAD e de PP em decalina. Isto é atribuído ao efeito da extensão das cadeias poliméricas sobre os respectivos potenciais químicos. O fracionamento observado e a formação de três fases líquidas são previstos pelo modelo termodinâmico da flexibilidade reduzida e pelo formalismo da energia livre armazenada, respectivamente. A precipitação de poliolefinas a partir de solução dá origem a precipitados com características morfológicas, conformacionais e constitucionais diferentes entre si. A precipitação pode ocorrer com ou sem fracionamento dos polímeros.

ABSTRACT

This thesis describes the precipitation of polyolefins, separately or in mixtures, from binary or ternary solutions and under stirring. The precipitation was caused by cooling followed by the addition of non-solvent. The precipitates were characterized by infrared spectrophotometry, X-ray diffraction, DSC and optical microscopy. The polyolefins were: polypropylene (PP), high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE) and ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM).

The results and the discussion are grouped in three parts: 1-Precipitation of PP and HDPE in decalin under stirring at 1300 rpm. In this precipitation, the products are a polymeric globular phase dispersed in the solvent/nonsolvent mixture and a fibrous precipitate. The fibrous fraction of PP is richer in isotactic sequences in helicoidal conformation, is more crystalline and gives more oriented and stable (towards recrystallization) films than the globular precipitate. In the fibrous precipitate of HDPE the crystallinity and CH_2/CH_3 ratios is greater than in the globular one. 2. Precipitation of the PP-HDPE mixtures in decalin under stirring. The solutions were cooled from 140°C to 66° , 60° and 27°C under stirring at 158 and 1300 rpm, or without stirring. The precipitation of HDPE is facilitated by stirring to a greater extent than that of PP leading to fractionation. Precipitated HDPE crystallizes from the amorphous to the "pseudo-monoclinic" and orthorhombic phases. This is independent of the HDPE concentration and of the characteristics of the coprecipitated PP. 3- Chemical composition distribution in LDPE-EPDM dispersions obtained by precipitation. Dispersions of LDPE and EPDM in xylene were obtained by: i) cooling and ii) cooling followed by addition of nonsolvent. The

chemical composition distribution was determined by isopycnic centrifugation. In the first case, the precipitate is constituted exclusively of HDPE and solvent. In case ii, three fractions were obtained which HDPE concentrations were 25%, 37% and 95%. The crystalline structure of HDPE in each fraction is different and changes with time.

Stirring lowers the solubility of different HDPE and PP fractions in decalin. This is assigned to the effect of chain stretching upon the respective chemical potentials. The observed fractionation and the coexistence of three liquid phases are predicted by the thermodynamic model of the reduced flexibility and by the stored free energy formalism, respectively. Polyolefins precipitation from solution originates precipitates with different morphological, conformational and constitutional characteristics. The precipitation can occur with or without polymer fractionation.

ÍNDICE

	pag
Resumo.....	i
Abstract.....	iii
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. Polidispersidade e fracionamento.....	1
1.2. Aspectos teóricos do fracionamento por solubilidade..	2
1.2.1. Soluções de macromoléculas - Teoria de Flory-Huggins.....	2
1.2.2. Princípios do fracionamento por solubilidade...	5
1.3. Métodos de fracionamento.....	10
1.3.1. Precipitação e dissolução fracionada.....	11
1.3.2. Centrifugação em gradientes de densidade.....	13
1.4. Termodinâmica de soluções de polímeros em escoamento.	15
1.4.1. Introdução.....	15
1.4.2. Formalismo da Energia Livre Armazenada.....	18
1.4.3. Separação de fase sob cisalhamento.....	21
1.5. Objetivos.....	24
2. PRECIPITAÇÃO DE PP E PEAD A PARTIR DE SOLUÇÃO, SOB AGI- TAÇÃO.....	25
2.1. Introdução.....	25
2.1.1. Separação de fase e fracionamento de PE e PP...	25
2.1.2. Objetivos.....	29
2.2. Parte experimental	30
2.2.1. Materiais e equipamentos.....	30
2.2.2. Precipitação dos polímeros.....	32
2.2.3. Descrição dos experimentos de precipitação e do procedimento adotado para a caracterização dos precipitados.....	33
2.3. Resultados e discussão.....	37

2.3.1.Comportamento do PP e do PEAD na precipitação sob agitação.....	37
2.3.2.Caracterização e análise dos precipitados de PP por espectrofotometria no IV.....	38
2.3.2.1.Região de estiramento C-H.....	38
2.3.2.2.Região "bending" CH ₂ e CH ₃	40
2.3.2.3.Região "rocking" CH ₂ e CH ₃	43
2.3.2.4.Conclusões.....	49
2.3.3.Caracterização e análise dos precipitados de PP por difração de raios X.....	50
2.3.4.Caracterização e análise dos precipitados de PP por calorimetria diferencial de varredura..	57
2.3.5.Caracterização e análise dos precipitados de PP por microscopia óptica.....	63
2.3.6.Caracterização e análise dos precipitados de PEAD por difração de raios X.....	68
2.3.7.Caracterização e análise dos precipitados de PEAD por espectrofotometria no IV.....	76
2.3.8.Caracterização e análise dos precipitados de PEAD por microscopia óptica.....	79
2.4.Conclusão.....	82
3.PRECIPITAÇÃO DE MISTURAS DE PP COM PEAD A PARTIR DE SO- LUÇÃO, SOB AGITAÇÃO.....	84
3.1.Introdução.....	84
3.1.1.Misturas de polímeros.....	84
3.1.2.Misturas de i-PP com PE.....	87
3.1.3.Objetivos.....	88
3.2.Parte experimental.....	89
3.2.1.Precipitação de misturas de PP com PEAD.....	89
3.2.2.Descrição dos experimentos de precipitação....	90

3.2.3.Procedimento adotado para a caracterização dos precipitados.....	90
3.3.Resultados e Discussão	97
3.3.1.Comportamento de misturas de PP com PEAD na precipitação sob agitação.....	97
3.3.2.Caracterização e análise dos precipitados por espectrofotometria no IV.....	98
3.3.2.1.Análise dos espectros.....	98
3.3.2.2.Determinação da composição dos precipitados.....	104
3.3.2.3.Discussão.....	106
3.3.3.Caracterização e análise dos precipitados por difração de raios X.....	108
3.3.4.Caracterização e análise da fração 3.3G por calorimetria diferencial de varredura.....	116
3.3.5.Caracterização das frações 3.6D e 3.6F por microscopia óptica.....	118
3.4.Conclusão	120
4.DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM DISPERSÕES DE PEBD E EPDM OBTIDAS POR PRECIPITAÇÃO.....	122
4.1.Introdução.....	122
4.2.Parte experimental, resultados e discussão.....	123
4.2.1.Materiais e equipamentos.....	123
4.2.2.Precipitação dos polímeros.....	126
4.2.3.Obtenção de dispersões coloidais de PEBD e EPDM.....	127
4.2.4.Caracterização dos resíduos por espectrofotometria no IV.....	130
4.2.5.Descrição dos experimentos de centrifugação em gradientes de densidade - Resultados.....	132

4.2.6.Determinação da composição das frações por espectrofotometria no IV e medidas de densidade.....	138
4.2.7.Determinação de curvas de distribuição de densidades e de composição.....	144
4.2.8.Caracterização e análise das frações por difração de raios X.....	146
4.3.Conclusão.....	149
5.CONCLUSÃO GERAL.....	151
6.PERSPECTIVAS.....	154
7.APÊNDICES	
Apêndice A-Conversão do registro em transmitância para.. absorbância.....	155
Apêndice B-Amostras usadas como padrões.....	158
8.REFERÊNCIAS.....	159
9.LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS.....	171

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 POLIDISPERSIDADE E FRACIONAMENTO DE POLÍMEROS

Os polímeros sintéticos não são substâncias puras. Em virtude da natureza aleatória das reações de polimerização pode-se obter macromoléculas de dimensões, estrutura e composição química diversas. Polidispersidade é encontrada em diferentes situações:

- nos homopolímeros lineares, que são misturas de moléculas lineares tendo um único tipo de unidade repetitiva (mero) na cadeia porém, de vários comprimentos de cadeia ou massa molar.

- nos polímeros ramificados, como o polietileno de baixa densidade, que são polidispersos também com relação à estrutura molecular. O número de cadeias laterais e o seu comprimento podem variar, além do comprimento da cadeia principal.

- nos polímeros estereoirregulares, como o polipropileno, há polidispersidade de configuração, além da de tamanho de cadeia. O comprimento e o número de sequências de meros d e l são diferentes para cada molécula.

Polidispersidade com relação à composição química é verificada nos copolímeros, cujas moléculas são compostas de dois ou mais tipos de unidades estruturais de natureza química diferente. A distribuição das unidades ao longo da cadeia de um copolímero pode diferir de molécula para molécula.

O intumescimento e a dissolução de compostos macromoleculares, suas propriedades mecânicas, as propriedades de suas soluções, assim como, a morfologia dos cristais (1) em polímeros cristalizáveis dependem consideravelmente do grau de polidispersi-

dade. A determinação e controle da polidispersidade são portanto, necessários tanto em uso técnico como em laboratório.

A avaliação do grau de polidispersidade ou mesmo a redução da polidispersidade em amostras são em geral feitas por fracionamento. Frequentemente, o fracionamento é feito por precipitação fracionada ou dissolução fracionada que estão baseadas no efeito do comprimento da cadeia, estrutura molecular e composição química sobre a solubilidade. Outras técnicas de fracionamento (1a) que são utilizadas baseiam-se na velocidade de difusão (2)(3) e velocidade de sedimentação (que depende do tamanho molecular e da conformação da macromolécula) (2)(3a)(4). O fracionamento por centrifugação isopícnica, em que as macromoléculas são fracionadas segundo as suas densidades, é uma técnica adequada para o estudo da distribuição de composição em copolímeros (5)(6).

1.2. ASPECTOS TEÓRICOS DO FRACIONAMENTO POR SOLUBILIDADE.

1.2.1. Soluções de Macromoléculas - Teoria de Flory-Huggins

As soluções de polímeros, em geral, desviam-se do comportamento ideal em virtude da grande diferença entre o tamanho das moléculas do polímero e do solvente micromolecular e da flexibilidade das moléculas do polímero em solução. Uma teoria quantitativa para descrever o comportamento de soluções de macromoléculas foi formulada, em 1942, independentemente por Flory e Huggins (7-9). Eles desenvolveram um modelo considerando que : a) o calor de solução (ΔH_m) é igual a zero e b) as moléculas do polímero são constituídas de um número muito grande de idênticos segmentos flexíveis cujo volume é aproximadamente igual ao volume de uma molécula de solvente. A expressão para a entropia de mistura foi de-

terminada avaliando-se o número de caminhos distinguíveis pelos quais n_1 moléculas de solvente e n_2 cadeias do polímero podem ser colocados em uma rede líquida. Cada sítio da rede é ocupado por uma molécula de solvente ou por um segmento da cadeia polimérica. A expressão obtida é dada por:

$$\Delta S_m = - R (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (1.1)$$

onde, R é a constante universal dos gases,

N_1 e N_2 : quantidades em moles dos componentes 1 (solvente) e 2 (soluto),

ϕ_1 e ϕ_2 : são as frações volumétricas dos componentes 1 (solvente) e 2 (soluto).

A equação (1.1) tem a mesma forma da expressão válida para a solução ideal exceto que a fração molar, X , é substituída pela fração volumétrica, ϕ , que é definida por:

$$\phi_1 = n_1 / (n_1 + x n_2) \quad \text{e} \quad \phi_2 = x n_2 / (n_1 + x n_2) \quad (1.2)$$

onde, x é a quantidade de segmentos da cadeia polimérica,

n_1 : é a quantidade de moléculas de solvente,

n_2 : é a quantidade de moléculas de polímero.

Para processos de mistura não-atérmicos, Flory e Huggins se basearam no conceito de solução regular estabelecido por Hildebrand (10) para soluções de compostos de massa molar baixa. Uma solução regular é aquela na qual ΔH_m é diferente de zero e $\Delta S_m = \Delta S_{ideal}$, ou seja, as moléculas dos componentes misturados são arrumadas completamente ao acaso, como numa solução ideal. Para uma solução regular, os desvios da idealidade são atribuídos ao ΔH_m .

A entalpia de mistura de sistemas polímero-solvente é análoga àquela de soluções comuns e se relaciona com as forças intermoleculares que atuam entre moléculas semelhantes e diferen-

tes (11), equação (1.3),

$$\Delta H_m = R T \chi_1 N_1 \phi_2 \quad (1.3)$$

onde χ_1 é uma quantidade adimensional, denominada de parâmetro de interação de Flory, que caracteriza a energia de interação polímero-solvente, por molécula de solvente, dividida por kT .

A expressão para a energia livre molar de mistura, é então

$$\Delta G_m = R T (X_1 \ln \phi_1 + X_2 \ln \phi_2 + \chi_1 X_1 \phi_2) \quad (1.4)$$

X_1 e X_2 são as frações molares do solvente e do soluto, respectivamente.

No caso de um polímero polidisperso com relação ao tamanho da cadeia, a equação (1.4) fica:

$$\Delta G_m = R T (X_1 \ln \phi_1 + \sum X_i \ln \phi_i + \chi_1 X_1 \phi_2) \quad (1.5)$$

onde o somatório engloba todos os i s componentes poliméricos em solução.

Scott e Tompa (12) foram os primeiros a aplicar a teoria de Flory e Huggins a mistura de polímeros, na presença ou na ausência de solventes. As expressões para a energia livre molar de mistura de dois polímeros e de misturas de dois polímeros num solvente, obtidas por Scott (12), são dadas respectivamente pelas equações (1.6) e (1.7),

$$\Delta G_m = (RTV/V_r) [(\phi_a/x_a) \ln \phi_a + (\phi_b/x_b) \ln \phi_b + \chi_{ab} \phi_a \phi_b] \quad (1.6)$$

$$\Delta G_m = (RTV/V_s) [\phi_s \ln \phi_s + (\phi_a/x_a) \ln \phi_a + (\phi_b/x_b) \ln \phi_b + \chi_{ab} \phi_a \phi_b + \chi_{as} \phi_a \phi_s + \chi_{bs} \phi_b \phi_s] \quad (1.7)$$

onde, V : é o volume total da mistura

V_r : é o volume de referência, é aproximadamente igual ao

volume molar da menor unidade repetitiva (mero) do polímero.

V_s : é o volume de referência, é igual ao volume molar do solvente.

ϕ_a, ϕ_b, ϕ_s : são as frações volumétricas dos polímeros A, B e solvente, respectivamente.

x_a e x_b : é o grau de polimerização dos polímeros A e B, respectivamente.

χ_{ab} : é o parâmetro de interação polímero A-polímero B

χ_{as}, χ_{bs} : são os parâmetros de interação polímero A-solvente e polímero B-solvente, respectivamente.

1.2.2. Princípios do fracionamento por solubilidade.

As condições de separação de fase em sistemas descritos pela teoria de Flory-Huggins (soluto e solvente monodispersos) podem ser obtidas aplicando-se o critério termodinâmico do ponto crítico (equação 1.8) à equação 1.4,

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_a^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \phi_a^3} = 0 \quad (P, T, \phi_s \text{ constantes}) \quad (1.8)$$

Usando estas condições (9)(11) obtém-se :

$$\phi_{2c} = \frac{1}{1 + x^{1/2}} \quad (1.9)$$

$$\chi_{1c} = 1/2 (1 + x^{-1/2})^2 = 1/2 + x^{-1/2} \quad (1.10)$$

onde: ϕ_{2c} : concentração crítica em que ocorre a separação de fase

χ_{1c} : parâmetro de interação crítico para que ocorra a separação de fase

O valor do parâmetro de interação crítico, χ_{1c} na equa-

ção 1.10, excede o valor $1/2$ de um incremento pequeno que depende do comprimento da cadeia. Quanto maior a massa molar do polímero (maior x) menor o χ_{1c} . Nos solventes em que os valores de χ_1 são menores do que χ_{1c} , o polímero é completamente solúvel. Quanto menor for χ_1 melhor a qualidade do solvente. Nos solventes em que χ_1 são maiores do que χ_{1c} ocorre a separação de fase (solubilidade parcial). Portanto, para um dado polímero monodisperso, a uma dada temperatura, a solubilidade dependerá somente do valor de χ_1 . Como este depende da temperatura, pode-se passar de uma condição de solubilidade total para a separação de fase variando-se a temperatura.

A dependência de χ_1 com a temperatura é dada pela equação 1.11 (2)(8):

$$\chi_1 = A + B/T \quad (1.11)$$

onde A e B são constantes.

Para soluções endotérmicas, B é uma constante positiva (8) e portanto χ_1 aumenta quando a temperatura diminui. Quando χ_1 excede o valor de χ_{1c} , o sistema apresenta duas fases em equilíbrio. Isto dá lugar a uma curva de coexistência com temperatura crítica superior de solubilidade (USCT) como mostra a figura 1.1.

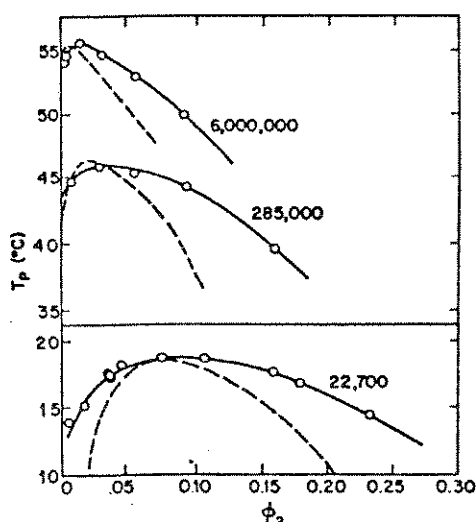


Figura 1.1. Diagrama de fase para três frações de poliisobutileno em diisobutilcetona(9).

Curvas tracejadas foram calculadas através da teoria de Flory-Huggins. Curvas contínuas são resultados experimentais.

massa molar = 22.700 ; 285.000 ; 6.000.000. Estas curvas são denominadas de binodais. Uma única fase homogênea estável é representada por pontos acima da curva.

Observa-se que as frações de mais alta massa molar têm

temperatura crítica superior de solubilidade mais alta portanto são menos solúveis que as de massa molar mais baixa. A concentração crítica em que ocorre a separação de fase é menor para as frações de mais alta massa molar, como previsto pela equação (1.9). Isto sugere que no resfriamento de misturas de polímeros polidispersos, inicialmente homogêneas, as frações de massa molar mais alta separam primeiro. Sucessivos decréscimos na temperatura dariam frações cujas quantidades e massa molar poderiam ser determinadas.

A variação de χ_1 com o poder solvente e com a temperatura constitui a base para os métodos de fracionamento por solubilidade empregando gradientes de solvente ou de temperatura.

As substâncias macromoleculares polidispersas quanto a massa molar formam sistemas quasi-binário com o solvente puro. Estes sistemas foram descritos de forma aproximada por Tompa, que calculou diagramas de fase para misturas de um solvente S e dois polímeros homólogos P_1 e P_2 (de comprimentos de cadeia diferentes) com base na teoria de Flory-Huggins (12a). A figura 1.2 é uma representação esquemática do diagrama de fase do sistema ternário descrito por Tompa.

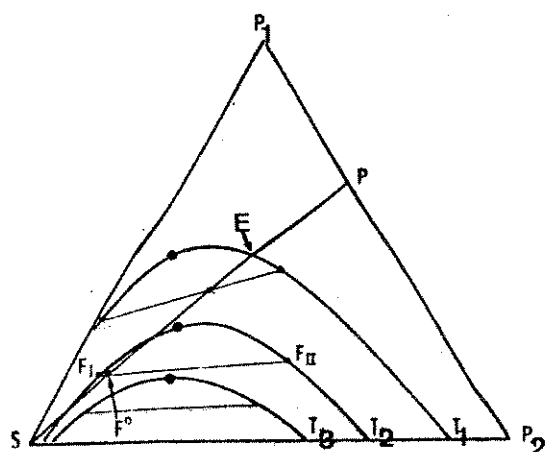


FIGURA 1.2. Diagrama de fase do sistema contendo um solvente (S) e dois polímeros homólogos P_1 e P_2 ($M =$ massa molar, $M_2 > M_1$)
 $T_1 < T_2 < T_3$
 (•) indicam pontos críticos (12a).

Na figura 1.2, as curvas cheias representam as binodais correspondentes às temperaturas $T_1 < T_2 < T_3$. Nos pontos abaixo da binodal o sistema apresenta duas fases líquidas em equilíbrio (ou

uma fase líquida e uma fase gel). A composição das fases coexistentes é dada por pontos sobre a binodal, por exemplo: pontos F_I e F_{II} , onde I e II referem-se às fases diluída e concentrada, respectivamente. A razão P_1/P_2 no ponto F_{II} é consideravelmente diferente daquela no ponto F_I . Os pontos críticos são representados pelos círculos escuros. Nos pontos acima de cada binodal o sistema é monofásico. Os exemplos ternários de Tompa são contudo aproximações grosseiras de uma solução real de polímeros que pode conter 10^4 ou mais (13) constituintes macromoleculares. Uma descrição mais detalhada da separação de fase em soluções poliméricas multicomponente é dada por Koningsveld e Staverman (13-15).

A distribuição de um polímero de tamanho x entre as fases diluída, I, e concentrada, II, é dada pela equação 1.12, (12a)(16),

$$\frac{\phi_{x,I}}{\phi_{x,II}} = \exp(-\sigma_x x) \quad (1.12)$$

$\phi_{x,I}$ e $\phi_{x,II}$ são as frações volumétricas do componente polimérico de grau de polimerização x , nas fases diluída e concentrada, respectivamente.

A quantidade σ_x é uma função da concentração total do polímero em ambas as fases, ϕ_I e ϕ_{II} , e do tamanho molecular médio, $x_{I,m}$ e $x_{II,m}$; entretanto independe de um particular grau de polimerização x e é sempre positivo. O valor numérico de σ_x aumenta com o aumento de x_I , isto é, com o decréscimo no poder solvente.

A equação (1.12) mostra que: a) qualquer polímero de um dado grau de polimerização estará sempre presente nas fases diluída e concentrada, b) a diferença entre as concentrações de uma dada fração x nas duas fases aumenta progressivamente com o aumento

de x . As espécies de maior grau de polimerização são seletivamente transferidas para fase concentrada. A equação (1.12) constitui a base para o fracionamento por precipitação ou dissolução.

No caso hipotético de uma mistura de polímeros homodispersos de natureza química diferente, em um único solvente ou em uma mistura de dois solventes, os princípios do fracionamento são análogos aos dados acima. Diagramas de fase para sistemas ternários foram calculados por Hong Noolandi (17).

Um diagrama de fase ilustrando o comportamento complexo de um sistema ternário é mostrado na figura 1.3. A mistura de polietileno linear e polipropileno isotático em éter difenílico mostra uma larga região de concentrações em que duas fases coexistem em equilíbrio. A mistura é monofásica somente em regiões ricas em solvente.

Se cada tipo de polímero é polidisperso com relação à massa molar ou estrutura química, as solubilidades de cada fração de um dos polímeros são diferentes entre si. As distribuições das moléculas do solvente e dos polímeros nas duas fases e desta forma, o comportamento no fracionamento, são funções complexas dos valores de x e X dos componentes.

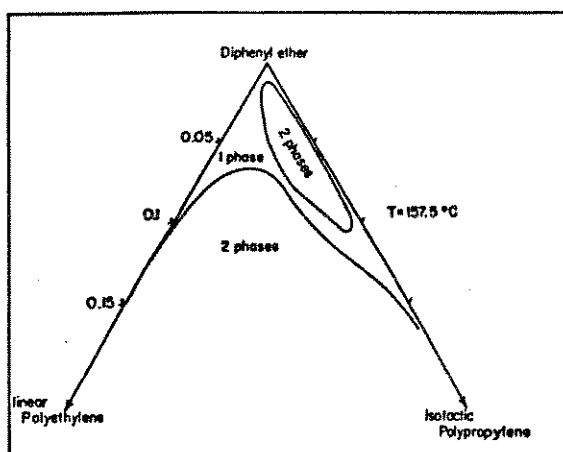


FIGURA 1.3. Diagrama de fase do sistema polietileno-polipropileno isotático-éter difenílico (Koningsveld e outros(18)).

Os sistemas quase-binários podem ser descritos de forma mais simples em termos das curvas do ponto de nevoa. Estas curvas podem ser determinadas experimentalmente por resfriamento (ou aquecimento) de soluções de concentração conhecida até a temperatura na qual a primeira separação de fase é observada (ponto de névoa, ponto E na figura 1.2). Um gráfico desta temperatura em função da concentração é então traçado. Esta curva corresponde portanto, a um caso especial de separação de fase em que o volume de uma das fases tende a zero. Métodos experimentais para a determinação de curvas do ponto de nevoa são descritos nas referências (15) e (19). A dependência das curvas do ponto de nevoa com a massa molar média e com a ramificação das cadeias foi investigada por Koningsveld e Staverman (15) e Kleintjens e outros (20).

1.3. MÉTODOS DE FRACIONAMENTO:

As técnicas para o fracionamento de polímeros dividem-se em métodos preparativos e métodos analíticos. No fracionamento preparativo, frações discretas são obtidas para estudo de uso posterior. O fracionamento analítico permite a avaliação da distribuição de massas molares ou de composição química no polímero sem necessariamente separá-lo em frações discretas. Várias técnicas são utilizadas no fracionamento analítico, por exemplo: cromatografia de permeação em gel (21)(3), ultracentrifugação em gradientes de densidade (22) e titulação turbidimétrica (16).

No fracionamento preparativo, por diferenças de solubilidade, os métodos mais comumente usados são: precipitação fracionada (23), dissolução fracionada (24)(25) e fracionamento cromato-

gráfico(2). Além destes, Cantow (2), Johnson e outros (16) descrevem outros métodos, quer seja para fracionamento em escala preparativa ou analítica, tais como: sedimentação, difusão térmica, difusão isotérmica e fracionamento por parcelas.

Nesta secção é apresentada uma breve descrição de alguns métodos de fracionamento, por diferenças de solubilidade e diferenças de densidade, aplicados a misturas de polímeros de natureza química diferente ou copolímeros.

1.3.1. Precipitação e Dissolução Fracionada

Precipitação fracionada e dissolução fracionada são métodos de fracionamento em batelada. A separação é obtida por partição das moléculas do polímero em duas fases imiscíveis. Na precipitação fracionada, a separação é feita por gradual decréscimo no poder solvente do sistema até o aparecimento da turvação na solução. A precipitação pode ser conduzida por: 1) adição de não solvente, 2) eliminação do solvente por evaporação, 3) abaixamento (ou elevação) da temperatura. As frações são removidas da fase precipitada rica em polímero. As moléculas de mais alta massa molar (menos solúveis) são isoladas primeiro. O precipitado é separado por decantação, filtrado e seco a peso constante sob vácuo. A solução diluída remanescente é removida, o polímero é precipitado e novamente isolado. Repetindo-se o procedimento, as frações subsequentes podem ser obtidas.

Os dois métodos mais utilizados na dissolução fracionada (25) são: 1) eluição em coluna e 2) extração coacervada. No fracionamento por eluição em coluna, o polímero é primeiro precipita-

do, a partir de uma solução, e então depositado sobre uma coluna de partículas inertes (de vidro por exemplo) finamente divididas. Uma série de misturas de solvente e não solvente de poder solvente crescente é introduzida. O sistema é mantido à temperatura constante. As frações mais solúveis dissolvem na mistura de menor poder solvente e são eluídas primeiro. O aparelho pode ser dimensionado de modo que os volumes de entrada e saída sejam regulados adequadamente afim de produzir um gradiente contínuo de composição de solvente-não solvente. Quando o polímero é eluído numa coluna contendo um gradiente de temperatura, superposto ou não ao gradiente de solvente, o processo é denominado de fracionamento cromatográfico.

O fracionamento por extração coacervada é essencialmente o inverso da precipitação fracionada convencional. O coacervado é a fase rica em polímero, presente quando ocorre a separação de fase. Neste fracionamento, um não solvente é adicionado à solução até que quase todo o polímero esteja coacervado. A solução polimérica diluída, contendo as frações mais solúveis é removida e o polímero é isolado. O coacervado é então extraído com uma mistura tendo poder solvente ligeiramente mais alto. O procedimento é repetido até que o fracionamento seja completado. O fracionamento de estireno-co-acrilonitrila por Lovric (26) ilustra os métodos da eluição em coluna e extração coacervada.

Os métodos de fracionamento por precipitação ou dissolução não exigem equipamentos sofisticados, porém a necessidade de utilização de várias etapas sucessivas exige tempos longos de trabalho. A extração coacervada é contudo um método mais eficiente que a precipitação fracionada no caso do fracionamento de acordo com a massa molar (27).

Frequentemente, misturas de polímeros são analisada

simplesmente por extração intensiva usando um bom solvente para um dos componentes da mistura e precipitante para o outro. A utilidade deste método é muito limitada. Por exemplo, se uma mistura íntima de poliestireno com poli(acetato de vinila), obtida por precipitação em solução, é extraída por 24 horas com metanol, o produto remanescente ainda conterá 3% de poli(acetato de vinila) embora este seja solúvel em metanol. Neste caso, uma porção do poli(acetato de vinila) é envolvida fortemente pelas moléculas de poliestireno de modo que a sua difusão através deste ocorre muito lentamente (28) e a extração não é completa. A eficiência do fracionamento dessa mistura em benzeno por precipitação com metanol também não é boa. Neste caso, ocorre a coprecipitação do poli(acetato de vinila) embora este, isoladamente, seja facilmente solúvel na mistura benzeno-metanol (28) .

Um método mais recente de fracionamento de misturas e copolímeros é descrito por Kuhn (29) . Neste método, dois polímeros quimicamente diferentes são dissolvidos numa solução binária de solventes, formando uma solução homogênea. Com o abaixamento da temperatura da solução os solventes separam e cada polímero se distribui em cada uma das fases contendo preferencialmente um dos solventes. Os resultados obtidos por Kuhn indicam que a eficiência deste método é boa.

1.3.2. Centrifugação em Gradientes de Densidade.

Centrifugação em gradientes de densidade tem sido utilizada como uma técnica para a determinação de massa molar de partículas biológicas (30)(31) e para o fracionamento de partículas

(32)(33). É um método altamente sensível para a detecção de diferenças de densidade em polímeros provenientes de diferenças de massa molar (34) e diferenças no grau de ramificação das cadeias ou diferenças de taticidade (35); também é usada no estudo da distribuição de composição em copolímeros (5)(6)(36) .

Na separação por densidades, o soluto polimérico é depositado sobre uma coluna líquida contendo um gradiente de densidade. Ele então, sedimenta até uma posição de equilíbrio onde a sua densidade se iguale à densidade do meio (posição isopícnica). Se as densidades efetivas das espécies poliméricas são suficientemente distintas, uma distribuição com mais de um máximo será observada. Se entretanto, as densidades efetivas têm a forma de uma distribuição contínua em vez de discreta, uma distribuição unimodal pode ser observada. Esta terá a forma Gaussiana se o polímero tiver uma distribuição de densidades efetivas Gaussiana (37).

Os métodos clássicos para a formação de gradientes de densidade são a mistura mecânica de dois líquidos ou soluções de concentrações diferentes e a centrifugação ou ultracentrifugação (38) . Recentemente foi mostrado que a sedimentação osmoticamente acoplada (osmocentrifugação e ultrafiltração centrífuga) é um método útil para a formação de gradientes de densidade utilizando-se centrífugas de velocidade baixa (31)(39) .

1.4. TERMODINÂMICA DE SOLUÇÕES DE POLÍMEROS EM ESCOAMENTO:

1.4.1. Introdução:

A energia livre de soluções de polímeros depende das variáveis de estado intensivas usuais: temperatura, pressão, composição, como também, da conformação das macromoléculas (40), e portanto, do estado de deformação imposto ao sistema. A figura 1.4a ilustra a deformação elástica de um corpo sobre o qual é exercida uma tensão de cisalhamento ou tensão tangencial, σ_{sh} , igual à força F por unidade de área A . A deformação de cisalhamento, γ , resultante é igual a $\Delta x/y$. Se a força externa, F , é removida, o corpo elástico ideal recupera instantaneamente (negligenciando a inércia) sua forma e/ou volume inicial.

A deformação de um fluido por cisalhamento simples provoca a extensão e rotação em um volume elementar deste fluido. Quando uma tensão de cisalhamento é imposta a um fluido polimérico as moléculas são orientadas e estiradas como mostra a figura 1.4b. Um polímero resiste ao cisalhamento em virtude das interações intermoleculares e devido às variações na conformação de suas macromoléculas. Sob aplicação de uma força de cisalhamento F , a distância, r , entre as pontas da cadeia em forma de novelo (distância end-to-end) é perturbada e a simetria esférica é perdida. Isto leva a um mais alto grau de ordenamento dos segmentos da cadeia.

As modificações na distribuição da orientação e na distância entre as pontas da cadeia do novelo macromolecular podem produzir variações drásticas no comportamento do material, por exemplo:

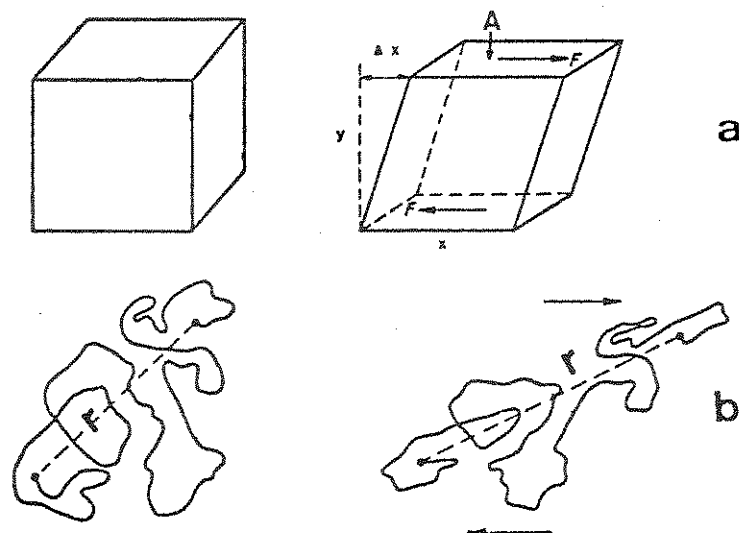


FIGURA 1.4: Deformação (elástica) resultante de cisalhamento, (a) volume elementar de um fluido, (b) macromolécula em forma de novelo ao acaso (random coil). A deformação γ é igual a $\Delta x/y$. r é a distância entre as pontas da cadeia.

a) podem levar à precipitação de agregados de polímeros, como foi encontrado por Matsuo e colaboradores (41).

b) podem levar à formação de fibras, tanto em polímeros fundidos (42-44) como em polímeros em solução (45-47).

c) podem induzir a cristalização de um material amorfo (48)(49) ou uma transição de fase reversível, como foi observado no poli (butileno tereftalato) por Al-Jishi e Taylor (50).

d) podem levar à formação de uma segunda fase fluida (40)(51).

Alguns pesquisadores (52-55) observaram que ocorre pronunciado fracionamento com relação a massa molar durante a formação de cristais fibrilares, a partir de solução, induzida pela agitação. O fracionamento de acordo com a massa molar por cristalização é pouco observado em meios estáticos (12a).

Rijke e Mandelkern (56) encontraram que a temperatura de cristalização do polietileno linear é mais baixa numa solução pa-

rada do que numa solução sob agitação. O cisalhamento da solução modifica não só a velocidade de cristalização do polietileno, conforme mostra Pennings e Pijpers (57) como também pode modificar o diagrama de fase do sistema solvente-polímero cristalizável segundo Vrahopoulou-Gilbert e McHugh (51).

Como consequência também da deformação imposta ao sistema, Rangel-Nafaile e colaboradores (40) observaram que a temperatura de precipitação (ponto de nevoa) de uma solução de poliestireno em ftalato de dioctila pode ser aumentada de 3 a 28°C. Em um sistema tal como poliácridamida em água, a fase precipitada obtida foi um sólido de morfologia nova e resistente à redissolução.

O efeito oposto, isto é, o aumento da miscibilidade, tem sido observado em sistemas polímero-polímero. Katsaros e outros (58) encontraram que o fluxo extensional induz a miscibilidade em blends de poliestireno e poli(éter metil vinílico). A diferença de comportamento entre o sistema poliestireno-ftalato de dioctila e poliestireno-poli(éter metil vinílico) é explicada por estes pesquisadores, tendo-se em vista que as contribuições entrópicas e entálpicas para a energia livre de mistura são diferentes nos dois casos. No primeiro caso, prevalece o fator entrópico (decréscimo na entropia de mistura) enquanto que na blenda prevalece o fator entálpico (devido às alterações nas interações específicas, favorecendo a miscibilidade).

A formação de estruturas, durante o fluxo de soluções de polímeros amorfos, tem sido registrado na literatura em circunstâncias diversas geralmente associadas aos estudos de caracterização reológica. Diversos tipos de geometria de fluxo (cone e placa (40), cilindros concêntricos (59), fluxo em tubo (47) e fluxo extensional (45)(60)) foram utilizados. Uma revisão mais completa da literatura é dada por Rangel-Nafaile e colaboradores (40). Somente

alguns autores, entretanto fizeram uma análise deste fenômeno com base em argumentos termodinâmicos. Rangel-Nafaile e colaboradores (40), Ver Strate e Philippoff (61), Wolf (62) sugerem que a energia elástica armazenada durante o fluxo modifica a energia livre da solução com relação à da solução em repouso e portanto, modifica a região de homogeneidade da solução, no diagrama de fase. Vrahopoulou-Gilbert e McHugh (51) discutem os efeitos do fluxo sobre a separação de fase com base neste formalismo e com base no formalismo da flexibilidade reduzida de uma cadeia estirada.

1.4.2 Formalismo da Energia Livre Armazenada.

A base termodinâmica para o estudo da separação de fase em soluções sob fluxo foi introduzida por Ver Strate e Philippoff (61). Eles observaram que quando uma solução de poliestireno em ftalato de di(2-etilhexila) 4,3% em volume flui de um reservatório a outro através de um capilar, e desta forma através de uma região de mais alta taxa de cisalhamento, a solução torna-se turva dentro do capilar. Ao deixar o capilar, a solução torna-se novamente límpida. Este comportamento é exibido somente acima de uma certa taxa ou tensão de cisalhamento e depende do polímero, solvente, temperatura e concentração. Por exemplo: o fenômeno foi observado em duas soluções de poliestireno de lotes diferentes (lotes 14a e 14b) em decalina mas não numa solução de poliestireno (lote 14b) em tolueno. Ver Strate e Philippoff (61) também observaram o mesmo fenômeno em um aparelho de cilindros concêntricos. Suas conclusões mostram que a geometria do fluxo não interfere nos resultados.

Estes pesquisadores propuseram que a aplicação de uma tensão de cisalhamento, a uma solução de polímero, provoca a sepa-

ração de fase porque a energia livre do polímero dissolvido relativa à energia livre do polímero no estado precipitado é aumentada pelo fluxo. Sob o fluxo, as forças de atrito provocam o estiramento das cadeias e levam as macromoléculas para um estado de mais baixa entropia conformacional. Alguma contribuição energética, entretanto, é esperada tendo em vista as diferenças na energia dos isômeros rotacionais das cadeias e as variações nos contactos polímero-solvente.

A energia livre molar de uma solução sob fluxo, $\Delta G_m'$, é então considerada igual à soma da energia livre molar de mistura do sistema em repouso, ΔG_m , e a energia livre molar armazenada durante o fluxo, $\overline{G^e}$, ou seja:

$$\Delta G_m' = \Delta G_m + \overline{G^e} \quad (1.13)$$

Segundo Wolf (62), o fluxo estacionário de soluções de polímeros deve ser tratado como um processo próximo ao equilíbrio de modo que as condições de equilíbrio termodinâmico possam ser aplicadas a este caso.

No escoamento estacionário de um fluido Newtoniano ideal (63), a tensão de cisalhamento σ_{sh} é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento ou deformação $\dot{\gamma}$ (64-66), equação 1.14,

$$\sigma_{sh} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.14)$$

onde, η é o coeficiente de viscosidade.

Segundo Logde (7), sob tensões e taxas de cisalhamento baixas, a seguinte relação é verdadeira:

$$\sigma_w = 2 J_e \sigma_{sh}^2 \quad (1.15)$$

onde, J_e é a compliância de cisalhamento no estado estacionário σ_w é a diferença entre as tensões normais ($P_{11} - P_{22}$), as quais são reações à variação forçada da conformação da macromolécula, imposta pelo cisalhamento. Os dígitos 11 (e 22) referem-se, respectivamente,

tivamente, à face 1 (ou 2) de um cubo elementar sobre a qual a tensão está agindo e à direção da tensão segundo o eixo cartesiano 1 (ou 2).

A energia livre armazenada devido ao processo de deformação, G^s , (por cm^3 de solução diluída fluindo) pode ser avaliada a partir das tensões normais (61)(40)(67)(68) como se segue:

$$G^s = \sigma_w / 2 \quad (1.16)$$

Substituindo as equações (1.14) e (1.15) na equação (1.16) encontramos:

$$G^s = J_e \eta^s \dot{\gamma}^2 \quad (1.17)$$

A correspondente expressão para a energia livre molar armazenada (62) é:

$$\overline{G^s} = \overline{V}_1 [1 + (x-1)X_2] J_e \eta^s \dot{\gamma}^2 \quad (1.18)$$

$\overline{V}_1$ e $x\overline{V}_1$: volumes molares do solvente e do polímero, respectivamente

X_2 : fração molar do polímero

x : grau de polimerização.

Substituindo a equação de Flory-Huggins (equação 1.4) e a equação (1.18) na equação (1.13) encontramos a seguinte expressão para a energia livre molar de soluções sob fluxo:

$$\Delta G_m' = R T (X_1 \ln \phi_1 + X_2 \ln \phi_2 + X_1 X_2 \phi_2) + \overline{V}_1 [1 + (x-1)X_2] J_e \eta^s \dot{\gamma}^2 \quad (1.19)$$

Para a descrição do estado de um sistema sob fluxo uma nova variável, a tensão de cisalhamento, deve ser especificada.

A energia livre armazenada é normalmente um milésimo da energia de Gibbs de mistura em repouso (62).

1.4.3. Separação de Fase sob cisalhamento :

A separação de fase em soluções de poliestireno (PS, massa molar média = 2×10^4) em ftalato de dioctila (DOP) foi analisada com base no formalismo da energia livre armazenada por Rangel Nafaile e colaboradores (40). Eles encontraram que as curvas de solubilidade (curvas do ponto de névoa) experimentais, Figura 1.5, concordam bem com as curvas teóricas obtidas a partir das equações (1.13) e (1.16) . Seus resultados mostram que a temperatura em que se observa o início da turvação na solução é mais alta nas soluções cisalhadas do que nas soluções em repouso. Esta temperatura aumenta com o aumento da tensão de cisalhamento na solução. Este mesmo comportamento foi anteriormente observado em uma solução de PS em DOP 3,1% (m/m) por Ver Strate e Philippoff (61).

Wolf e Kramer (69) mediram a turbidez de duas soluções de PS em DOP (1% e 2% em peso) em função da temperatura nas seguintes taxas de cisalhamento: 0 ; 67,0 ; 134,2 e 379,5 s^{-1} . Eles observaram que a turvação inicial ocorre a temperaturas mais altas nas soluções que são cisalhadas .Este fenômeno foi denominado de "shear-darkening" e é resultante da solvatação preferencial do polímero por um dos grupos componentes do solvente. Ou seja, o sistema PS/DOP é tratado como um sistema ternário, no qual o grupo fenila do DOP comporta-se como um bom solvente (S) e o grupo octila como um mau solvente (N).Em temperaturas superiores e distantes do ponto de névoa do sistema em repouso, o fluxo provoca a substituição dos contactos favoráveis polímero-S por contactos desfavoráveis polímero-N causando a turvação na solução. A separação de fase nestes sistemas segundo Wolf e Kramer (69) ocorre a temperaturas inferiores àquela da solução em repouso.

Wolf (62) discute a separação de fase no sistema PS - trans decalina com base no formalismo da energia livre armazenada.

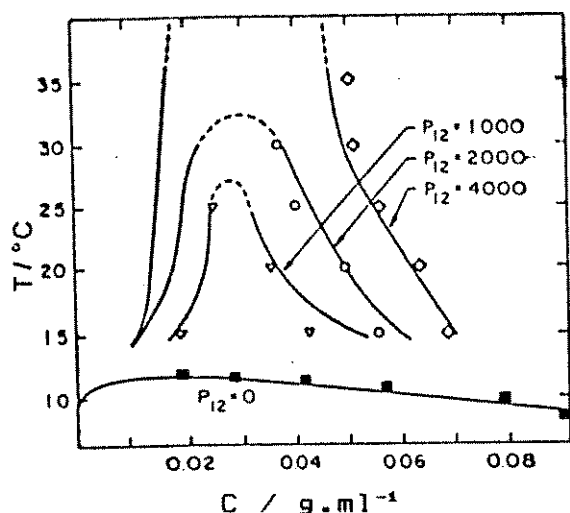


FIG 1.5

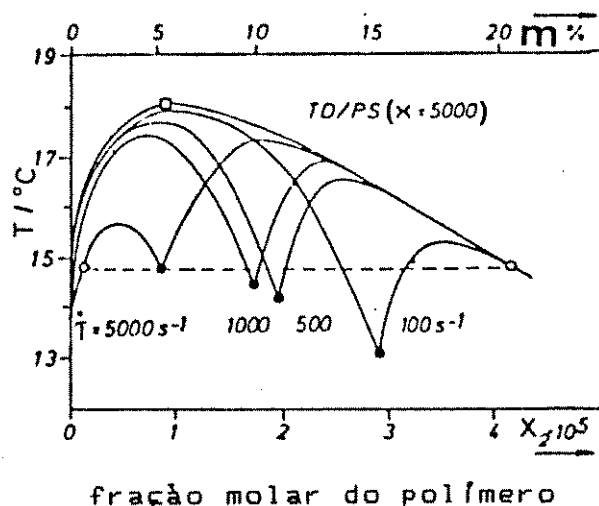


FIG 1.6

FIGURA 1.5: Solubilidade do PS em ftalato de dioctila: comparação entre a teoria e o experimento. P_{12} = Tensão de cisalhamento em dyn.cm^{-2} . Rangel-Nafaile (1984) (40)

FIGURA 1.6. Diagrama de fase do PS em transdecalina. $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento em s^{-1} . Os círculos sólidos representam os pontos eutéticos (ver texto). A linha tracejada mostra a coexistência de três fases a $\dot{\gamma} = 5.000 \text{ s}^{-1}$. WOLF (1984) (62)

O modelo de Wolf prediz que a temperatura de solubilidade deste sistema é decrescida pelo fluxo. Isso contradiz as observações e cálculos feitos por Ver Strate e Philippoff (61), para o sistema poliestireno/cis-trans decalina. Estes pesquisadores no entanto, descrevem fenômenos diferentes que podem ocorrer sob condições experimentais diferentes, por exemplo: diferença entre os solventes. O trabalho de Wolf é particularmente interessante pois prevê a coexistência de três fases líquidas no sistema sob fluxo, como mostra a figura 1.6. Sob cisalhamento a região de homogeneidade é aumentada de tal forma que o diagrama de fase exibe dois máximos em vez de um. Os círculos pretos são denominados de pontos eutéticos em analogia com o termo eutético. Na temperatura eutética coexistem três fases.

O efeito da massa molar do polímero sobre as curvas binodais, (de um sistema sob fluxo) foi estudada por Vrahopoulou-Gilbert e Mc Hugh (51) com base no formalismo da flexibilidade reduzida. Neste caso, o efeito do estiramento das cadeias devido ao

fluxo é considerado equivalente à introdução de um certo grau de rigidez nos novelos do polímero. As propriedades termodinâmicas deste sistema são consideradas então iguais às de um sistema de cadeias "semiflexíveis". Com base neste modelo eles encontraram que: a) na separação de fase forma-se uma fase líquida diluída, completamente desordenada, de moléculas semiflexíveis e uma fase líquida mais concentrada. Nesta, a ordem é ainda aleatória e a flexibilidade das cadeias (devido à tensão aplicada) é menor do que na fase anterior mas não necessariamente igual a zero. b) quanto mais alta a massa molar do polímero mais alta é a temperatura de precipitação. Esta última característica é análoga ao que é observado nos sistemas poliméricos em repouso.

O fenômeno do fracionamento durante a cristalização induzida pelo fluxo pode ser razoavelmente explicado com base neste formalismo. Tem sido observado na literatura (45) (47) que antes da cristalização fibrilar ocorrer é formada uma fase precursora líquida (gel-amorfo), induzida pelo fluxo. A formação desta fase antes da cristalização e o fracionamento de acordo com a massa molar são portanto previstos pelo formalismo da flexibilidade reduzida (51).

A partir do que tem sido citado na literatura a respeito da influência do fluxo de cisalhamento sobre a separação de fase de soluções poliméricas, pode-se concluir que:

i) existem controvérsias com relação à interpretação dos resultados, ou seja, o fenômeno que ocorre é apenas uma compartimentalização tal como o "shear-darkening" descrito por Wolf e Kramer (69), ou é uma separação de fase clássica, como encontrado por Ver-Strate e Philippoff (61), Rangel-Nafaile e colaboradores (40)?

ii) cada sistema polímero-solvente apresenta caracterís-

licas próprias durante o fluxo que podem levar a um aumento ou decréscimo na solubilidade. O formalismo da energia livre armazenada tem sido utilizado para descrever os dois fenômenos, porém não prevê o fracionamento de acordo com a massa molar observado na cristalização fibrilar.

iii) a influência do cisalhamento na separação de fase em sistemas constituídos de misturas binárias de polímeros ou de copolímeros, blendas poliméricas, (58) (70) (71) ou misturas ternárias polímero-polímero-solvente tem sido menos estudada do que em sistemas polímero-solvente.

iv) questões diversas precisam ser respondidas ou as respostas precisam ser confirmadas, como por exemplo: qual a influência do cisalhamento na separação de fase em soluções de polímeros polidispersos com relação à isotaticidade, ramificação ou composição química? ; como se distribuem as frações diferentes destes polímeros nas fases coexistentes? ; a coexistência de três fases líquidas pode ser verificada em outros sistemas? ; como se comportam os sistemas em condições distantes do equilíbrio?

1.5. OBJETIVOS:

Descrever a precipitação de poliolefinas polidispersas e de suas misturas, a partir de soluções binárias e ternárias (em decalina ou xileno), em condições afastadas do equilíbrio e sob agitação contínua. Buscamos obter informações a respeito de:

i- distribuição das diferentes frações de PP e de PEAD nas fases coexistentes (capítulo 2).

ii- influência da agitação na precipitação de misturas de PP com PEAD (capítulo 3).

iii- distribuição de composição química em dispersões de PEBD e EPDM obtidas por precipitação (capítulo 4).

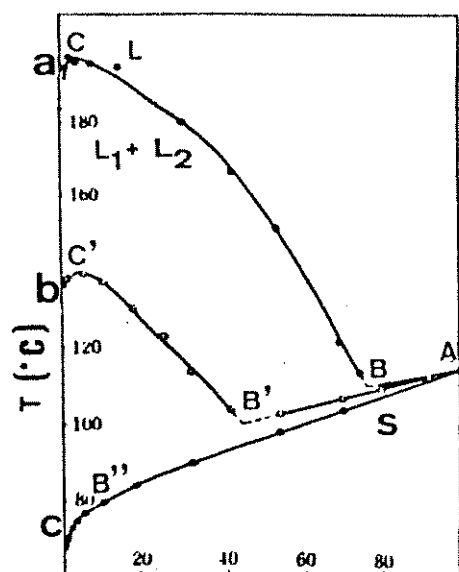
PRECIPITAÇÃO DE PP E PEAD A PARTIR DE SOLUÇÃO, SOB AGITAÇÃO

2.1. INTRODUÇÃO:

2.1.1 Separação de fase e fracionamento de PE e PP

Polímeros cristalizáveis como o PE e PP ao separarem de uma solução líquida podem formar uma fase sólida cristalina (ou semi-cristalina) ou então duas fases líquidas. O comportamento destes polímeros na separação de fase vai depender da qualidade do solvente que é utilizado. Nos solventes classificados como "bons", em geral o diagrama de fase tem a forma de uma curva "líquidus"; a temperatura de precipitação aumenta com a concentração, monotonicamente (figura 2.1 curva c). Em solventes de menor poder de solvência (solventes pobres), o diagrama de fase mostra duas regiões (figura 2.1 curvas a e b): as linhas BC e B'C' representam o limite superior da região na qual duas fases líquidas coexistem; as linhas AB e AB' são os limites entre as soluções líquidas e a fase sólida. Diagramas de fase do PP de frações de massa molar diferentes e em solventes diferentes foram determinados por Nakajima e outros (73-74), (figura 2.2). Em n-octano e decalina o PP separa como um sólido cristalino ou semi-cristalino. O mesmo comportamento foi observado em p-xileno e tetralina (73).

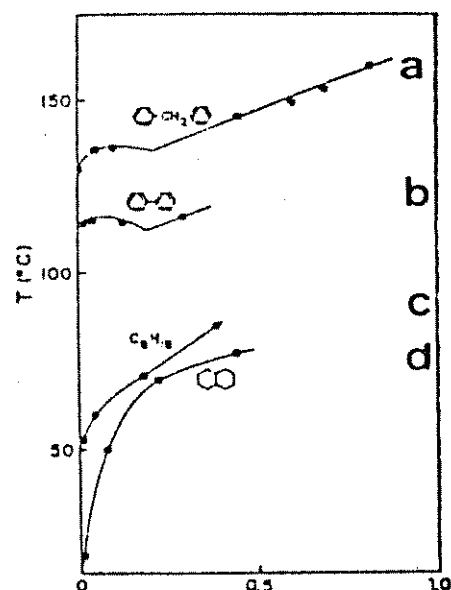
Quando as moléculas de um polímero são perfeitamente lineares, de estrutura regular e suficientemente longas, a entalpia molar de fusão é aproximadamente proporcional ao número de monômeros por molécula. A temperatura de fusão independe do tamanho das



(% m/m) polietileno

FIGURA 2.1

FIGURA 2.2



(% m/m) polipropileno

FIGURA (2.1): Diagrama de fase do PE em: a) nitrobenzeno, b) acetato de amila, c) xileno, Richards (72)

FIGURA (2.2): Diagrama de fase do i-PP (MM=28.000) em: a) difenilmetano, b) difenila, c) n-octano, d) decalina, Nakajima e Fujiwara (73).

espécies (quando a massa molar é maior do que 40.000) (12a). Para estes sistemas, a separação entre a solução e a fase sólida não é adequada para o fracionamento de acordo com a massa molar. As diferenças no tipo ou grau de ramificação, tipo ou grau de taticidade em polímeros, ou diferenças no tamanho dos blocos dos copolímeros em bloco, produzem diferenças na facilidade com que as moléculas se arrumam em uma estrutura cristalina e desta forma afetam a distribuição das moléculas entre a solução e a fase sólida. Além disso, as irregularidades na estrutura do polímero diminuem a sua entalpia de fusão e abaixam o ponto de fusão afetando também a distribuição de equilíbrio. Desta forma, o efeito estrutural, que normalmente é pouco importante na separação líquido-líquido ou líquido-gel, é muito importante nas separações líquido-cristal (12a). Portanto, cristalização pode ser usada, em princípio, para o fracionamento de acordo com a estrutura.

O fracionamento durante a separação de fase líquido-líquido em soluções de polietileno em éter difenílico e em ciclohe-

xano foi investigado por Koningsveld e Staverman (27). Eles encontraram que uma distribuição de massa molar estreita pode ser obtida, por separação em uma única etapa, quando a fração a ser isolada é a fase mais diluída. Entretanto, sob outras condições, pode-se mesmo obter frações de distribuição de massa molar mais larga que a da amostra original. Kakugo e colaboradores (75) fracionaram polipropileno de acordo com a taticidade, usando xileno (bom-solvente) num intervalo de temperatura de 20°C a 110°C por eluição numa coluna. A separação do polipropileno, com base no ponto de fusão (estereoregularidade) e do polietileno, com base na ramificação da cadeia, foi realizada por Slonaker e colaboradores (76). As frações são obtidas utilizando-se tetralina para extrair o polímero sólido, abaixo de seu ponto de fusão, através do aumento gradual da temperatura de uma coluna de eluição, de 40°C a 150°C.

Um procedimento diferente para o fracionamento de acordo com a massa molar, por cristalização, foi apresentado por Pennings (55). O fracionamento de polietileno e de polipropileno foi realizado estabelecendo-se o equilíbrio entre uma solução de cada polímero e o polímero sólido. Por exemplo: uma solução diluída de polietileno em xileno foi continuamente agitada, a 100°C e velocidade de 150 rpm, por três dias. Isto induziu a cristalização das espécies de massa molar mais alta, na forma de fibras finas, as quais envolvem o agitador. Sob as mesmas condições, porém sem agitação, nenhum cristal foi formado. Esta fração foi retirada do agitador, as frações de massa molar mais baixa foram obtidas do mesmo modo nas temperaturas de 97°C, 95°C, 94°C e 93°C.

O fracionamento de polietileno por cristalização isotérmica, assim como, a estrutura e propriedades dos cristais formados a partir de soluções agitadas (velocidades variando entre 200 a 2.800 rpm) foram posteriormente estudadas por Salovey e Hellman

(77), Rijke e Mandelkern (56), Keller e Willmouth (54). Nestes trabalhos, os autores também observaram a formação de cristais fibrilares, depositados sobre o agitador. A tabela 2.I sintetiza alguns dados da literatura sobre a separação de fase induzida por cisalhamento em soluções de PE e PP e nos polímeros fundidos.

TABELA 2.I:Dados da literatura sobre separação de fase induzida por cisalhamento

Sistema Polímero - Solvente	Taxa de Cisalhamento, velocidade de agitação, etc	Sistema Usado Para Produzir O Fenômeno	Observações realizadas	Referência
1. polietileno-xileno	150 rpm.	cilindros concêntricos, agitadores	precipitado irreversivelmente	Pennings e Kiel (na referência 40)
2. PEAD-xileno PEAD-eterdifênílico	mais de 2000 s^{-1}	fluxo extensional	cristalização	Frank e outros (na referência 40)
3. PEAMM-xileno	1600 e 7360 cm de solução/min	fluxo em capilar	cristalização (crescimento de fibras)	Rietveld e Mc Hugh (47)
4. PEAD fundido	50 s^{-1}	fluxo extensional	cristalização	Mackley e Keller (na referência 40)
5. PEAMM-fundido PEBMM-fundido	$2,7-1.383 \text{ s}^{-1}$	cilindros concêntricos	cristalização	Kobayashi e Nagasawa (59)
6. Polipropileno-isotático-percloroetileno	150 rpm.	agitadores	cristalização	Pennings (55)
7. Polipropileno isotático fundido		fluxo convergente	orientação e ponto de fusão aumentados	Sieglaiff e OLeary (na referência 40)

PEAD: polietileno de alta densidade, PEAMM: polietileno de massa molar alta, PEBMM: polietileno de massa molar baixa

O cisalhamento de polímeros ou de suas soluções pode ser encontrado em diversos processos tecnológicos. Alguns métodos de processamento de polímeros envolvem o fluxo de polímeros fundidos ou de soluções sob diferentes condições de taxas de cisalhamento,

como mostra a tabela 2.II. Estes processos, em geral, são conduzidos em condições fora do equilíbrio de modo que as espécies poliméricas se acham num estado termodinâmico de não equilíbrio. Polímeros de cadeias flexíveis sob acentuado estiramento produzem fibras altamente orientadas, mas tal estado é termodinamicamente instável; ao serem usados em condições de temperaturas elevadas ocorre desalinhamento das cadeias e perda acentuada das propriedades mecânicas(78). O estudo da separação de fase sob cisalhamento é portanto importante tanto na pesquisa básica como para os processos tecnológicos.

TABELA 2.II: Métodos de Processamento de Polímeros e suas taxas de cisalhamento típicas(65)

	$\dot{\gamma}/s^{-1}$
Moldagem por Compressão	1 a 10
Calandragem	10 a 10^2
Extrusão	10^2 a 10^3
Moldagem por injeção	10^3 a 10^4

2.1.2.Objetivos:

O trabalho descrito neste capítulo teve como objetivo obter uma descrição da precipitação, sob agitação, de PP e de PEAD, dissolvidos em decalina, a partir da análise e caracterização dos precipitados obtidos por espectrofotometria no IV, difração de raios X, DSC e microscopia óptica.

2.2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1. Materiais e Equipamentos:

Materiais:

i. PP, em forma de filme, (Polipropileno do Brasil, Código nº 9180). O seu espectro no IV está na figura 2.3. Um espectro da literatura (79) está na figura 2.4.

ii. PEAD, em forma de filme, fornecido por L. Derobio, então da Poliolefinas. O seu espectro no IV e um espectro da literatura (81) estão nas figuras 2.5 e 2.6.

iii. Cis-trans decahidronaftaleno (cis- trans decalina), Riedel-de-HaenAG, código 24.219.

iv. N-Propanol PA, Química Moderna, lote 9448.

v. Metanol PA-ACS, Art-Lab, código R0274-7.

vi. Oleo de silicone adquirido da Agro-Química Maringá, código I 45/350.

Equipamentos :

i: Espectrofotômetro, Perkin-Elmer-1430. A reprodutibilidade do aparelho e exatidão da ordenada são respectivamente, 0,05% T e 0,5% T.

ii: Microscópio óptico Nikon Apophot, com polarizador e máquina fotográfica M- 35 S (Instituto de Física-UNICAMP).

iii: Difratorômetro de raios X, Philips PW 1010, (Instituto Agrônomo de Campinas, operado nas seguintes condições: a) radiação de $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1,791\text{\AA}$, b) filtro de Fe monocromático, c) voltagem = 44KV, d) corrente = 26mA, e) velocidade de varredura = $2^\circ/\text{min}$, f) frequência = 1000 ou 400 c.p.s.

iv: Calorímetro diferencial de varredura, Perkin-Elmer, DSC-2 (Telebrás-Campinas). A taxa de aquecimento foi de $10^\circ/\text{min}$,

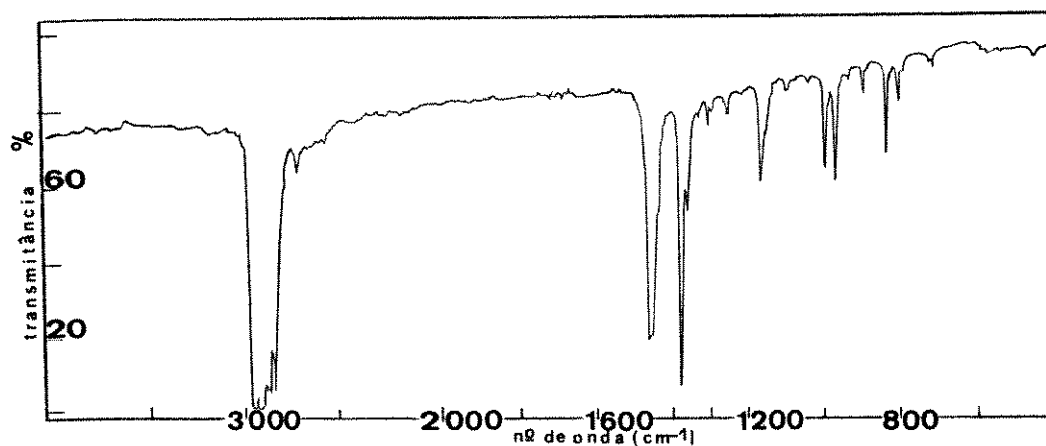


FIGURA 2.3: Espectro no IV do PP

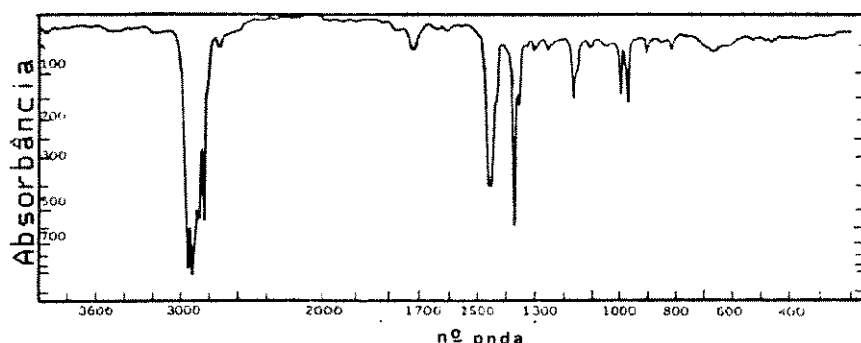


FIGURA 2.4: Espectro no IV do PP isotático (79)

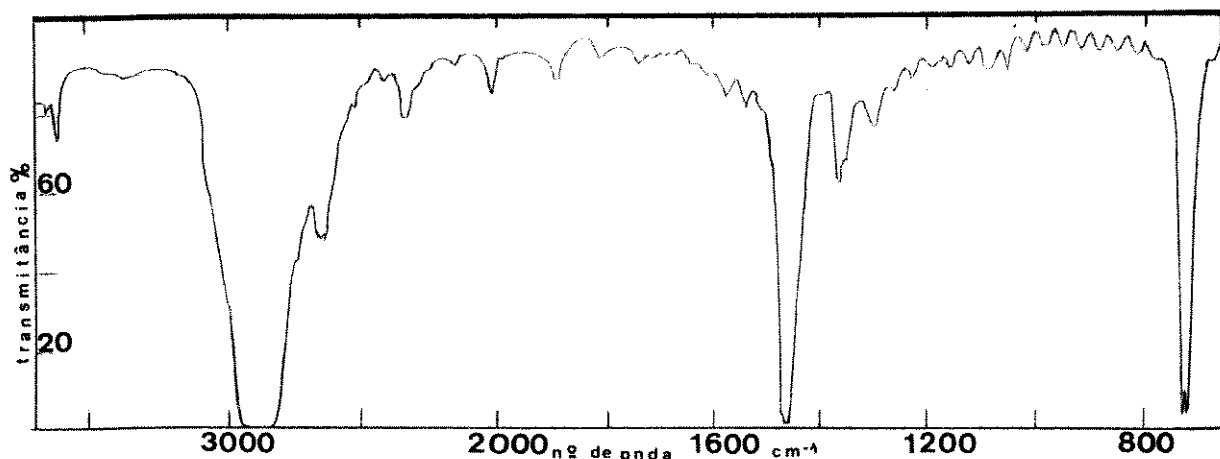


FIGURA 2.5: Espectro no IV do PEAD

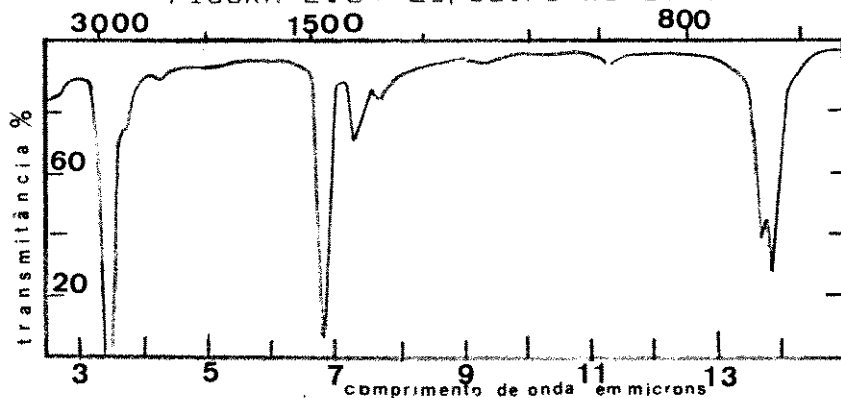


FIGURA 2.6: Espectro no IV do PE (alta pressão (81))

no intervalo de 323K a 473K. A sensibilidade utilizada foi de 10 mcal/seg ou 2 mcal/seg.

2.2.2. Precipitação dos polímeros

O aparelho usado na precipitação é mostrado esquematicamente na figura 2.7.

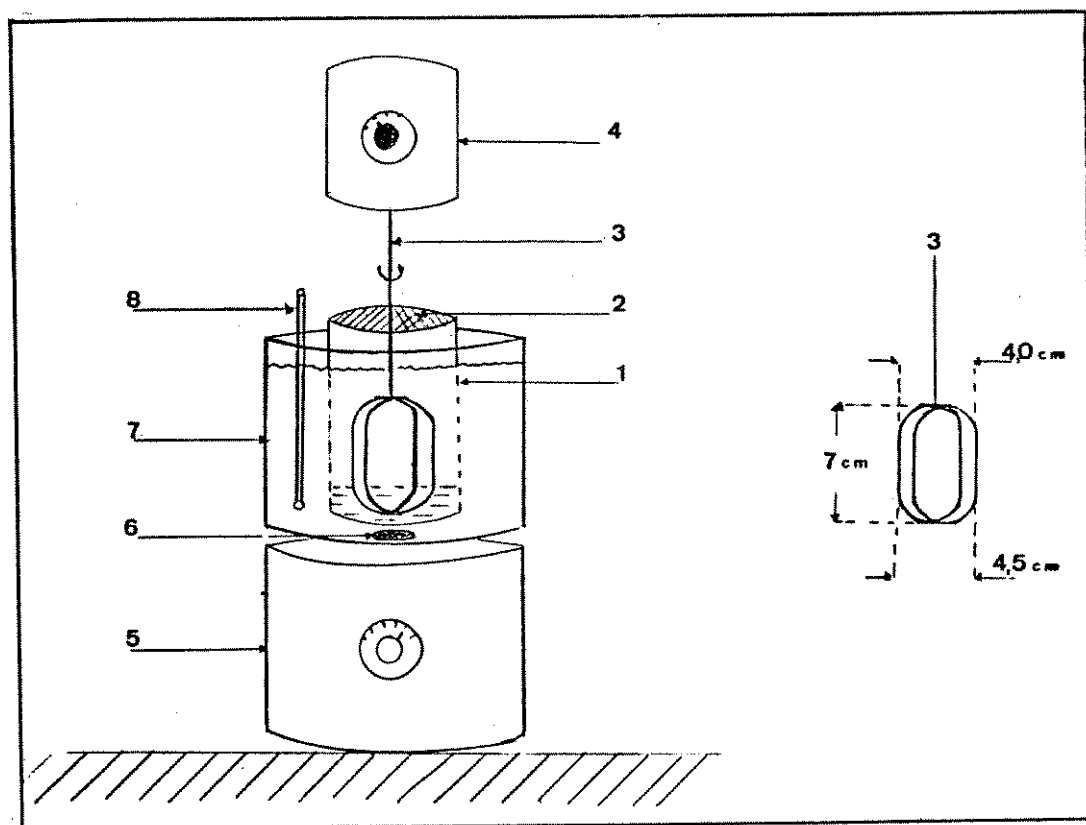


FIGURA 2.7. Aparelho usado na precipitação

- (1) recipiente de vidro de 8 cm de diâmetro interno e 13 cm de altura
- (2) cobertura de Teflon (200 μ m de espessura e 10 cm de diâmetro) e de filme de alumínio.
- (3) agitador de quatro hastes, de aço inox, velocidade de agitação de 1300 ± 20 rpm (medida com um estroboscópio)
- (4) motor do agitador, Fisatom, modelo 713-W 30
- (5) aquecedor do banho, Fisatom, modelo 703 A.
- (6) agitador do banho - barra magnética.
- (7) banho de óleo de silicone de 2,0 litros.
- (8) termômetro de mercúrio ($\pm 0,5^{\circ}\text{C}$).

O resfriamento do banho é feito através da troca espontânea de calor com o meio ambiente, nos primeiros 60 minutos do experimento, e em seguida pela adição de óleo à temperatura am-

biente. A figura 2.8. mostra o perfil de variação da temperatura do banho com tempo nos experimentos.

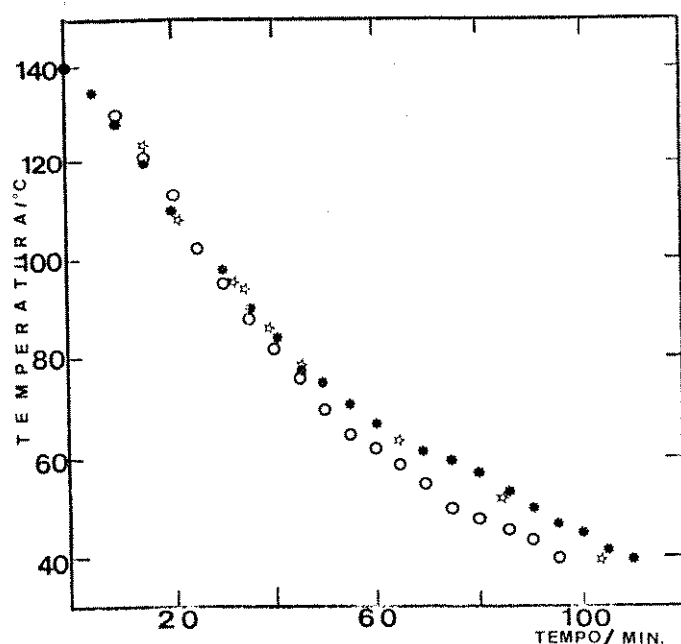


FIGURA 2.8: Perfil da variação da temperatura do banho com o tempo: experimentos 2.10 , 2.2* , 2.3☆ . Estes estão descritos na secção 2.2.3.

2.2.3. Descrição dos experimentos de precipitação e do procedimento adotado para a caracterização dos precipitados

O experimento consiste na dissolução do polímero em 100 ml de decalina e reprecipitação por resfriamento e adição de não-solvente. A solução (0,04% m/m de polímero) a 140°C é agitada e resfriada até a temperatura pré-determinada de 40°C. A esta temperatura, adiciona-se 100ml de n-propanol. A agitação é interrompida e o sistema é resfriado até a temperatura ambiente.

Na figura 2.9, descrevemos esquematicamente este procedimento, os estados intermediários e o estado final em termos da temperatura e morfologia do precipitado. Os experimentos 2.1 e 2.2 foram experimentos feitos em duplicata.

Os precipitados obtidos foram caracterizados por espectrofotometria no IV, microscopia óptica, difratometria e calorimetria diferencial de varredura; as operações realizadas estão indicadas nas figuras 2.10 e 2.11..

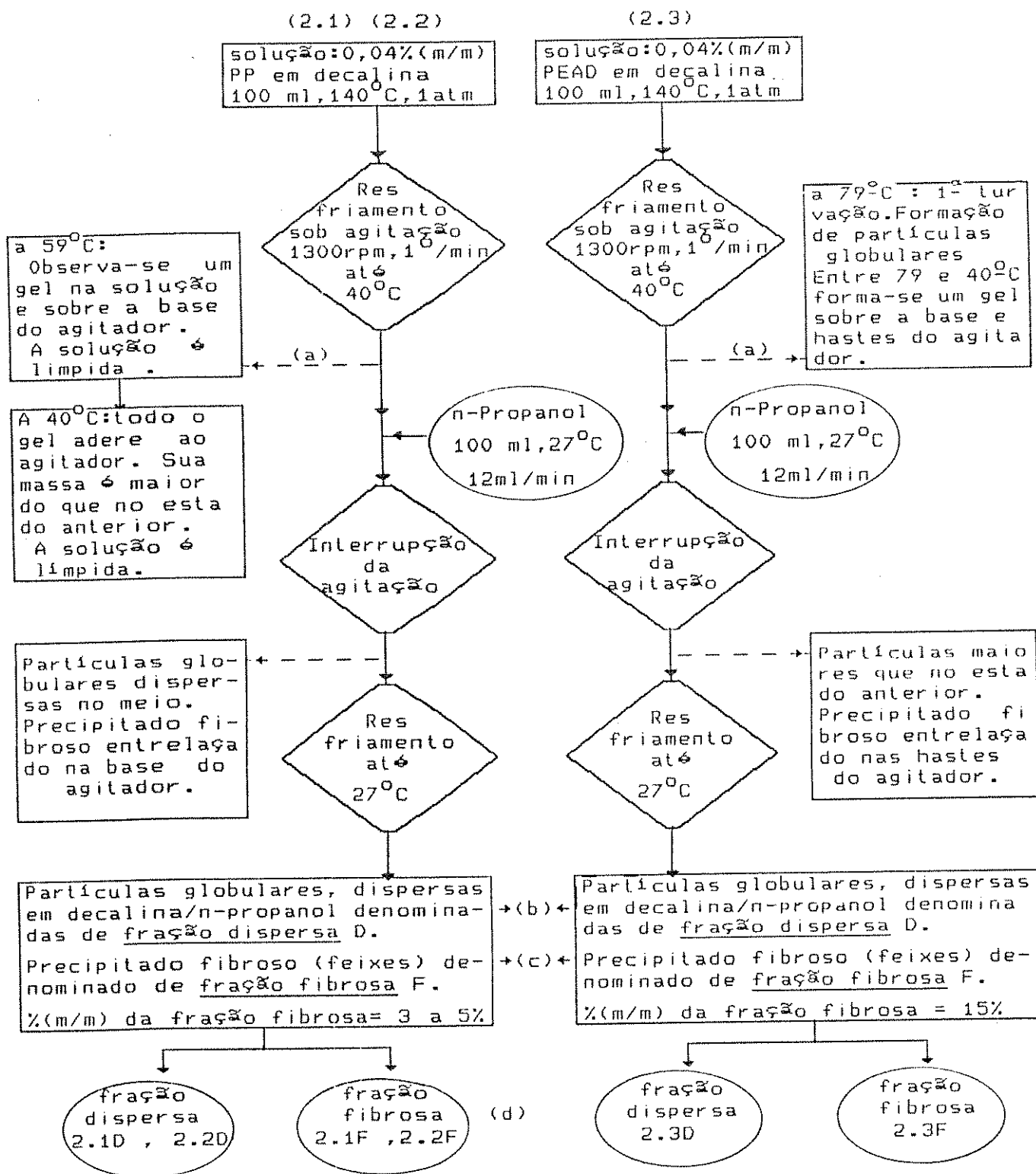


FIGURA 2.9 : Procedimento adotado e resultados obtidos na precipitação de: PP em decalina : experimentos (2.1) e (2.2)
PEAD em decalina : experimento (2.3)

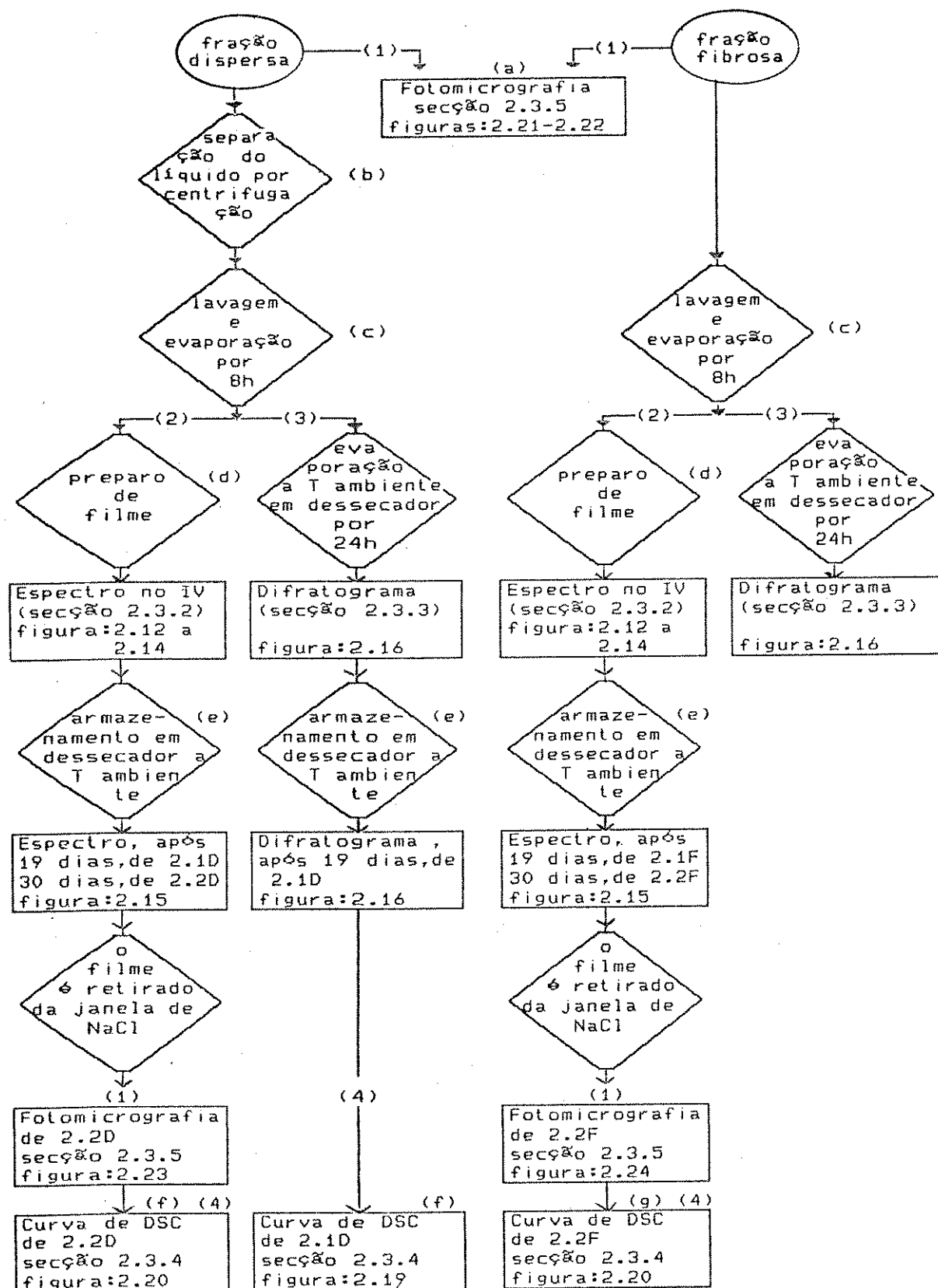


FIGURA 2.10 :Procedimento adotado para a caracterização dos precipitados de PP: (1)microscopia óptica (2)espectrofotometria no IV (3)difração de raios X (4)DSC.
continuação do diagrama de blocos da figura 2.9

○ produtos dos experimentos 2.1 e 2.2
◇ operações realizadas □ resultados obtidos

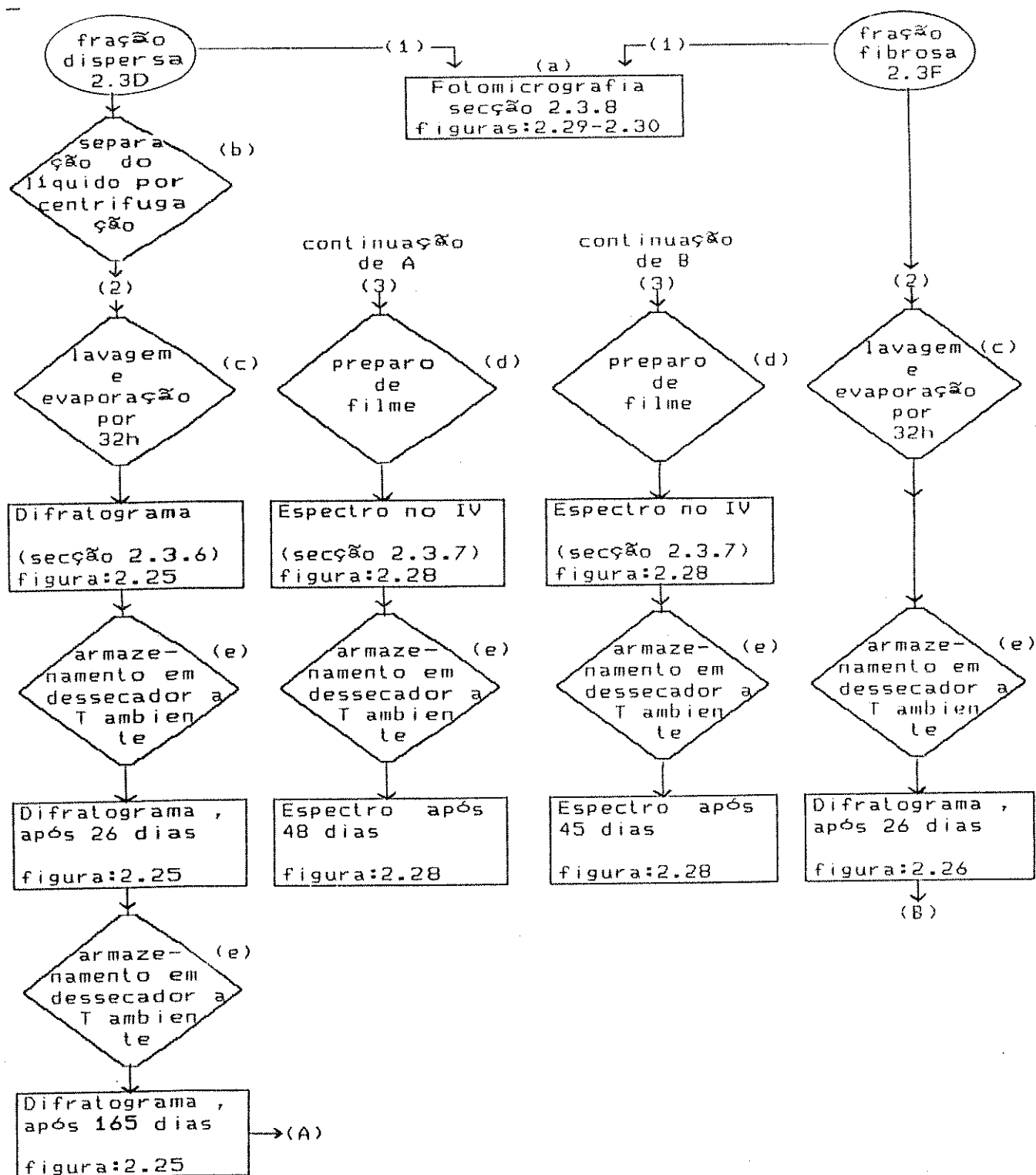


FIGURA 2.11 :Procedimento adotado para a caracterização dos precipitados de PEAD: (1)microscopia óptica (2)difração de raios X (3)espectrofotometria no IV
Continuação do diagrama de blocos da figura 2.9 .

○ produtos do experimento 2.3
◇ operações realizadas □ resultados obtidos

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

2.3.1. Comportamento do PP e PEAD na precipitação sob agitação.

No intervalo de resfriamento de 140°C a 40°C a solução de PP em decalina é transparente. Isto não significa necessariamente que a mistura de PP e decalina, neste intervalo de temperatura, seja homogênea. Uma mistura não homogênea, instável, pode não ser turva quando os seus componentes têm índices de refração iguais (83) ou quando as partículas formadas são tão pequenas que o espalhamento de luz não é quantitativamente observável (83). O índice de refração da cis-trans-decalina, a 20°C , varia entre 1,47 e 1,48 (84-85), enquanto que o do i-PP (84) é de 1,49. Desta forma a detecção da separação de fase é prejudicada pela pequena diferença de índice de refração. A solução do PEAD, por outro lado, torna-se turva a 79°C .

A fração fibrosa do PP e do PEAD se forma a partir de um precipitado gelatinoso depositado sobre o agitador. Depois da adição do n-propanol o precipitado tem o aspecto de fibra. A quantidade de fração fibrosa do PEAD (15% da massa total do polímero precipitado) é de 3 a 5 vezes maior do que a quantidade de fração fibrosa do PP.

Os estudos sobre a separação de fase, em soluções cisalhadas (40)(61)(51), relatam o cálculo ou a determinação da temperatura na qual ocorre a primeira turvação na solução. Tem-se observado, naturalmente, a separação da solução em duas fases líquidas. Quando o resfriamento da solução de PEAD em decalina é prolongado até temperaturas inferiores a este limiar de precipitação, sob cisalhamento contínuo separam-se três fases líquidas, conforme foi previsto por Wolf(62) usando o formalismo da energia livre armazenada (secção 1.4.3.).

2.3.2. Caracterização e Análise dos Precipitados de PP por Espectrofotometria no IV.

2.3.2.1. Região de estiramento C-H

O espectro no IV das frações do PP, no intervalo de 3200 a 2500 cm^{-1} é apresentado na figura 2.12. As frequências observadas e aquelas registradas na literatura estão na tabela 2.III.

TABELA 2.III:-Espectro no IV das frações do PP e do i-PP (86) no intervalo 3200 a 2500 cm^{-1}

Frações de PP (2.1D, 2.2D, 2.1F, 2.2F)	i-PP (86)		
Frequência (cm^{-1})	Frequência (cm^{-1})	Intensidade	Atribuições (87-88)
2961 (ombro)	2965	VVS	1a CH ₂
2955	2953	VVS	1a CH ₂
2920	2921	VVS	1a CH ₂
2880	2877	VS	
2870	2869	VS	1s CH ₂
2850 (ombro)			
2840	2840	VS	1s CH ₂

S: strong, V: very, T: vibração de estiramento
a: assimétrica, s: simétrica

Comparando as curvas (b) e (d) com as curvas (a) e (c) observamos que:

i: a banda de 2920 cm^{-1} é mais difusa e apresenta contornos mais largos, no máximo de absorção, na fração dispersa.

ii: a intensidade das bandas a 2955 e 2920 cm^{-1} relativa à intensidade das bandas a 2870 e 2840 cm^{-1} é menor na fração dispersa

Os espectros no IV das formas cristalinas α , β e T do PP são idênticos (81). Desta maneira, as diferenças observadas não estão relacionadas com o polimorfismo do PP. A interpretação destes resultados será dada na secção 2.3.5.

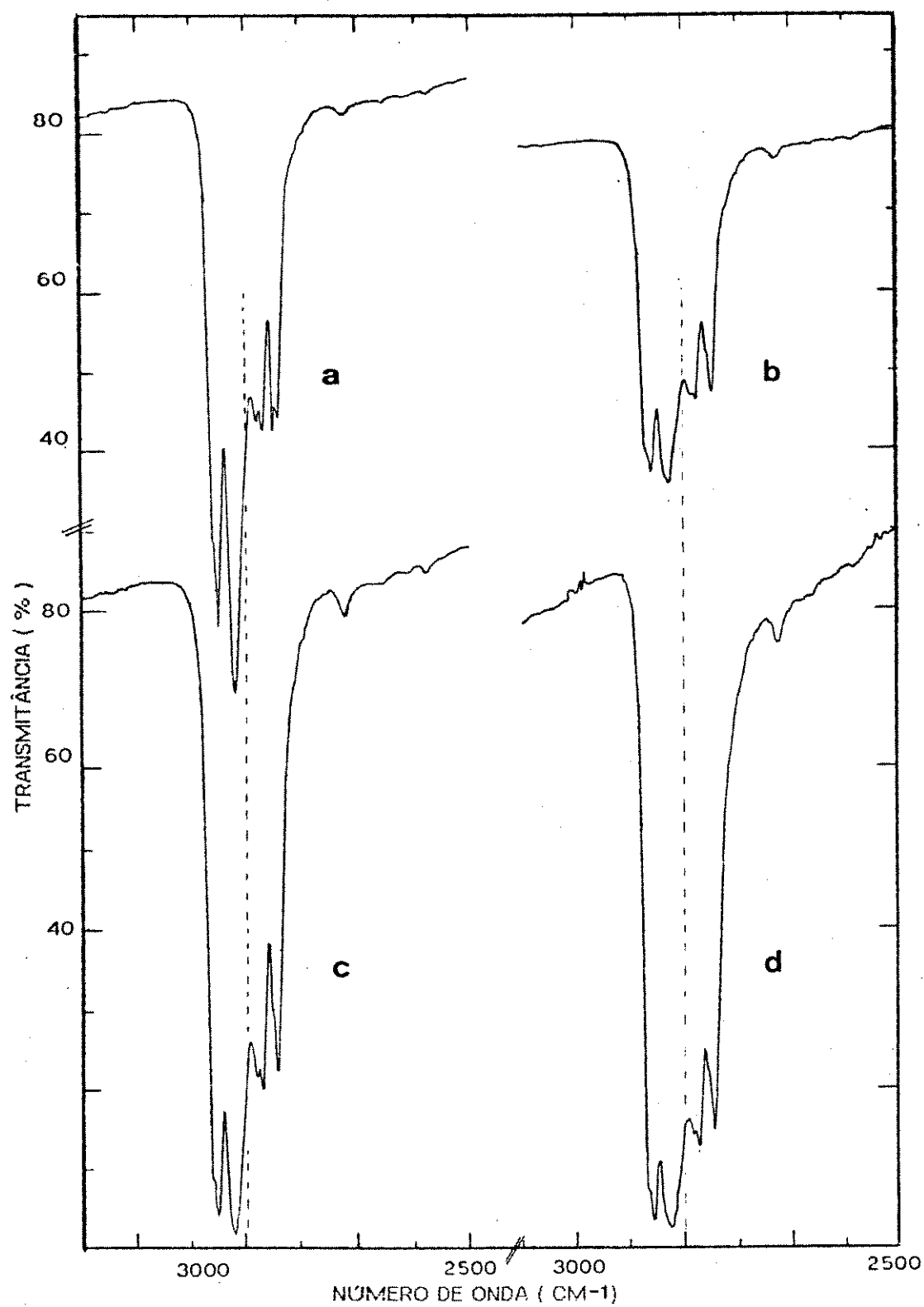


Figura 2.12. Espectro no IV, entre 3200 e 2500 cm^{-1} , das frações do PP (a) 2.1F (b) 2.1D (c) 2.2F (d) 2.2D

2.3.2.2. Região "bending" CH₂ e CH₃

Na figura 2.13 apresentamos os espectros no IV na região de 1600 a 1200 cm⁻¹. As absorbâncias (A) nos máximos, a razão de absorbâncias $A(1378 \text{ cm}^{-1}) / A(1465 \text{ cm}^{-1})$ e as larguras (W) à metade do máximo de absorção, a 1465 cm⁻¹, estão na tabela 2.IV.

TABELA 2.IV: Absorbância (A) nos máximos, $A(1378 \text{ cm}^{-1}) / A(1465 \text{ cm}^{-1})$, largura de banda (W) a 1465 cm⁻¹ das frações de PP.

Fração	A(1465 cm ⁻¹)	A(1378 (cm ⁻¹))	$\frac{A(1378 \text{ (cm}^{-1}\text{)})}{A(1465 \text{ cm}^{-1}\text{)})}$	$\frac{W(1465 \text{ cm}^{-1}\text{)})}{(\text{cm}^{-1}\text{)})}$
2.1D	0,165 ± 0,0003	0,241 ± 0,0035	1,46 ± 0,03	25,0
2.1F	0,154 ± 0,0026	0,256 ± 0,0031	1,66 ± 0,03	22,5
2.2D	0,415 ± 0,0056	0,683 ± 0,0098	1,65 ± 0,03	24,5
2.2F	0,334 ± 0,0041	0,574 ± 0,0067	1,72 ± 0,03	23,5

A razão $A(1378 \text{ cm}^{-1})/A(1465 \text{ cm}^{-1})$ expressa a relação entre as intensidades de absorção dos grupos CH₂ e CH₃. Nós observamos que a largura a meia altura das bandas superpostas em torno de 1465 cm⁻¹ varia, entre as frações. As larguras de banda a 1378 cm⁻¹ também variam embora em menor proporção que no caso anterior.

Tendo em vista estas variações, determinamos as intensidades integradas no intervalo de 1378 cm⁻¹ e no intervalo de 1465 cm⁻¹ a partir de curvas de absorbância versus número de onda. As curvas foram obtidas convertendo-se o registro dado em transmitância (%T) para absorbância (A). Usamos um programa de computador para calcular e regraficar os pontos. A área sob a curva foi determinada por integração numérica (usando-se a subrotina D010AF da livraria NAG e o computador VAX 11 do Instituto de Física da Unicamp) e mecânica (com planímetro).

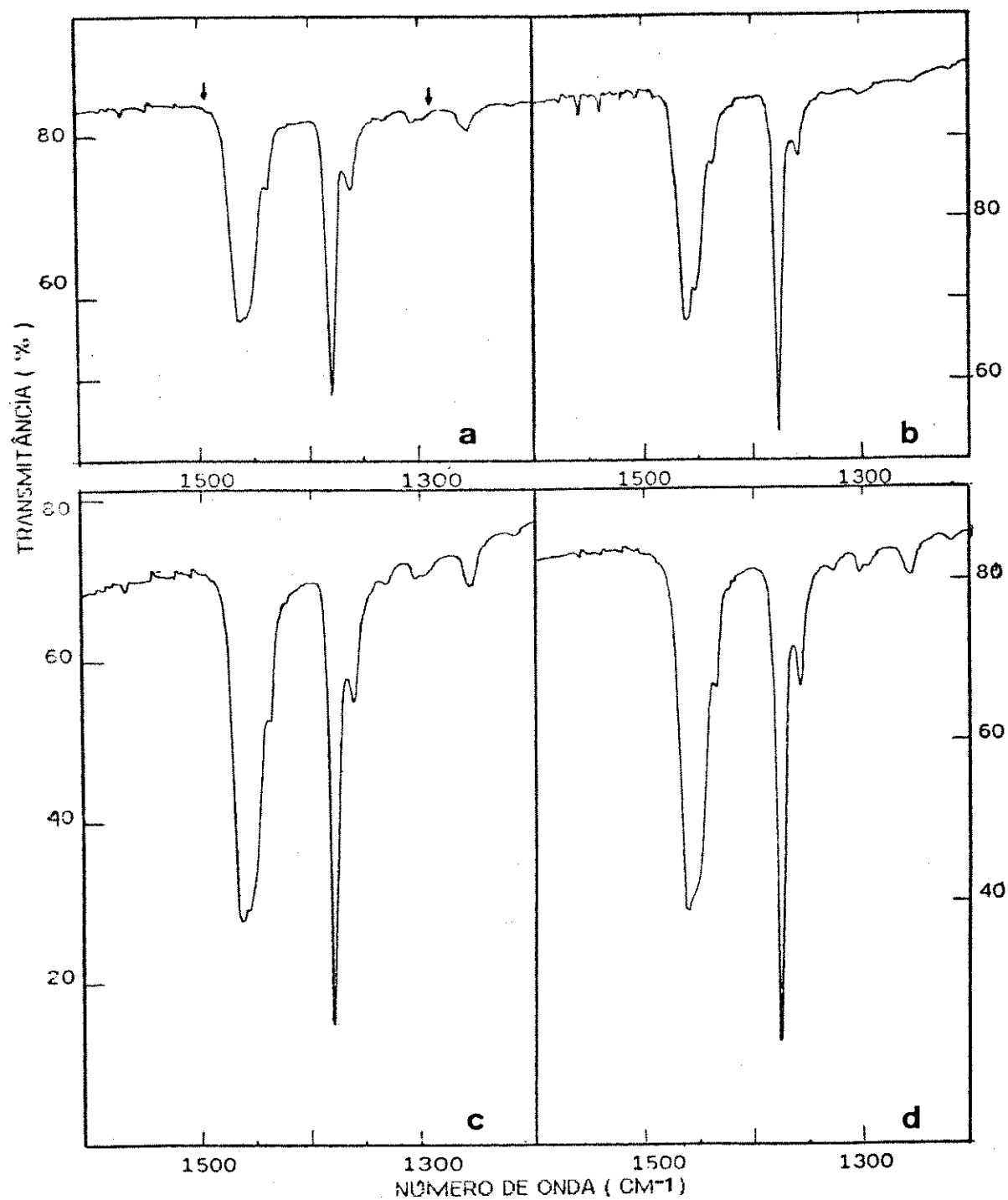


FIGURA 2.13: Espectros no IV, entre 1600 e 1200 cm^{-1} , das frações do PP (a) 2.1D (b) 2.1F (c) 2.2D (d) 2.2F

(ψ) indica pontos da linha base.

Avaliamos o erro introduzido no valor da área devido à conversão do registro e fizemos a análise estatística dos resultados. O procedimento adotado para estas análises e as curvas obtidas estão no Apêndice A.

As áreas determinadas e a razão das intensidades integradas são mostradas nas tabelas 2.V e 2.VI.

TABELA 2.V: Área (cm^{-1}) sob a curva do gráfico Absorbância X número de onda nos intervalos indicados.

Fração	[1465 cm^{-1}]			[1378 cm^{-1}]		
	IN	IM	$\frac{(IM-IN)100}{IM}$	IN	IM	$\frac{(IM-IN)100}{IM}$
2.1D	4,863	4,904	0,84%	2,576	2,600	- 0,92%
E	- 0,027	$\pm 0,007$		- 0,013	$\pm 0,007$	
2.1F	4,200	4,181	- 0,45%		2,172	
E	+ 0,020	$\pm 0,007$			$\pm 0,007$	
2.2D	11,950	11,981	0,26%	5,923	5,998	+ 1,3%
E	+ 0,371	$\pm 0,014$		+ 0,040	$\pm 0,014$	
2.2F	9,427	9,425	-0,02%	4,757	4,757	0%
E	+0,020	$\pm 0,014$		+ 0,007	$\pm 0,014$	

IN=integração numérica, IM=integração mecânica, E=erro da IN ou reprodutibilidade da medida por IM.

TABELA 2.VI: Razão das intensidades integradas, [área (1378 cm^{-1})/área (1465 cm^{-1})] das frações do PP.

Fração	IN	IM
2.1D	0,530 - 0,006	$0,530 \pm 0,0016$
2.1F		$0,519 \pm 0,0019$
2.2D	0,496 + 0,019	$0,501 \pm 0,0014$
2.2F	0,5046 - 0,0004	$0,505 \pm 0,0035$

A análise estatística (88a)(88b) da relação entre as intensidades integradas a 1378 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} , (razão CH_2/CH_2), determinada por integração mecânica indica que:

a fração 2.1F possui menor razão CH_2/CH_2 do que a fração 2.1D (com 99,5% de confiabilidade).

ii: não existe diferença significativa a nível de 90% entre as razões das frações 2.2F e 2.2D.

Sugerimos portanto, que as frações 2.1F e 2.1D têm composições químicas diferentes, enquanto que as frações 2.2F e 2.2D têm aproximadamente a mesma composição. Isto foi reinvestigado a partir da análise das intensidades de absorção na região "rocking".

2.3.2.3 - Região "rocking" CH_2 e CH_3

Os espectros na região "rocking" CH_2 e CH_3 são mostrados nas figuras 2.14 e 2.15. Os espectros da figura 2.15 foram varridos 19 ou 30 dias após a obtenção das curvas da figura 2.14 (as condições de armazenamento das amostras foram descritas na figura 2.10.).

As absorbâncias nos máximos e as razões de absorbâncias são apresentadas nas tabelas 2.VII e 2.VIII. As atribuições das bandas a 1170, 998, 970, 1155, e 723 cm^{-1} são dadas na tabela 2.IX.

TABELA 2.VII: Absorbâncias das frações de PP, entre 1200 e 700 cm^{-1}

Fração /	1170 cm^{-1}	1155 cm^{-1}	998 cm^{-1}	970 cm^{-1}	723 cm^{-1}
2.1D	0,033 $\pm$ 0,002	0,016 $\pm$ 0,002	0,035 $\pm$ 0,002	0,039 $\pm$ 0,002	0,006 $\pm$ 0,002
2.1F	0,028 $\pm$ 0,002	0,018 $\pm$ 0,002	0,036 $\pm$ 0,002	0,035 $\pm$ 0,002	0,010 $\pm$ 0,002
2.2D	0,060 $\pm$ 0,003	0,027 $\pm$ 0,002	0,063 $\pm$ 0,003	0,071 $\pm$ 0,003	0,007 $\pm$ 0,002
2.2F	0,061 $\pm$ 0,003	0,027 $\pm$ 0,002	0,067 $\pm$ 0,003	0,069 $\pm$ 0,003	0,008 $\pm$ 0,002
2.1D+	0,125 $\pm$ 0,003	0,058 $\pm$ 0,003	0,128 $\pm$ 0,003	0,145 $\pm$ 0,003	0,018 $\pm$ 0,002
2.1F(19)*	0,035 $\pm$ 0,002	0,023 $\pm$ 0,002	0,044 $\pm$ 0,002	0,043 $\pm$ 0,002	0,013 $\pm$ 0,002
2.2D(30)	0,060 $\pm$ 0,003	0,027 $\pm$ 0,002	0,068 $\pm$ 0,003	0,071 $\pm$ 0,003	0,007 $\pm$ 0,002
2.2F(30)	0,065 $\pm$ 0,003	0,031 $\pm$ 0,002	0,074 $\pm$ 0,003	0,071 $\pm$ 0,003	0,008 $\pm$ 0,002
2.1D+(19)	0,122 $\pm$ 0,003	0,053 $\pm$ 0,003	0,126 $\pm$ 0,003	0,134 $\pm$ 0,003	0,016 $\pm$ 0,002

+ : filme de maior espessura, * : tempo de envelhecimento em dias.

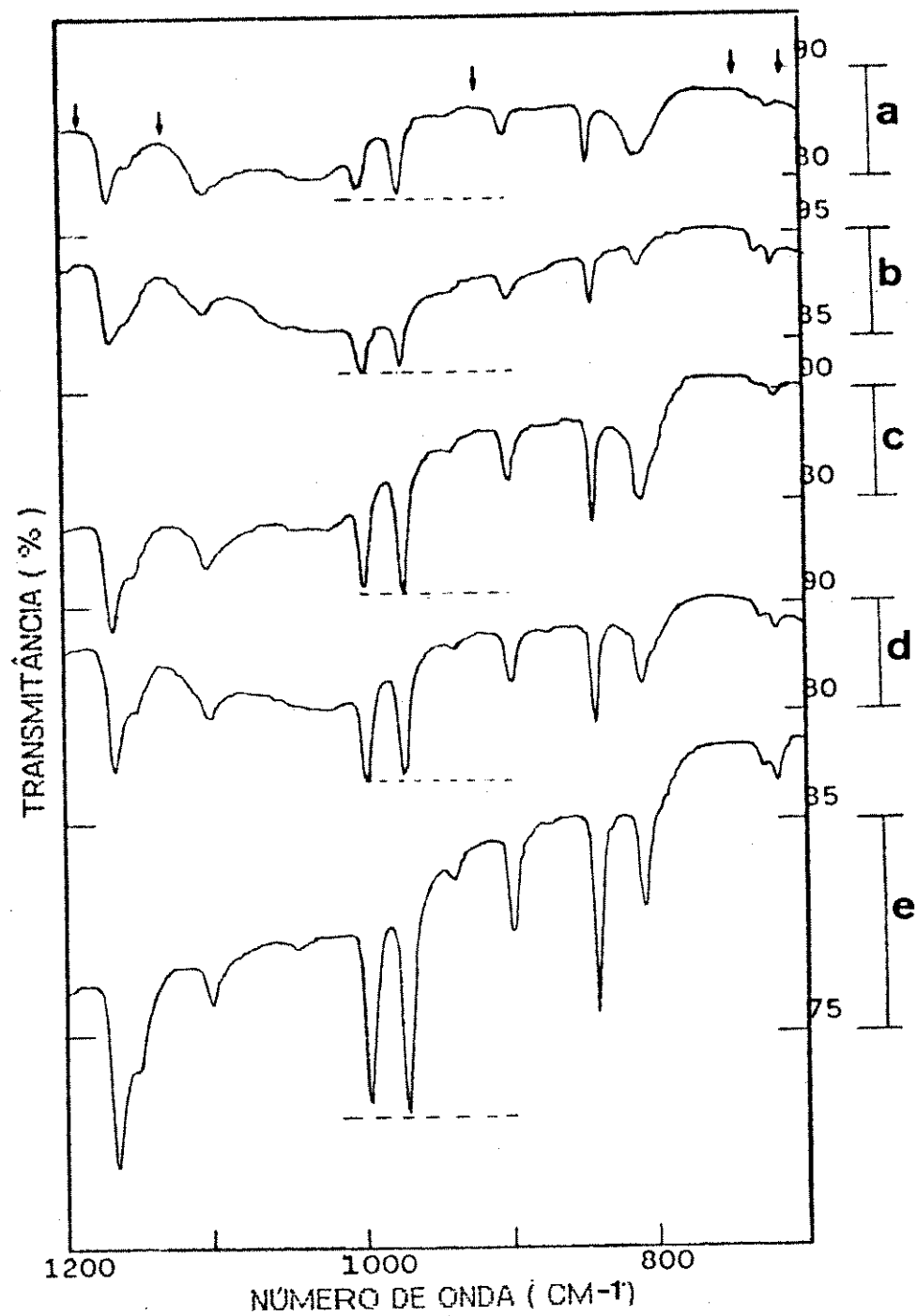


FIGURA 2.14: Espectro no IV, entre 1200 e 700 cm^{-1} , das frações do PP (a) 2.1D (b) 2.1F (c) 2.2D (d) 2.2F (e) 2.1D⁺ (filme de maior espessura), (↓) indica os pontos de linha base.

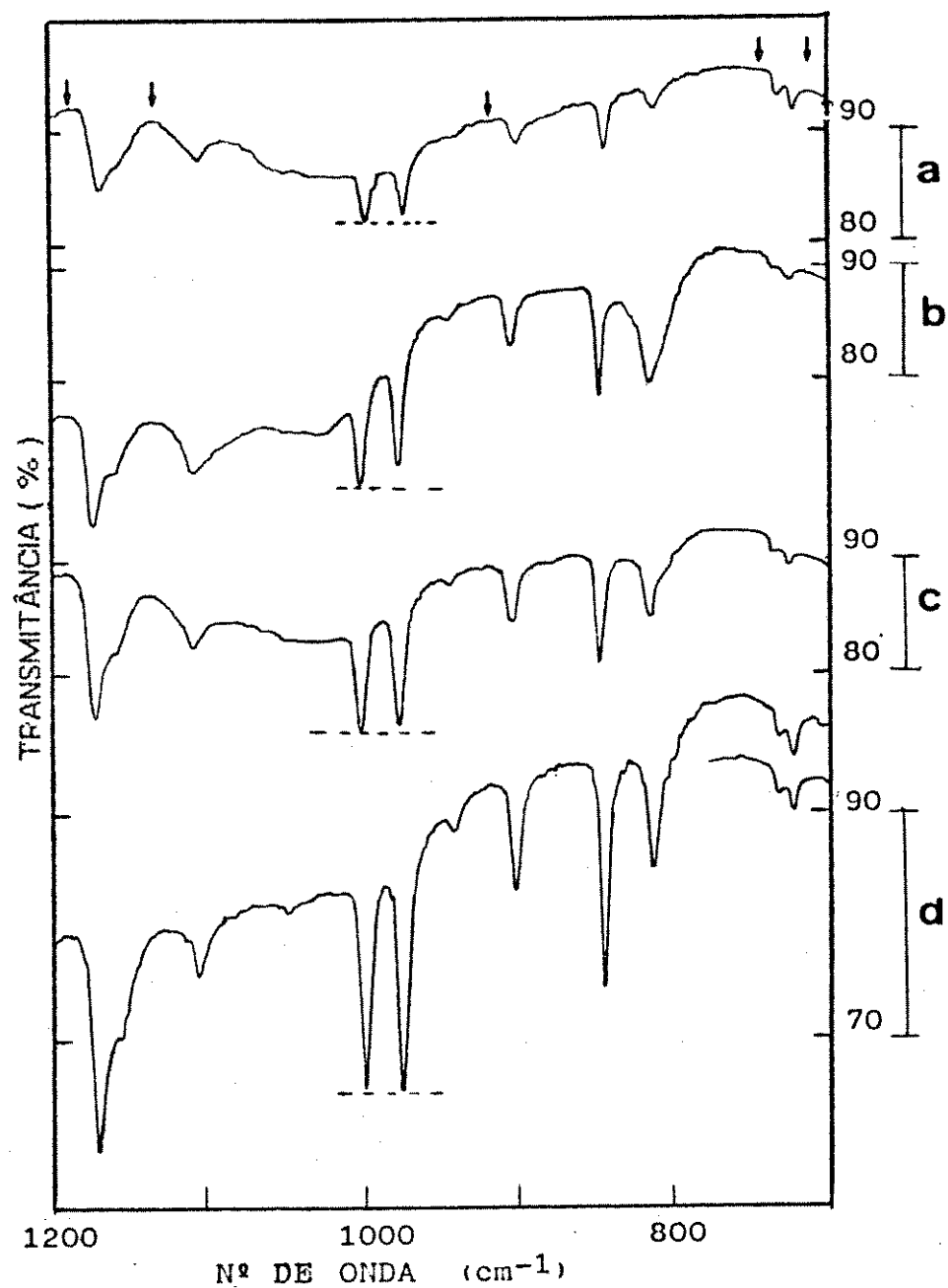


FIGURA 2.15: Espectro no IV, entre 1200 e 700 cm^{-1} , das frações do PP (a) 2.1F(19) (b) 2.2D(30) (c) 2.2F(30) (d) 2.1D⁺(19, filme de maior espessura), 19 e 30 : tempo de envelhecimento em dias, (ψ) indica os pontos de linha base,.

TABELA 2.VIII: Razões de absorbâncias das frações de PP

Fração	$\frac{A(1170)}{A(970)}$	$\frac{A(998)}{A(970)}$	$\frac{A(723)}{A(970)}$	$\frac{A(723) \times 66.25}{\text{área}[1378]}$	$\frac{A(723) \times 66.25}{\text{área}[1465]}$
2.1D	$0,85 \pm 0,07$	$0,90 \pm 0,07$	$0,15 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,03$
2.2D	$0,84 \pm 0,05$	$0,89 \pm 0,05$	$0,10 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,01$
2.1D+	$0,86 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$
2.2D(30)*	$0,85 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,05$			
2.1D+(19)*	$0,91 \pm 0,03$	$0,94 \pm 0,03$			
2.1F	$0,80 \pm 0,08$	$1,03 \pm 0,09$	$0,29 \pm 0,06$	$0,31 \pm 0,07$	$0,16 \pm 0,03$
2.2F	$0,89 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,05$	$0,12 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,03$	$0,06 \pm 0,01$
2.1F(19)*	$0,81 \pm 0,07$	$1,02 \pm 0,08$			
2.2F(30)*	$0,92 \pm 0,06$	$1,04 \pm 0,06$			

+: filme de maior espessura, *: tempo de envelhecimento em dias. A estimativa do desvio padrão e os testes estatísticos de significância foram feitos segundo a descrição da literatura (88a,88b).

TABELA 2IX: Atribuições das bandas na região 1200 a 700 cm^{-1} .

cm^{-1}	Modos de Vibração	Comentários
1170	ra(CH ₃) T(CC) w(CH)	embora seja de natureza similar à banda a 970 cm^{-1} , é sensível à conformação das moléculas (86 - 87).
998	rb(CH ₃) T(CC) (86 - 87)	é característica da estrutura helicoidal da cadeia (86)(81)(89) e muito sensível à cristalinidade da amostra. Sua intensidade de absorção decresce com o decréscimo no comprimento de sequências isotáticas e desaparece quando a cadeia do polímero tem menos de 10 unidades monoméricas isotaticamente conectadas. Neste caso, as cadeias não assumem a conformação helicoidal (89).
970 1155	ra(CH ₃) T(CC) (86 - 87) w(CH)	são características da estrutura química das unidades do PP com uma arrumação regular cabeça-cauda (86) (89) (90). A intensidade de absorção destas bandas decresce com o decréscimo na massa molar do polímero (89). Elas não são sensíveis à conformação e portanto à cristalinidade.
723	r(CH ₂) _{n>4}	são atribuídas às unidades etilênicas (CH ₂) _{n>4} (88) (91).

r: rocking, T: estiramento, w: wagging

A razão $A(998)/A(970)$ dá informações a respeito da quantidade de unidades isotáticas do PP em conformação helicoidal e sobre a cristalinidade. Os resultados da 3ª coluna da tabela 2.VIII mostram que esta razão:

i: é maior nos filmes das frações dispersas que foram envelhecidos do que nos filmes não envelhecidos (com 99% de confiabilidade). Portanto, o envelhecimento dos filmes formados com a fração dispersa acarreta um aumento na sua cristalinidade.

ii: não é significativamente diferente, a nível de 10%, nos filmes das frações fibrosas envelhecidos e não envelhecidos. Assim, os filmes obtidos com a fração fibrosa não recristalizam significativamente durante o seu envelhecimento.

iii: é maior para as frações fibrosas do que para as dispersas (com 99% de confiabilidade). Desta forma, as frações fibrosas contêm uma maior quantidade de unidades isotáticas do PP em conformação helicoidal do que as frações dispersas. Logo, são mais cristalizáveis do que estas.

A relação $A(1170)/A(970)$ dá informações sobre a conformação e cristalinidade de modo semelhante à razão $A(998)/A(970)$. Todavia, no caso das frações dispersas a reprodutibilidade dos valores de $A(1170)/A(970)$ foi inferior à dos valores de $A(998)/A(970)$. Ou seja, as médias da relação $A(1170)/A(970)$ das frações 2.2D(30) e 2.1D(19) ($0,88 \pm 0,042$) e das frações 2.1D, 2.2D e 2.1D+ ($0,85 \pm 0,01$) não são significativamente diferentes entre si, a nível de 10%. As médias da relação $A(998)/A(970)$ destas frações, envelhecidas e não envelhecidas ($0,95 \pm 0,007$ e $0,89 \pm 0,01$, respectivamente), são diferentes entre si, com 99% de confiabilidade.

Estes resultados mostram que a banda a 998 cm^{-1} é mais sensível às variações na quantidade de unidades do PP na conforma-

ção helicoidal e às variações na cristalinidade do que a banda a 1170 cm^{-1} . Isto foi verificado também nos espectros de amostras de diferentes massas molares e composição (em copolímeros de bloco) apresentados por Miyamoto(89) e Drushel(87).

As razões $A(723)/A(970)$, $A(723)/\text{área}[1378]$ e $A(723)/\text{área}[1465]$ expressam a quantidade relativa de unidades etilênicas nas distintas frações. Desta forma, tanto as frações como o PP utilizado nos experimentos (figura 2.3) são constituídos de unidades propilênicas misturadas com um pequeno teor de unidades etilênicas. Nós encontramos que a quantidade destas espécies:

i: É maior em 2.1F do que 2.1D, a nível de 0,5%. Portanto, a composição química da fração fibrosa e da fração dispersa obtidas no experimento 2.1 são diferentes entre si.

ii: Não é significativamente diferente entre 2.2F e 2.2D, a nível de 10%. As frações fibrosa e dispersa obtidas no experimento 2.2 têm portanto aproximadamente a mesma composição.

iii: É maior em 2.1D do que em 2.2D, a nível de 5%. Logo, estas frações têm composição química diferentes.

Estas conclusões estão de acordo com aquelas obtidas no ítem 2.3.2.2. Observamos que a repartição das unidades etilênicas entre a fração fibrosa e a fração dispersa não foi perfeitamente reproduzível.

A tabela 2.X mostra a relação entre as intensidades das bandas a 970 e 1.155 cm^{-1} comparadas com as intensidades das bandas na região "bending". Estas razões são maiores para as frações fibrosas do que para as frações dispersas, com confiabilidade maior ou igual a 95%. Uma única exceção é apresentada pela razão $A970/\text{área}[1465\text{cm}^{-1}]$ da fração 2.1F quando comparada com 2.1D.

Esses resultados indicam que a fração fibrosa tem maior massa molar média (89) e/ou maior comprimento de sequências com

uma arrumação regular "cabeça-cauda" (86)(89)(90) do que a fração dispersa.

TABELA 2X: Absorbâncias a 970 e 1155 cm^{-1} relativas às intensidades integradas a 1465 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} das frações do PP.

Fração	$\frac{A(970) \times 66,25}{\text{área}[1378 \text{ cm}^{-1}]}$	$\frac{A(970) \times 66,25}{\text{área}[1465 \text{ cm}^{-1}]}$	$\frac{A(1155) \times 66,25}{\text{área}[1378 \text{ cm}^{-1}]}$	$\frac{A(1155) \times 66,25}{\text{área}[1465 \text{ cm}^{-1}]}$
2.1D	$0,99 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,03$	$0,41 \pm 0,05$	$0,22 \pm 0,03$
2.1F	$1,08 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,06$	$0,29 \pm 0,03$
2.2D	$0,78 \pm 0,03$	$0,39 \pm 0,01$	$0,30 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,01$
2.2F	$0,96 \pm 0,04$	$0,48 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,02$

2.3.2.4. Conclusões:

As principais conclusões obtidas a partir da análise das frações por espectrofotometria no IV são resumidas na tabela 2 XI.

TABELA 2XI Resumo das conclusões e evidências a partir da análise das frações por espectrofotometria no IV.

Conclusões	Evidências
1.As frações fibrosas contêm uma maior quantidade de unidades isotáticas em conformação helicoidal do que as frações dispersas	A razão $A(998)/A(970)$ é maior nas frações fibrosas do que nas dispersas
2.As frações fibrosas são mais cristalinas do que as frações dispersas	
3.As frações fibrosas tem maior massa molar média e/ou maior comprimento de sequência da unidade monomérica com uma arrumação regular "cabeça-cauda" do que as frações dispersas.	As razões $A(970)/\text{área}[1378]$ $A(970)/\text{área}[1465]$ $A(1155)/\text{área}[1378]$ $A(1155)/\text{área}[1465]$ são maiores nas frações fibrosas do que nas dispersas
4.A fração 2.1F tem maior quantidade de unidades etilênicas do que a fração 2.1D	As razões $A(723)/A(970)$ $A(723)/\text{área}[1378]$ $A(723)/\text{área}[1465]$ são maiores em 2.1F
5.As frações 2.2F e 2.2D têm aproximadamente a mesma quantidade de unidades etilênicas.	as razões acima são aproximadamente iguais

2.3.3.Caracterização e análise dos precipitados de PP por difração de raios X

A figura 2.16 mostra o difratograma de raios X das frações dispersas e da fração fibrosa. A curva (b) foi obtida 19 dias após o registro da curva (a). Na figura 2.17 apresentamos o difratograma de raios X do filme de PP utilizado na precipitação e um difratograma da literatura (80).

Os ângulos característicos dos picos que aparecem na figura 2.16 e os planos cristalográficos correspondentes (92-93) são listados na tabela 2.XII.

TABELA 2.XII: Ângulos de difração, $2\theta/^\circ$

Planos Fração	[110]	(a)	[040]	[130](b)	[111]	[131] [041]
2.1D	16,5	18,6	19,9	21,7	25,0	25,4
2.1D(19)*	16,6	18,2	19,9	21,7	25,1	25,5
2.2D	16,5	18,2	19,8	21,7	25,1	25,5
2.2F	16,6		19,9	21,9	25,3	25,7

(*)tempo de envelhecimento em dias

(a):reflexão que caracteriza a forma hexagonal β (80)(94-95)

(b):reflexão que caracteriza a forma monoclinica α (92-93)

Na figura 2.16, observa-se que os picos cristalinos são melhor definidos e o halo, entre 13° e $32,5^\circ$, é de menor intensidade na curva (b) do que na curva (a). Estas curvas quando comparadas com as encontradas na literatura (93) mostram ser típicas de PP de baixa cristalinidade.

O grau de cristalinidade nestas amostras foi determinado utilizando-se o método de Hermans-Weidinger (96), da seguinte forma:

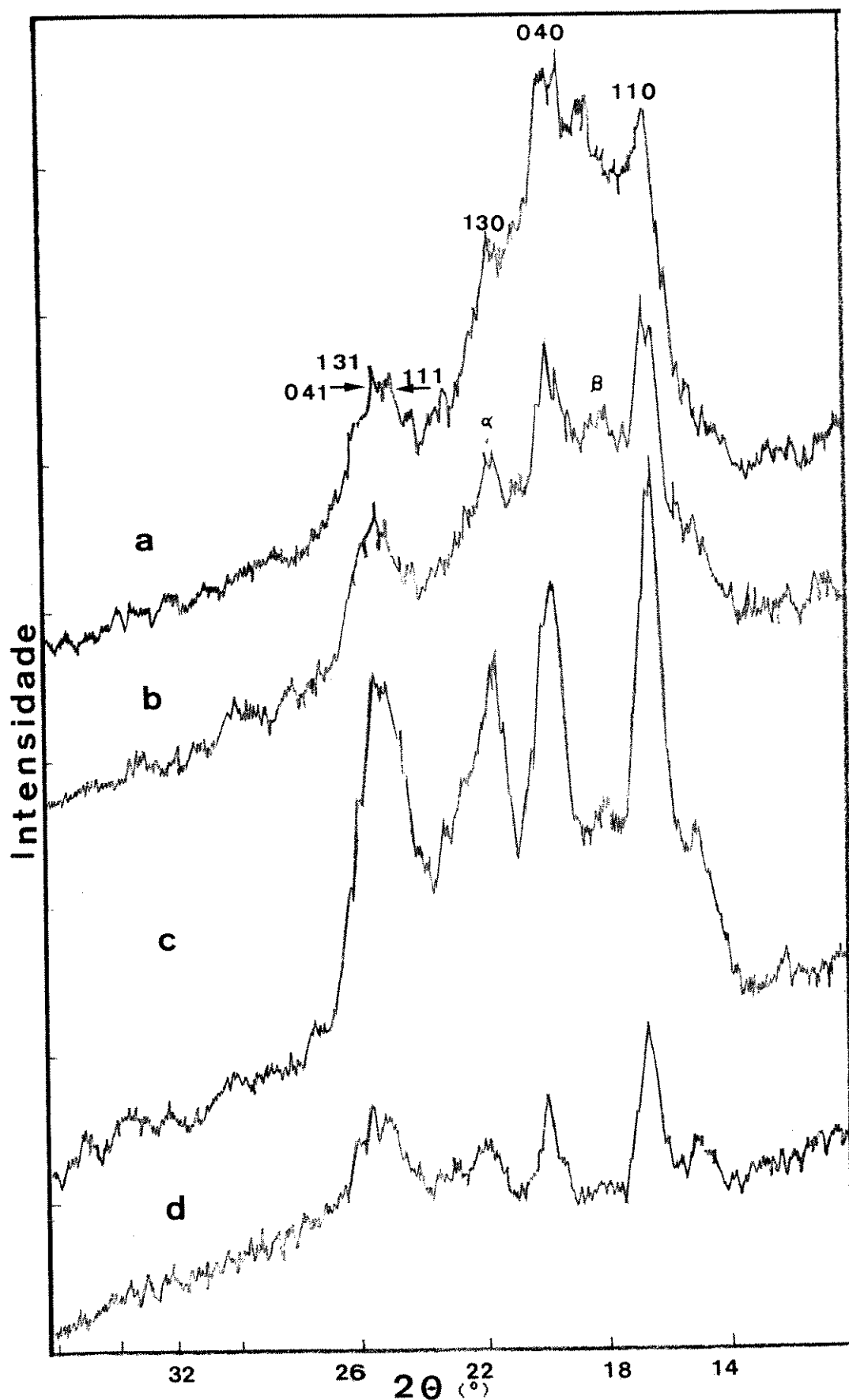
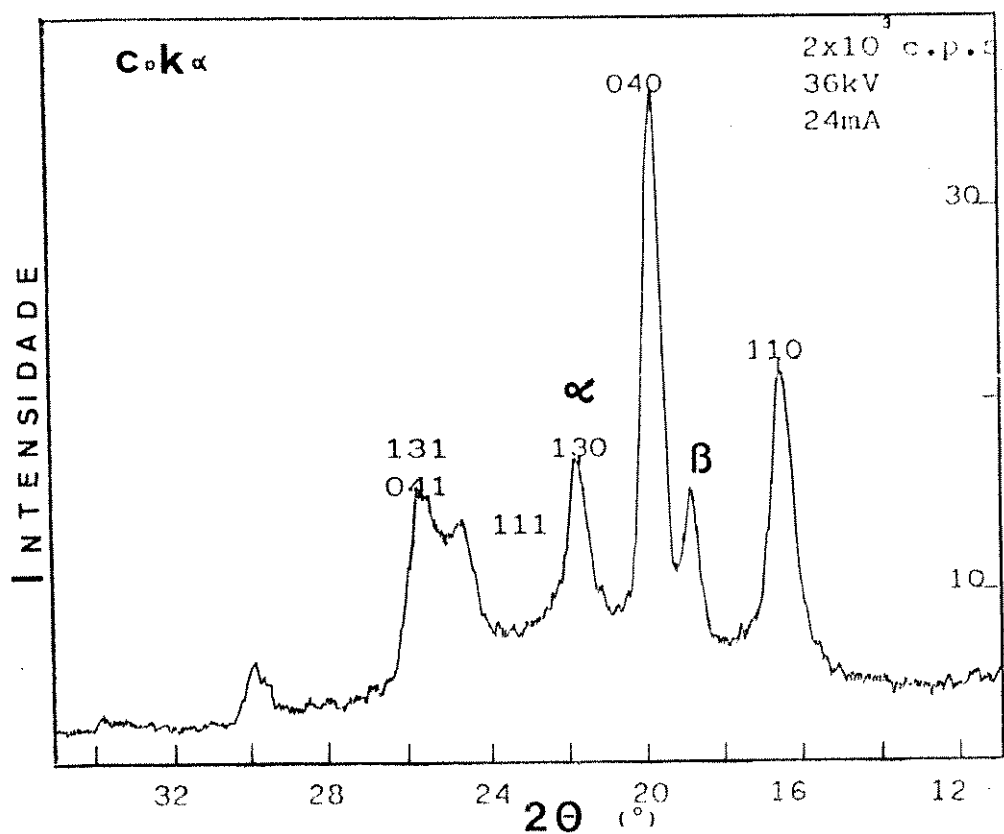
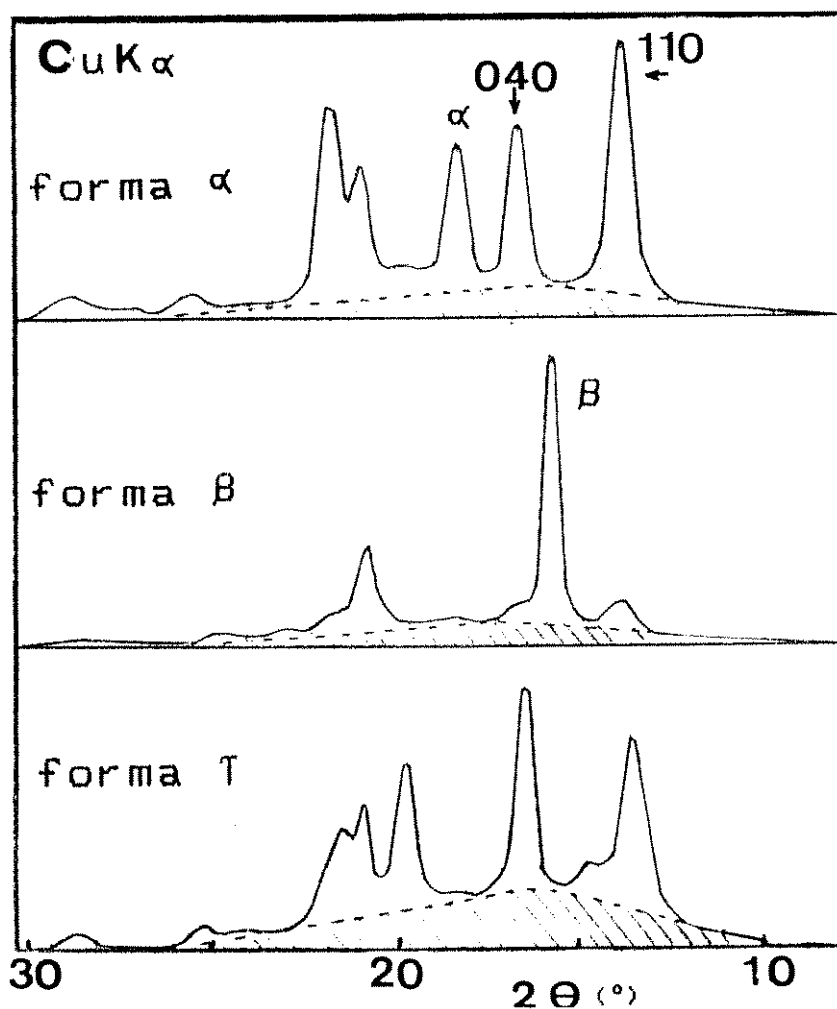


FIGURA 2.16. Difratoograma de raios X das frações do PP :
 (a) 2.1D (b) 2.1D(19)* (c) 2.2D (d) 2.2F
 (*): tempo de envelhecimento em dias.
 α e β são as reflexões que caracterizam as formas α (92-93) e β
 (80)(94-95) do PP, respectivamente.



a



b

FIGURA 2.17. Difratoograma de raios X :
(a) do filme de PP usado nos experimentos, (b) referência (80).
 α e β são as reflexões que caracterizam as formas α (92-93) e β (80) (94-95) do PP, respectivamente.

Inicialmente, a curva obtida foi retracada passando-se uma linha através dos pontos médios sobre o sinal do ruído (figura 2.18). Um intervalo angular deve ser escolhido de modo que no limite superior e inferior as intensidades das reflexões cristalinas e do halo possam ser consideradas zero. Escolhemos o intervalo entre 13° e $32,5^\circ$ e marcamos os pontos A e B (curva b). Uma linha reta é passada através destes pontos dividindo a área sob a curva em duas regiões. A região superior, que é proporcional às massas amorfas e cristalinas e a região inferior, que contém componentes que não são proporcionais à essas massas (espalhamento incoerente, etc).

Um ponto C, intermediário, deve ser escolhido, de forma que a intensidade amorfa seja grande e a intensidade cristalina possa ser considerada zero (esta suposição é válida, por exemplo, quando a separação entre dois picos cristalinos é de 3°). O ponto C escolhido foi a $20,8^\circ$, entre os picos a $19,9^\circ$ e $21,7^\circ$. Através dos pontos ACB traçamos uma curva, cujo máximo se situe próximo a $2\theta=19,1^\circ$. Este é o ângulo, em torno do qual, a intensidade do halo do PP é máxima(93)(82). A área total acima da curva ACB, (I_c) é proporcional à fração em massa (X_c) do polímero cristalino. A área abaixo da curva ACB e acima de AB, (I_a) é proporcional à fração em massa (X_a) da parte amorfa, deste modo:

$$X_c = p I_c \quad \text{e} \quad X_a = q I_a, \text{ onde,} \quad (2.1)$$

p : constante de proporcionalidade, igual ao inverso da intensidade I_c para uma amostra 100% cristalina.

q : constante de proporcionalidade, igual ao inverso da intensidade I_a para uma amostra 100% amorfa.

Combinando as equações 2.1, temos:

$$X_c = 1 / [(q/p)(I_a/I_c) + 1] \quad (2.2)$$

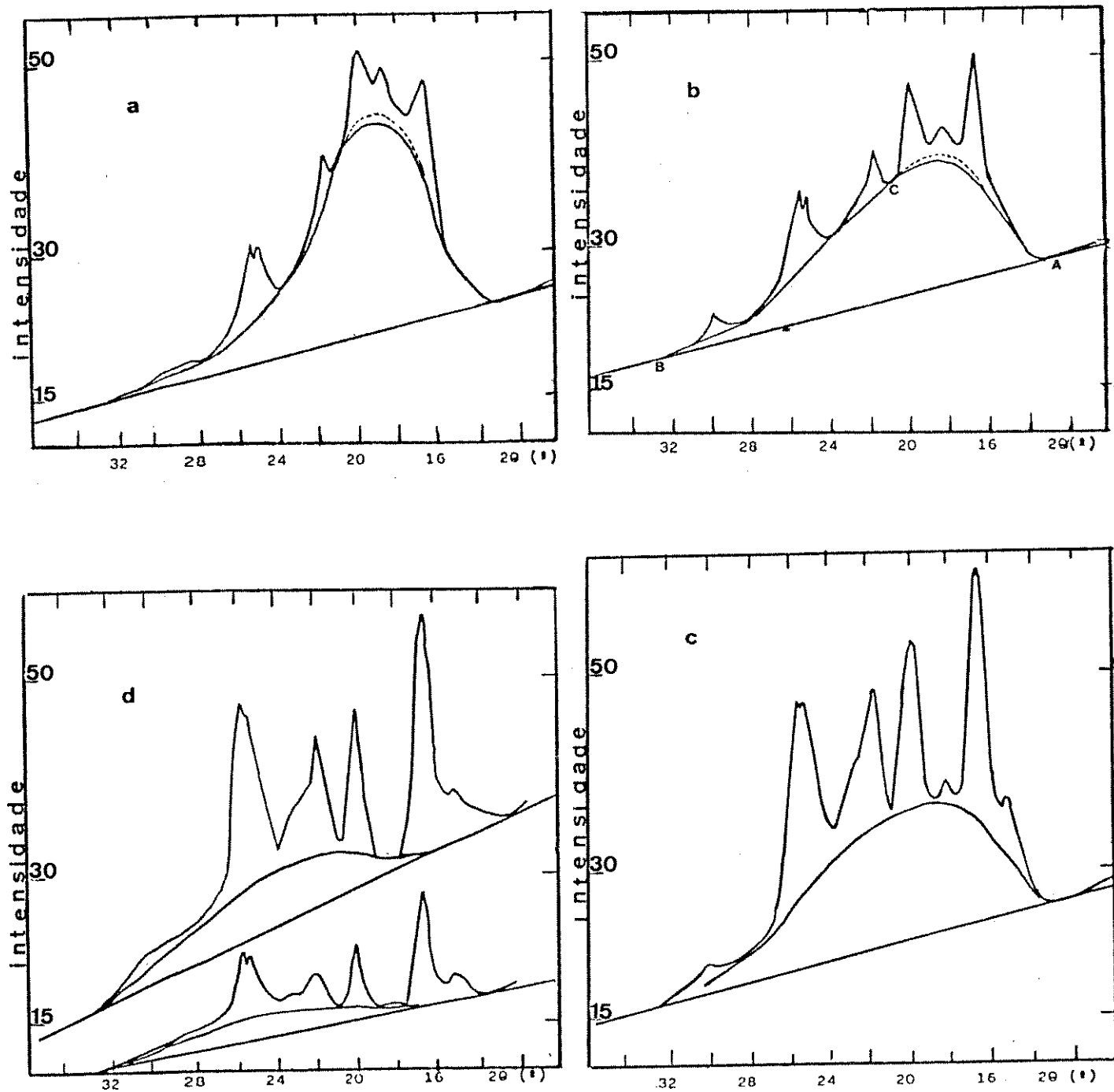


FIGURA 2.18: Traçado do halo para a determinação da cristalinidade nas frações: (a) 2.1D (b) 2.1D(19)* (c) 2.2D (d) 2.2F (*): tempo de envelhecimento em dias (---) outro traçado do lado amorfo. O difratograma d superior foi obtido a 400cps.

A área total ($I_c + I_a$) e a área I_a foram determinadas com planímetro. A área correspondente à fração cristalina I_c foi determinada por subtração. O valor (q/p) do PP citado na literatura (93) é igual a 1,297. Substituindo esses valores na equação 2.2 determinamos então a fração cristalina das amostras. Os resultados são apresentados na tabela 2.XIII.

Tabela 2.XIII: Estimativa da fração cristalina.

	I_c / cm^2	I_a / cm^2	I_a/I_c	x_c
2.1D	$5,29 \pm 0,18^{(a)}$	$19,78 \pm 0,18$	$3,74 \pm 0,13$	$0,17 \pm 0,01$
2.1D(19)	$5,78 \pm 0,18^{(a)}$	$15,65 \pm 0,18$	$2,71 \pm 0,09$	$0,22 \pm 0,01$
2.2D	13,23	16,87	1,28	0,38
2.2F	5,11	2,31	$0,51 \pm 0,06$	$0,60 \pm 0,03$
2.2F ^(b)	12,18	6,93		

(a) valor médio e desvio correspondentes ao traçado de dois halos, (b) difratograma obtido a 400 c.p.s.

Na figura 2.16 e tabela 2.XIII observamos que as frações dispersas e fibrosa mostram as seguintes características:

i: As frações dispersas contêm formas cristalinas α e β . A fração fibrosa cristaliza na forma α .

ii: A fração 2.1D tem maior proporção da forma β e menor cristalinidade do que a fração 2.2D.

iii: A fração 2.1.D recristaliza durante o envelhecimento por 19 dias. Sua cristalinidade aumenta de $0,17 \pm 0,01$ para $0,22 \pm 0,01$.

iv: As frações dispersas têm menor cristalinidade do que a fração fibrosa.

A menor cristalinidade das frações dispersas quando comparadas com a fração fibrosa também foi verificada nos filmes destas frações, (seção 2.3.2.3). Ela é esperada tendo em vista a menor quantidade de sequências isotáticas do PP nas frações dispersas do que na fibrosa.

A cristalinidade e proporção da forma β nas frações dispersas (2.1D e 2.2D) variou de uma fração para outra. Isto provavelmente está associado às diferenças de composição química verificadas entre estas frações (seção 2.3.2.3) ou talvez presença de impurezas. Estes fatores interferem na formação e crescimento dos núcleos e portanto na cristalinidade e estrutura cristalina. Desta forma, a cristalização do PP nestes precipitados (obtidos em condições de não equilíbrio) não se reproduziu com perfeição. A fase β é raramente observada em amostras cristalizadas em solução e normalmente aparece misturada com a fase α (98), que é a mais estável a pressão atmosférica (94-97). Sua formação é induzida quando núcleos heterogêneos são deliberadamente adicionados ao material (98).

A fase β (hexagonal) difere da fase α (monoclínica) com relação à forma de empacotamento das hélices, que é principalmente determinada pelos grupos metilas. Na fase β , as hélices são todas empacotadas com quiralidade esquerda ou direita (94)(97), enquanto que na fase α as hélices empacotam alternando a quiralidade, esquerda-direita ou direita-esquerda (95)(97).

2.3.4. Caracterização e análise dos precipitados de PP por calorimetria diferencial de varredura.

A fração 2.1D, após a caracterização por difração de raios X, foi também caracterizada por calorimetria diferencial de varredura. Obtivemos dois termogramas desta fração no intervalo de 50 ° C a 200 ° C, sob uma taxa de aquecimento de 10°/ min. Na 1ª corrida, a amostra foi introduzida no aparelho a temperatura ambiente e o termograma foi registrado. Em seguida, esta amostra foi resfriada no instrumento até 50° C e um novo termograma foi obtido, o que chamamos de 2ª corrida (figura 2.19). O resfriamento foi feito segundo o programa sugerido no manual do aparelho, ou seja: de 200°C até 100°C a uma taxa de resfriamento de 40°/min de 100°C até 77°C a 20°/min, de 77°C até 67°C a 10°/min e de 67°C até 50°C a 5°/min. Isso significa que a amostra foi rapidamente resfriada e que portanto, recristalizou em condições não isotérmicas e fora do equilíbrio

Os filmes das frações 2.2D e 2.2F, que foram caracterizados por espectrofotometria no IV, foram também analisados por calorimetria diferencial de varredura. Registramos dois termogramas para cada filme seguindo o mesmo procedimento descrito no parágrafo anterior (figura 2.20).

Na 1ª corrida, o intervalo de fusão das frações dispersas e fibrosa é largo e a endoterma apresenta um único pico (figuras 2.19a e 2.20b ,d). Na 2ª corrida, as endotermas apresentam dois picos (figuras 2.19 b e 2.20 c , e). As temperaturas de fusão correspondentes a estes picos são dadas na tabela 2XIV.

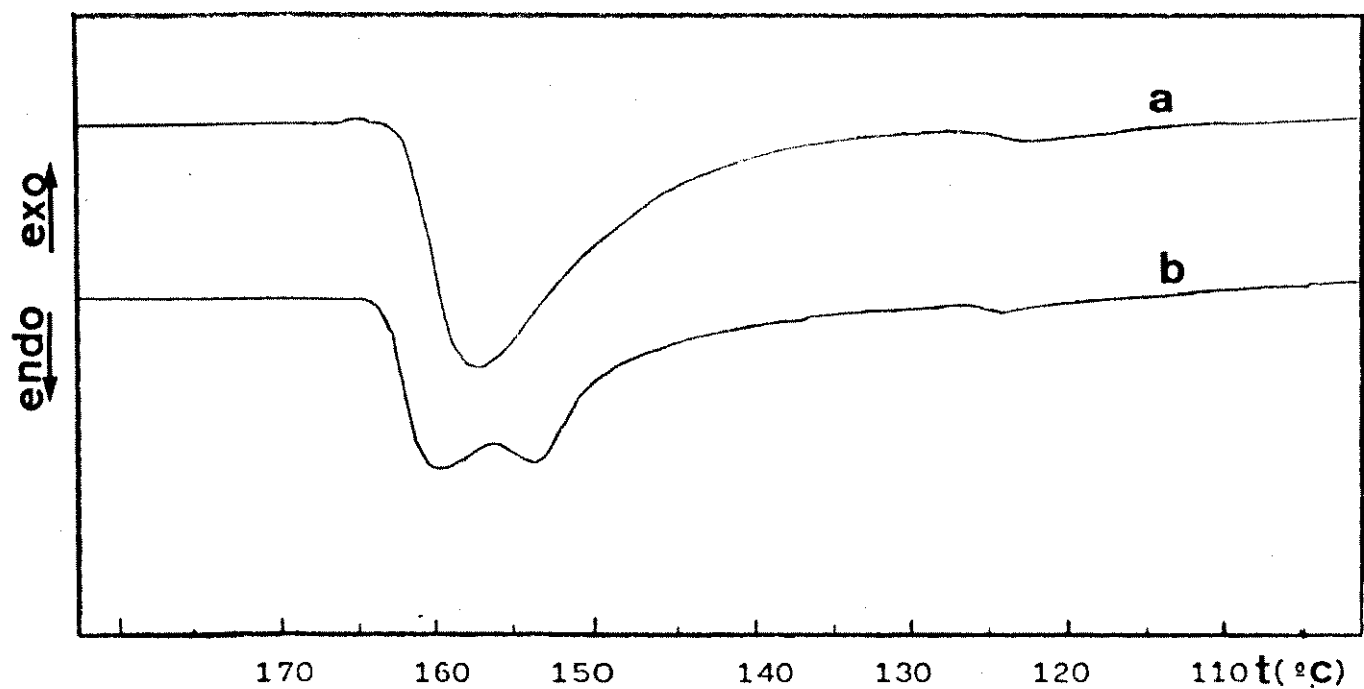


FIGURA 2.19: Curvas de DSC da fração 2.1D do PP

(a) 1ª Corrida

(b) 2ª Corrida.

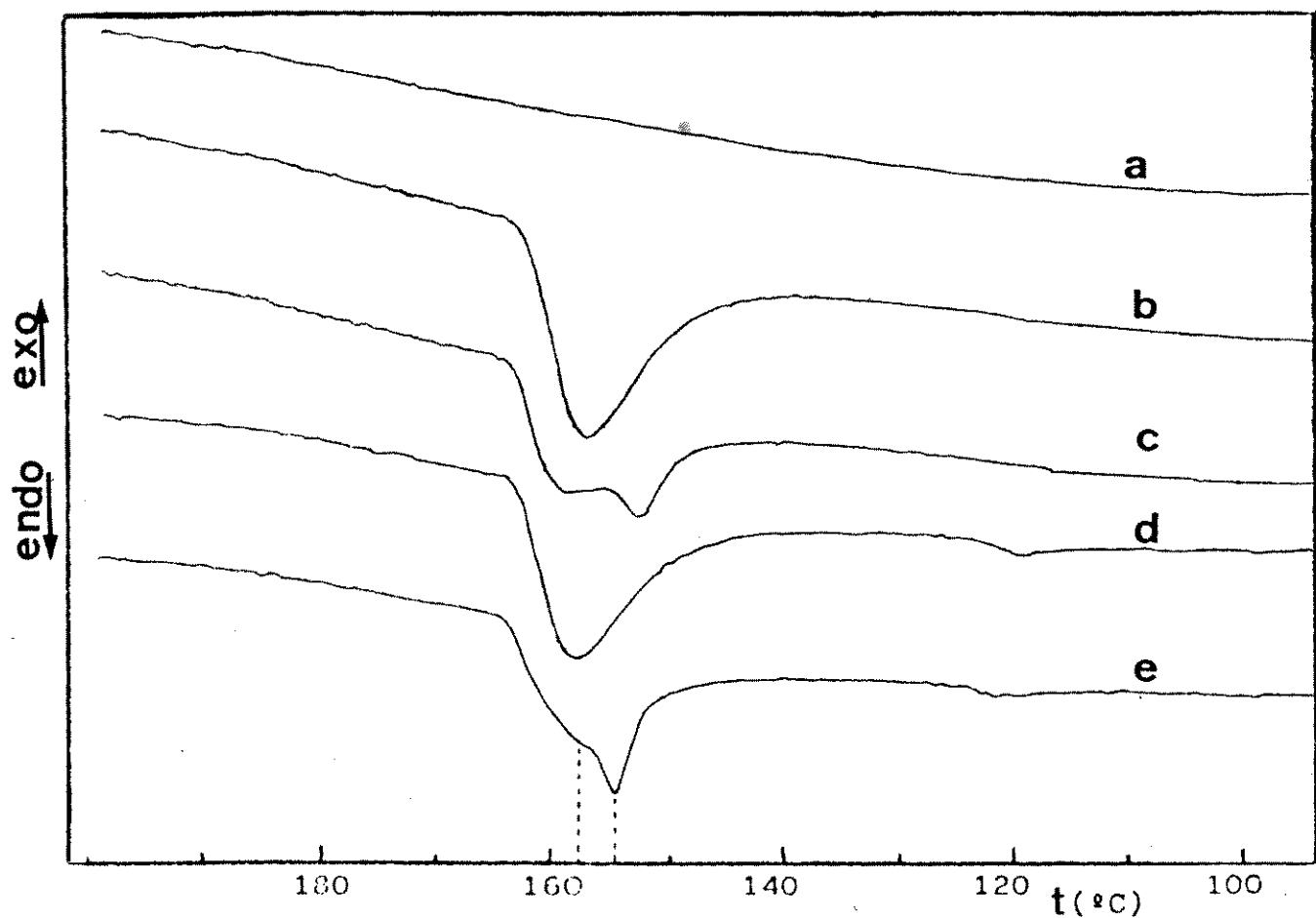


FIGURA 2.20: Curvas de DSC de filmes das frações do PP

(a) linha base

(b) 2.2D - 1ª Corrida

(c) 2.2D - 2ª Corrida

(d) 2.2F - 1ª Corrida

(e) 2.2F - 2ª Corrida

TABELA 2XIV: Temperatura de fusão (°C) dos precipitados de PP

Fração	1ª Corrida	2ª Corrida	
2.1D (pó)	157°	160°	153°
2.2D(filme)	157°	159°	152°
2.2F(filme)	158°	~158°	155°

As frações 2-1D, 2-2D e 2-2F fundem na mesma temperatura, 157°-158°C. A temperatura de fusão da fase α do i-PP (99-102), para amostras cristalizadas isotermicamente, varia entre 160° e 165°C. Nossos resultados são próximos, mas um pouco inferiores às temperaturas encontradas na literatura. O menor valor obtido pode ser explicado tendo em vista que a temperatura de fusão da fase α do i-PP é muito sensível a variações no tamanho dos cristalitos, espessura e perfeição do cristal, etc (103). Ela diminui quando o intervalo de super-resfriamento aumenta, isto é, com o decréscimo na temperatura de cristalização (99)(103). A presença de um único pico de fusão em nossas amostras evidencia a predominância de uma única forma cristalina do PP, a forma α .

Na 2ª corrida, o primeiro pico de fusão ocorre a 153°C e 152°C para as frações dispersas e a 155°C para a fração fibrosa. Tendo em vista que, a fase β do PP pode formar-se juntamente com a fase α , num dado intervalo de temperatura de cristalização (95)(98)(103), investigamos a possibilidade destes picos serem provenientes da fusão da forma cristalina β . Algumas evidências, entretanto, mostram que estes picos e aqueles observados a 160°, 159° e 158°C não podem ser atribuídos separadamente à fusão da forma β e da forma α . As evidências são:

As temperaturas de fusão das formas β e α citadas na literatura (98) (99) (103) são, respectivamente, 144°/160°C, 147°/165°C e 145°/160°C. As temperaturas observadas nas frações (153°C, 152°C e 155°C) são de 5° a 11°C mais altas do que as citadas para a fase β .

A intensidade dos dois picos são aproximadamente da mesma ordem de magnitude (figura 2.19, curva b e figura 2.20, curvas c, e). Os dados da literatura (99)(103)(104) têm mostrado que, mesmo sob condições favoráveis, a formação da fase β , sob rápido resfriamento do polímero fundido, é relativamente pequena comparada com a formação da fase α , mais estável. A intensidade do pico da forma β , neste caso, é muito menor do que a da forma α . Somente num caso especial (98), em que a amostra continha quase que 100% da forma β , observou-se duas endotermas de intensidades iguais, a 144°C e 160°C. Estas foram atribuídas, respectivamente, à fusão da forma β e da forma α formada por recristalização da forma β , após a sua fusão. Desta maneira, a intensidade dos picos a 153°C e 152°e 155°C não é compatível com a quantidade da fase β que eventualmente fosse formada.

Estes argumentos mostram que os picos a estas temperaturas não resultam da fusão da forma β .

O aparecimento de dois picos de fusão, em termogramas de amostras que haviam sido fundidas e consecutivamente resfriadas, foi verificado por Varga e outros (99) e Guerra e outros (101) (105). Estes pesquisadores observaram que os cristais obtidos na forma α eram metaestáveis. Em vista disso, eles recristalizavam após a fusão (1º pico) para uma forma α mais estável. O 2º pico então corresponde à fusão desta forma mais estável. A recristalização é atribuída a modificações no tipo de esferulitos formados (99) ou à transição de uma fase α_1 , menos ordenada com relação ao

posicionamento "up" e "down" das cadeias, para uma fase α_2 , mais ordenada (101)(105). Guerra e outros (101)(105) consideram que existe um contínuo de modificações intermediárias entre estas duas fases, α_1 e α_2 . Napolitano e outros (105a) relatam que sob rápida cristalização do polímero fundido a forma obtida é a α_1 . Esta, por razões cinéticas, não se converte na forma α_2 a temperaturas muito inferiores à temperatura de fusão. A transição α_1/α_2 somente ocorre por fusão de α_1 .

As temperaturas de fusão do i-PP, citadas na literatura, nestes casos de dupla fusão da forma α , são: 158°/164°C (99), 154°/164°C (101), 153°/159° C(104) e 161°/167°C(105). As temperaturas de fusão observadas em nossas amostras, na 2ª corrida foram: 153°/160° C, 152°/159° C para as frações dispersas e 155°/158° C para a fração fibrosa.

Comparando os nossos resultados com os da literatura, verificamos que eles são semelhantes. Desta forma, sugerimos que a dupla temperatura de fusão apresentada na 2ª corrida pelas frações dispersas e fibrosa é devida à fusão de dois tipos distintos de cristais da mesma forma cristalina α , ou seja, uma forma α metaestável, após a sua fusão, recristaliza para dar uma forma α mais estável.

Desde que o intervalo de temperatura para a ocorrência da recristalização foi menor na fração fibrosa (3°C) do que nas frações dispersas (7°C), a fração fibrosa recristaliza em menor extensão do que estas. Em vista disso, o 2º pico observado na fração fibrosa aparece apenas como um ombro.

Tendo em vista que os cristais metaestáveis da fração fibrosa fundem a 155°C enquanto que os cristais metaestáveis das frações dispersas fundem a 153° e 152°C, sugerimos que estes são distintos entre si. Ou seja, os processos de fusão e rápido res-

friamento das frações dispersas e da fração fibrosa (2ª corrida) levaram à formação de tipos distintos de cristais metaestáveis da mesma modificação α .

Na figura 2.19, curvas a e b e na figura 2.20, curvas d e e, identificamos um pico em torno de 123°C e 120°C, respectivamente, de muito menor intensidade que os picos de fusão do PP. Como já havíamos mencionado na seção 2.3.2.3, as frações dispersas e fibrosa são misturas de PP com uma pequena quantidade de unidades etilênicas, desta forma nós atribuímos esses picos à fusão de polietileno. Concluimos então que, o filme de PP utilizado nos experimentos é uma blenda física de polipropileno e polietileno com pequeno teor deste último.

A seguir resumimos as conclusões dos ensaios de DSC:

1. As frações fibrosa e dispersa dão um único pico de fusão, a 158°C e 157°C, respectivamente. Estes são atribuídos à fusão da forma α do PP que não corresponde à forma α mais estável.

2. Os processos de fusão e rápido resfriamento dos filmes formados com a fração dispersa e com a fração fibrosa levam à formação de tipos distintos de cristais metaestáveis da mesma modificação α . Estes cristais, após sua fusão, recristalizam na forma α estável.

2.3.5 Caracterização e análise dos precipitados de PP por microscopia óptica.

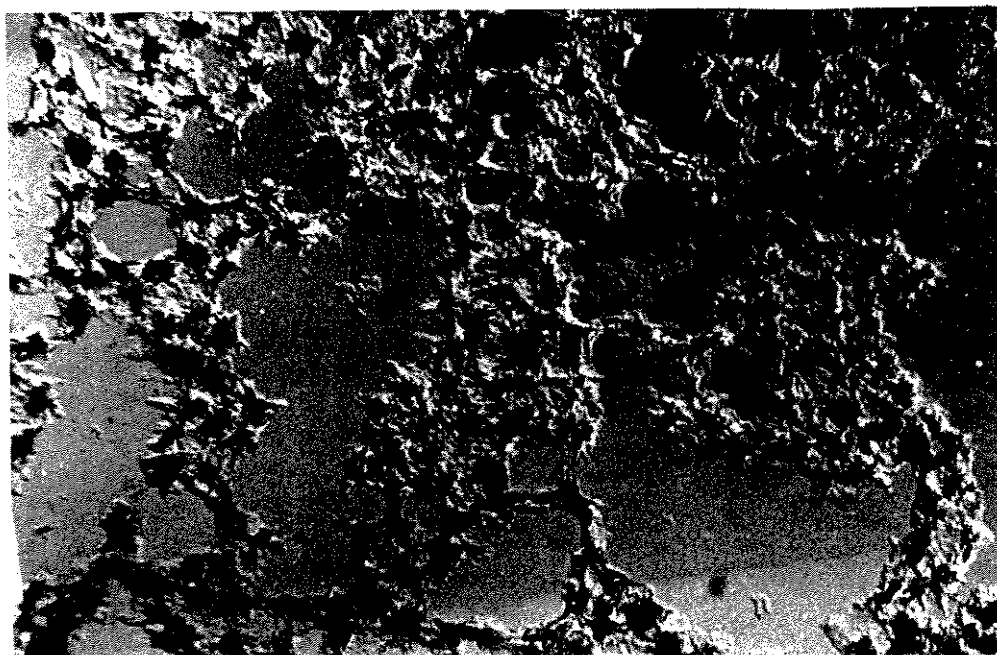
Micrografias das frações 2.2D e 2.2F são dadas nas figuras 2.21 e 2.22. A figura 2.21 mostra que a fração 2.2D é constituída de uma região birrefringente, circundada por uma região não birrefringente. A região birrefringente tem a forma de grãos irregulares, cujos diâmetros variam entre 16 a 67 μ m. Em torno dos diversos grãos observamos uma região de menor birrefringência, a qual distribui-se radialmente para fora dos grãos.

A figura 2.22 mostra uma micrografia de uma das fibras da fração 2.2F. Suas dimensões foram de 4 cm de comprimento e em média de 25 μ m de espessura. Este material em toda a sua extensão é birrefringente.

Os filmes das frações 2.2D e 2.2F, obtidos por dissolução da fração e reprecipitação por evaporação do solvente, que foram utilizados nas análises por espectrofotometria no IV, foram também examinados ao microscópio (figuras 2.23 e 2.24).

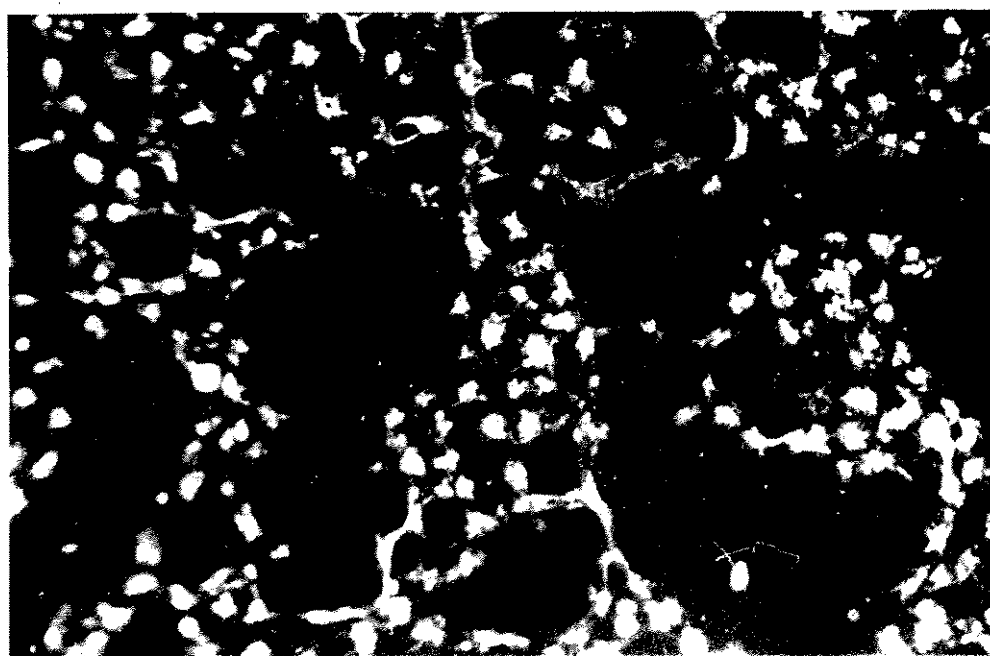
O filme da fração 2.2D (figura 2.23) mostra regiões não birrefringentes alternadas com regiões birrefringentes. A parte birrefringente é constituída principalmente, por micro-fibrilos de aproximadamente 3 μ m de espessura. No canto esquerdo da figura 2.23b observamos uma estrutura mais birrefringente que as demais com aproximadamente 20 μ m de espessura.

O filme da fração 2.2F apresentado na figura 2.24 mostra regiões muito mais birrefringentes que o anterior. Estas são formadas por uma grande quantidade de fibras, cujas espessuras variam entre 20 a 50 μ m. Material birrefringente, de forma granular, também distribui-se por toda a extensão do filme. A estrutura fibrosa persiste no filme da fração 2.2F mesmo após os processos de dissol-



a

200 μm



b

FIGURA 2.21 -Micrografia óptica da fração 2.2D do PP
(a) sob luz polarizada (b) com polarizador e analisador cruzados.

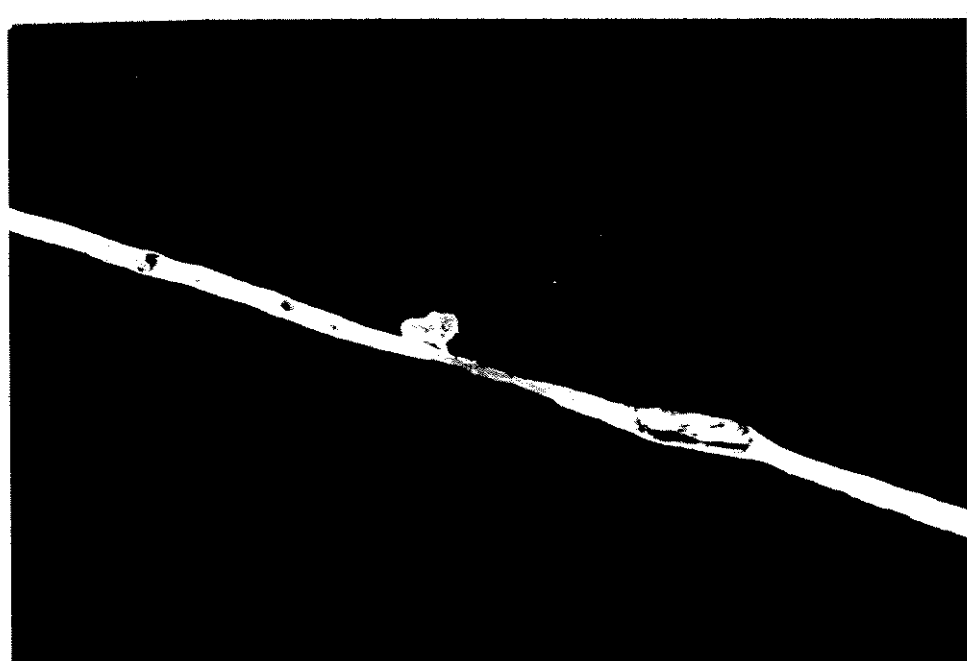


FIGURA 2.22 - Micrografia óptica da fração 2.2F do PP
 (a) sob luz polarizada (b) com polarizador e analisador cruzados.

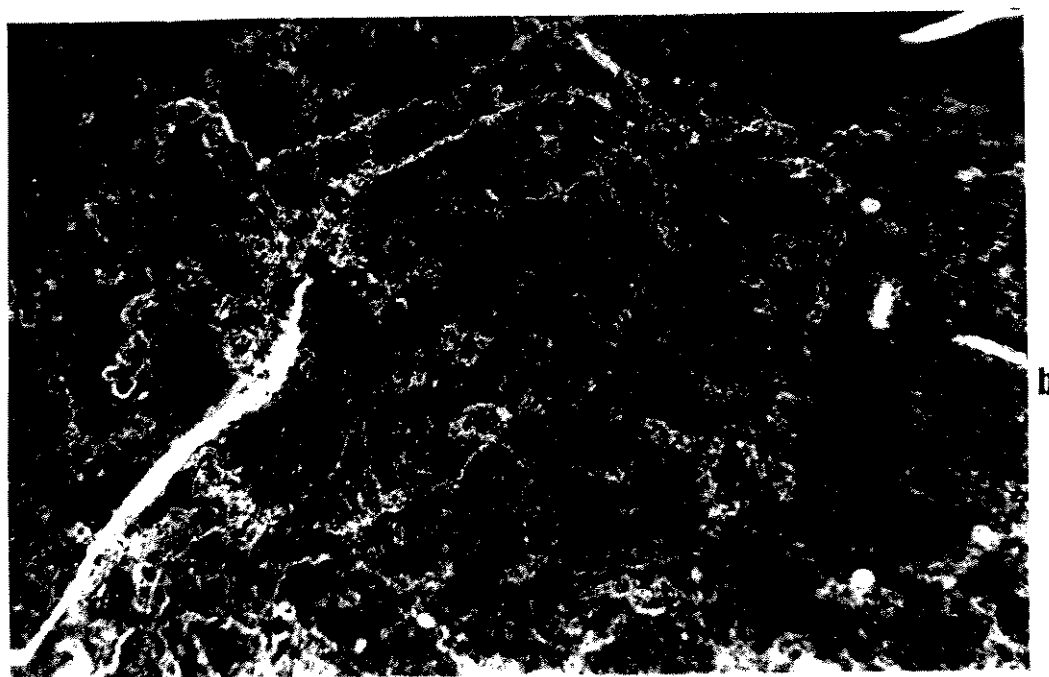
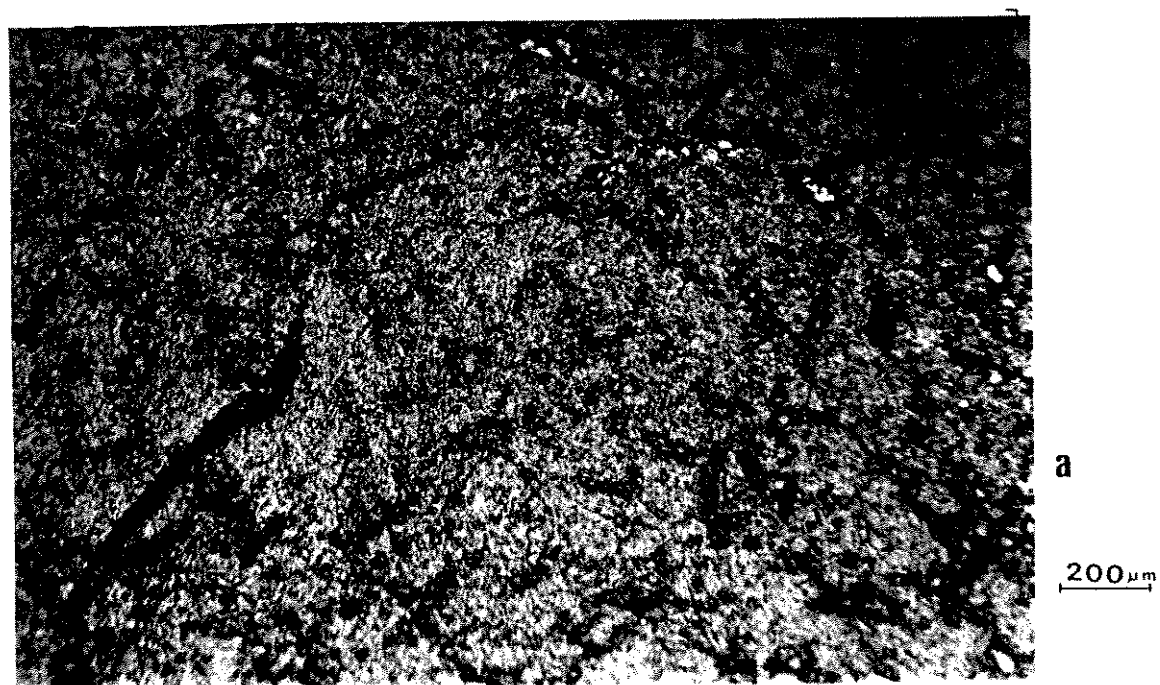


FIGURA 2.23: Micrografia óptica do filme da fração 2.2D do PP
(a) sob luz polarizada (b) com polarizador e analisador cruzados.

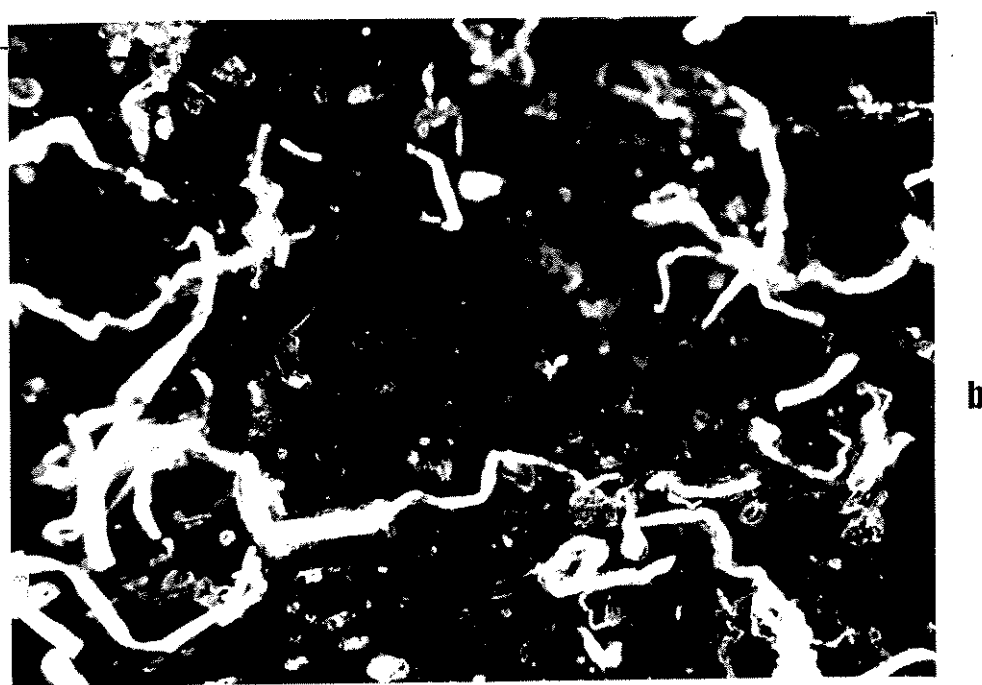
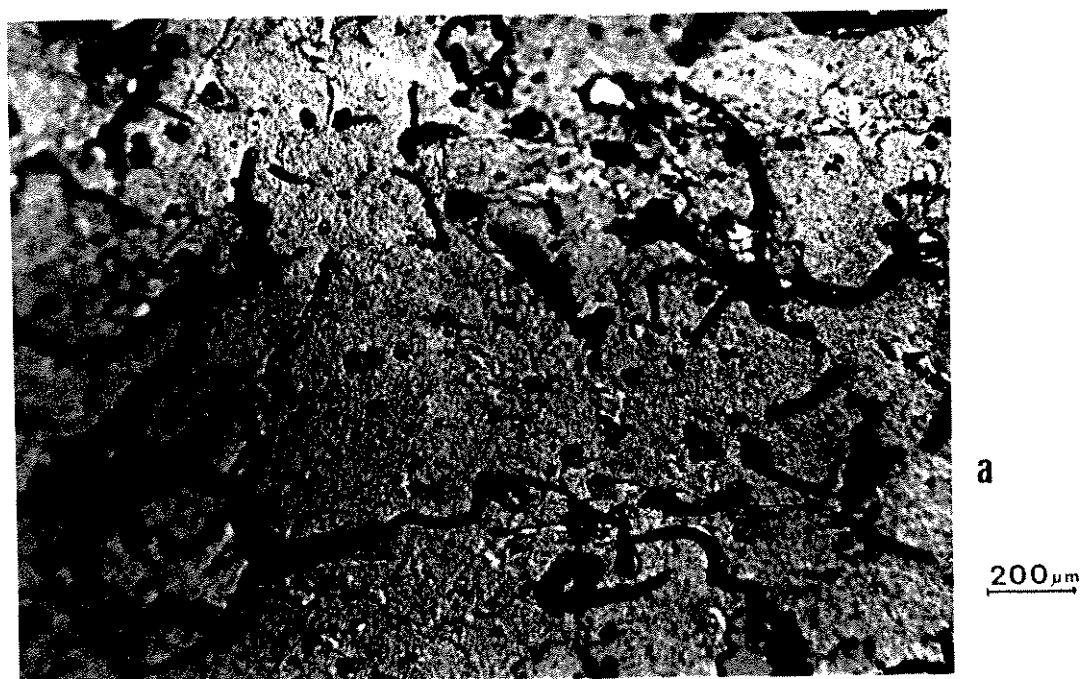


FIGURA 2.24: Micrografia Óptica do filme da fração 2.2F do PP
 (a) sob luz polarizada (b) com polarizador e analisador cruzados.

lução da fração e reprecipitação por evaporação do solvente. No filme da fração 2.2D esta estrutura é rara.

Em virtude das diferenças de morfologia e birrefringência observadas entre os filmes da fração 2.2F e 2.2D e tendo em vista que a fração 2.2F é mais cristalina do que a fração 2.2D (evidenciado por difração de raios x, secção 2.3.3.), concluímos das micrografias que:

- As diferenças de largura de banda e de intensidades relativas, observadas nos espectros no IV dos filmes destas frações (figura 2.12, secção 2.3.2.1), são devidas a diferenças de orientação das cadeias e cristalinidade nos filmes.

2.3.6 Caracterização e análise dos precipitados de PEAD por difração de raios X

A cristalinidade e a estrutura cristalina das frações 2.3D e 2.3F, obtidas na precipitação do PEAD, foram investigadas por difração de raios X. No caso da fração 2.3D, registramos 3 difratogramas: i) após 32 horas de secagem das amostras, ii) após 26 e iii) 191 dias de armazenamento destas amostras em dessecador (as condições de secagem e armazenamento foram descritas na figura 2.11). As curvas obtidas e os planos cristalográficos correspondentes a cada reflexão (80)(106-107) são dadas na figura 2.25.

Da fração 2.3F, registramos um único difratograma após 26 dias de armazenamento (figura 2.26). Nesta figura, apresentamos também o difratograma do filme de PEAD utilizado na precipitação e um difratograma da literatura(82).

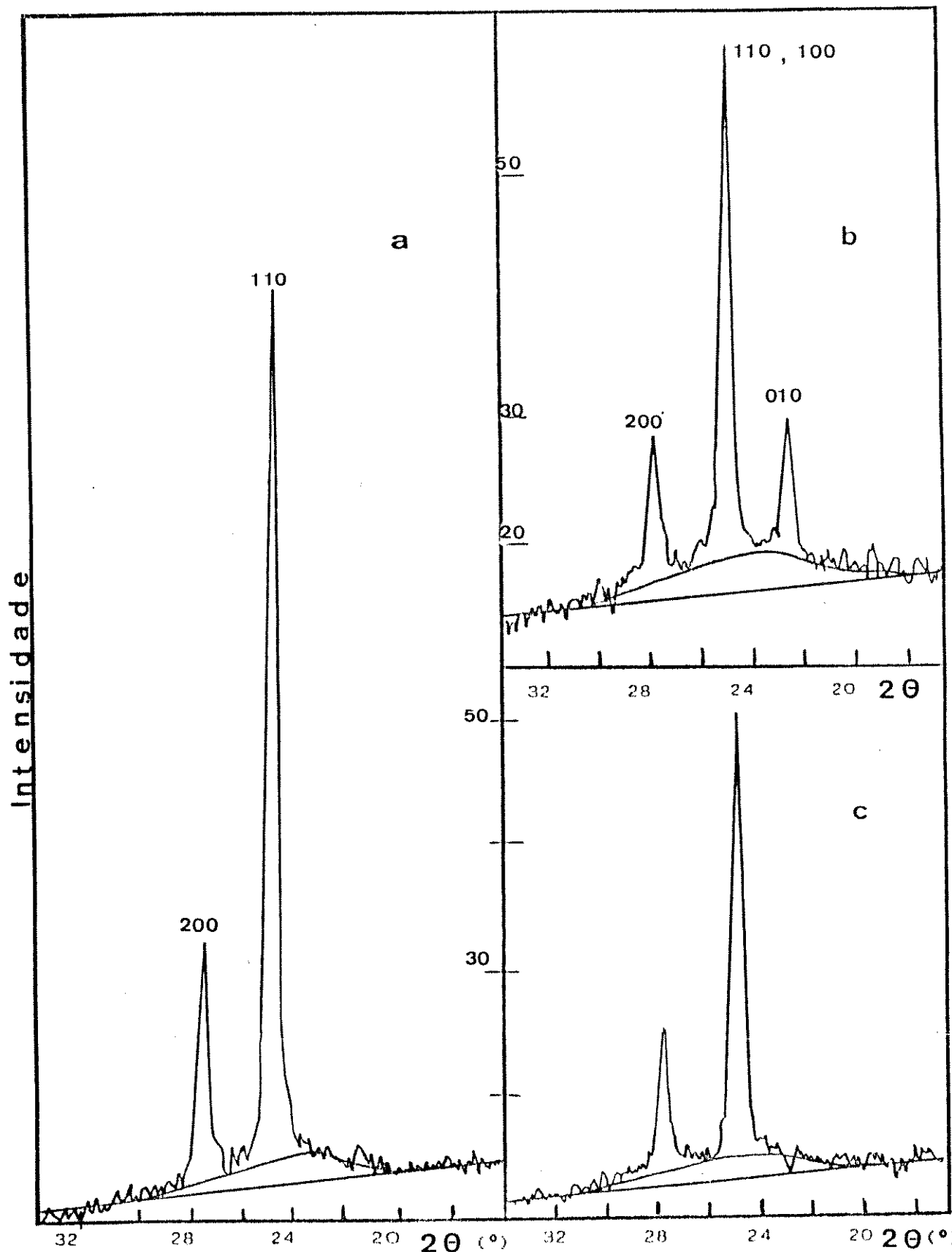


FIGURA 2.25: Difratoograma de raios X da fração 2.3D do PEAD após os seguintes tempos de envelhecimento da amostra: (a) 0 (b) 26 (c) 191 dias
 [200], [110] - planos da forma ortorrômbica; intensidades das reflexões: média e muito forte, respectivamente.
 [100], [010] - planos da forma pseudo-monoclínica; intensidade das reflexões : fraca e média. (106-107).

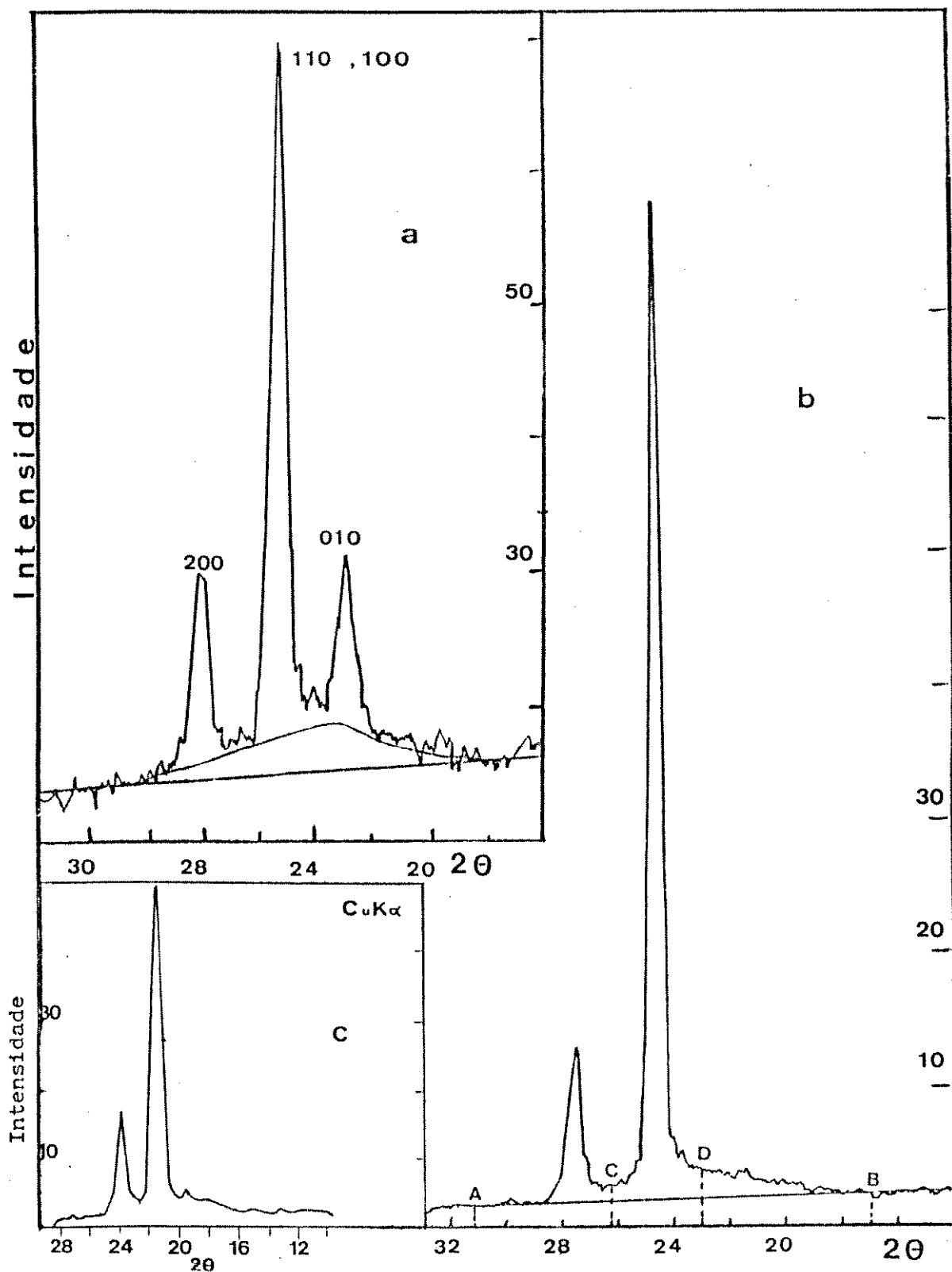


FIGURA 2.26: Difratograma de raio X: (a) fração 2.3F do PEAD após 26 dias de envelhecimento, (b) filme do PEAD utilizado na precipitação, (c) referência 82. [200]. [110] - planos da forma ortorrômbica; intensidades das reflexões: média e muito forte, respectivamente. [100], [010] - planos da forma pseudo-monoclínica; intensidade das reflexões: fraca e média. (106-107).

A linha de demarcação entre o espalhamento cristalino e o amorfo foi estimada pelo método de Hermans-Weidinger (96), da seguinte forma:

i) arbitramos os ângulos em A (31°) e em B (17°), figura 2.26b, nos quais a intensidade das reflexões cristalinas e amorfas são consideradas iguais a zero.

ii) arbitramos o ângulo em C (26.2°), no qual a intensidade da reflexão cristalina é considerada zero.

iii) marcamos o ponto D (23°) correspondente ao ponto em torno do qual a intensidade do halo é máxima (108).

iv) os pontos A e B definem a reta que separa o espalhamento coerente do incoerente.

v) a curva traçada pelos pontos ACDB define a linha de demarcação entre o espalhamento cristalino e o amorfo.

Nos difratogramas b da figura 2.25 e a da figura 2.26, há uma discreta superposição das reflexões [110] da forma ortorrômbica e [100] da forma "pseudo-monoclinica". A reflexão [010] está na região do máximo do espalhamento difuso. Isto diminui a precisão do traçado da linha de demarcação entre picos e halo. Além disso, o espalhamento difuso pode não ser devido somente a um arranjo puramente aleatório das moléculas, mas também a defeitos no estado cristalino. Desta forma, a cristalinidade determinada pelas intensidades integradas está sujeita a críticas (tabela 2.XV). Por isto, as comparações entre os valores da cristalinidade de amostras com padrões difratográficos diferentes devem ser feitas com cuidado.

Os ângulos (2θ), as intensidades I_{hkl} , medidas pela altura dos picos em cm, e as intensidades relativas I_{110}/I_{200} , $I_{010}/I_{110,100}$ e $I_{110,100}/I_{200}$ são indicadas na tabela 2XVI.

TABELA 2.XV: Cristalinidade das frações de PEAD

Fração	I_c/cm^2	I_a/cm^2	I_a/I_c	X_c
2.3D(0)*	6,21	1,71 ^b	0,28	0,78
2.3D(26)	4,74±0,06 ^a	2,40 ^b	0,51±0,01	0,66±0,01
2.3D(191)	3,60±0,06	1,38 ^b	0,38±0,01	0,72±0,01
2.3F(26)	7,56±0,06	2,64±0,06 ^a	0,35±0,01	0,74±0,01

(*) tempo de envelhecimento em dias.

(a) reprodutibilidade nas medidas, em duplicata, da área.

(b) foi feita uma segunda medida e encontrado o mesmo valor.

TABELA 2.XVI: Dados cristalográficos das frações de PEAD

Planos hkl	[010]		[110][100]		[200]		$\frac{I_{110}}{I_{200}}$	$\frac{I_{110}}{I_{110}+I_{200}}$	$\frac{I_{110}+I_{200}}{I_{200}}$
Fração	2 θ /°	I/cm	2 θ /°	I/cm	2 θ /°	I/cm			
2.3D(0)*			24,7	17,4	27,5	4,9	3,6		
2.3D(26)	22,5	2,8	24,9	10,4	27,8	2,9		0,27	3,6
2.3D(191)			24,9	9,0	27,7	2,9	3,1		
2.3F(26)	22,7	3,4	25,0	13,0	27,9	3,4		0,26	3,8
PEAD(filme) ^a			24,7	18,7	27,5	2,9	6,4		

(a): filme de PEAD utilizado na precipitação.

(*): tempo de envelhecimento em dias

i: As frações dispersas, a fibrosa e o PEAD(filme) apresentam reflexões a 2θ em torno de 24,9° e 27,7°, que são atribuídas a uma cela unitária ortorrômbica (80)(106)(109).

ii: a fração dispersa e a fração fibrosa, após 26 dias de envelhecimento, apresentam as reflexões características da estrutura ortorrômbica e também uma reflexão a 22,5° e 22,7° (2ª coluna), respectivamente. Esta é atribuída a uma cela unitária "pseudo-monoclínica" (106)(107)(110).

iii: a fração fibrosa tem cristalinidade maior do que a

fração dispersa, respectivamente, 0.74 e 0.66. (tabela 2.XV)

Com relação à fração dispersa, observamos que durante o envelhecimento ocorrem variações na estrutura cristalina e na cristalinidade. As transformações que ocorreram neste precipitado, no período de 0 a 191 dias são esquematicamente descritas na figura 2.27. Pode-se observar que o PEAD na fração dispersa cristaliza na forma ortorrômbica. Após 26 dias de envelhecimento encontramos cristais na forma ortorrômbica e na forma "pseudo-monoclínica". Isto também é verificado na fração fibrosa. No período de 0 a 26 dias a cristalinidade variou de 0,78 para 0,66. Após 191 dias, a forma "pseudo-monoclínica" não mais está presente na amostra e a cristalinidade foi igual a 0,72.

A estrutura "pseudo-monoclínica" ou triclínica tem sido observada na literatura sempre simultaneamente com a estrutura ortorrômbica e em bem menor quantidade do que esta. O valor da relação $I_{110}/I_{110,100}$ é igual a 0,3 (110a). Ela aparece em uma grande variedade de polietilenos, normalmente os cristalizados a partir do polímero fundido (106-107)(110-111), em esferulitos, axialitos (106)(112) e em monocristais (106)(113).

As duas estruturas diferem apenas com relação a orientação mútua dos planos dos zigzagues das cadeias de carbono (106-107). Na forma "pseudo-monoclínica" os planos de todas as moléculas são paralelos. Na ortorrômbica, os planos das cadeias nos quatro cantos da célula unitária são paralelos entre si e o da cadeia no centro da célula é perpendicular a estes. Através da rotação de aproximadamente de 90° desta cadeia central em torno de seu próprio eixo, obtém-se a estrutura "pseudo-monoclínica". Esta é uma fase metaestável, de maior energia, menor densidade e menor ponto de fusão do que a fase ortorrômbica.

A fase "pseudo-monoclínica" forma-se em consequência de

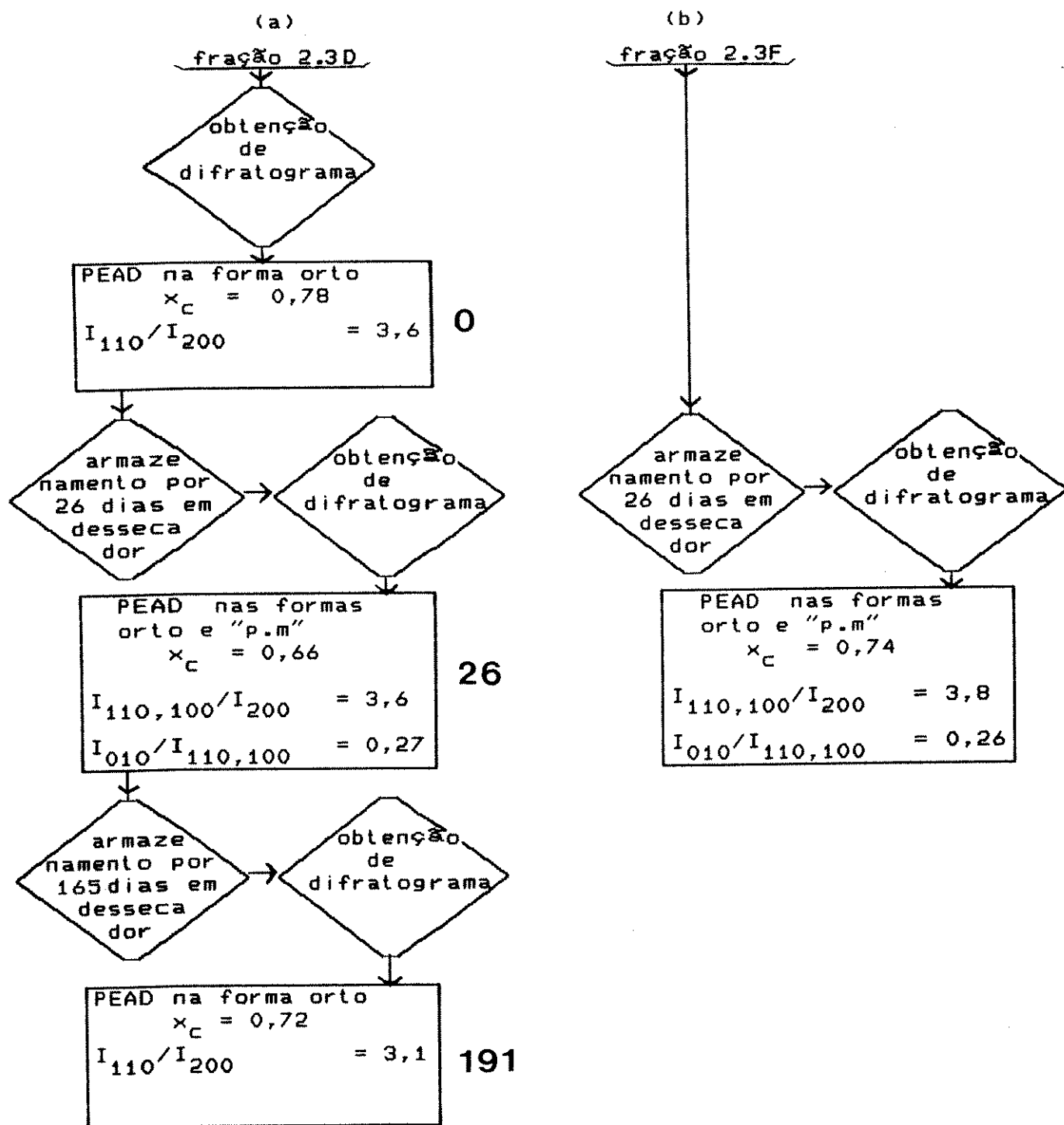


FIGURA 2.27: a) Transformações ocorridas na fração 2.3D do PEAD após 0, 26, 191 dias de envelhecimento. b) características da fração 2.3F após 26 dias de envelhecimento.

I_{110}, I_{200} : intensidades da forma ortorrômbica (orto).
 $I_{110,100}$: intensidade das formas ortorrômbica e "pseudo-monoclinica" ("p.m"), com pequena contribuição desta.
 I_{010} : intensidade da forma "pseudo-monoclinica"
 x_c : fração em massa do polímero cristalino.

□ resultados ◇ operações

acentuada pressão ou stress (107-108)(110-111)(113) ou em consequência de defeitos na rede durante a cristalização rápida ou secagem do gel (106-107). Ela pode ser facilmente convertida na forma ortorrômbica por "annealing" a temperaturas próximas ao ponto de fusão (106-107).

As transformações que ocorreram na fração dispersa, no período de 0 a 26 dias de envelhecimento, mostram que uma porção amorfa deste precipitado cristaliza lentamente na forma meta-estável. A diminuição no valor da cristalinidade, verificada neste período, indica apenas que a avaliação do espalhamento difuso foi super estimada. Isto em parte, está associado à arbitrariedade no traçado da curva que separa o espalhamento cristalino do difuso, como também sugere que os novos cristais formados acumulam considerável quantidade de imperfeições. Estes cristais, com o posterior envelhecimento, espontaneamente se convertem na forma ortorrômbica.

As conclusões obtidas nesta secção são as seguintes:

- 1.A fração fibrosa do PEAD é mais cristalina do que a fração dispersa.
- 2.Na fração fibrosa, durante o envelhecimento, coexistem as formas cristalinas ortorrômbica e "pseudo-monoclínica".
- 3.A fração dispersa recristaliza lentamente. A fase "pseudo-monoclínica" aparece como intermediária na transição do amorfo para o estado cristalino estável.

2.3.7. Caracterização e análise dos precipitados de PEAD por espectrofotometria no IV

Amostras das frações 2.3D e 2.3F, após serem analisadas por difração de raios X, foram dissolvidas e evaporadas sobre janelas de NaCl obtendo-se um filme (o procedimento foi descrito na figura 2.11). Os espectros no IV destes filmes são dados na figura 2.28. Os filmes foram então armazenados em dessecador e depois de 48 e 45 dias registramos novos espectros (figura 2.28 c-d). A curva e desta figura corresponde ao espectro do filme de PEAD utilizado na precipitação.

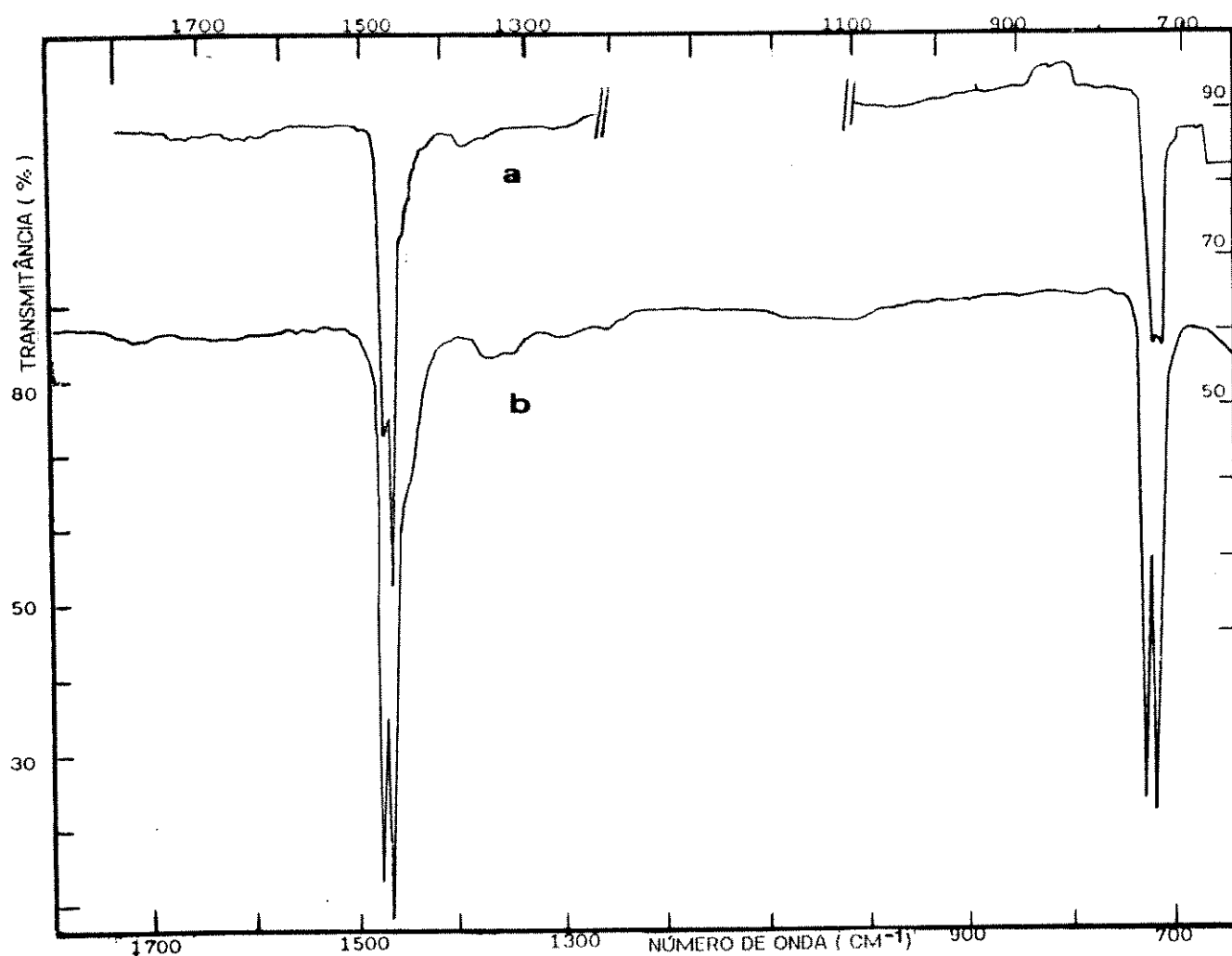


Figura 2.28: Espectro no IV das frações do PEAD : (a) 2.3D , (b) 2.3F
O espectro (a) foi obtido com o espectrofotômetro Shimadzu IR-408
(ψ) indica pontos da linha base.

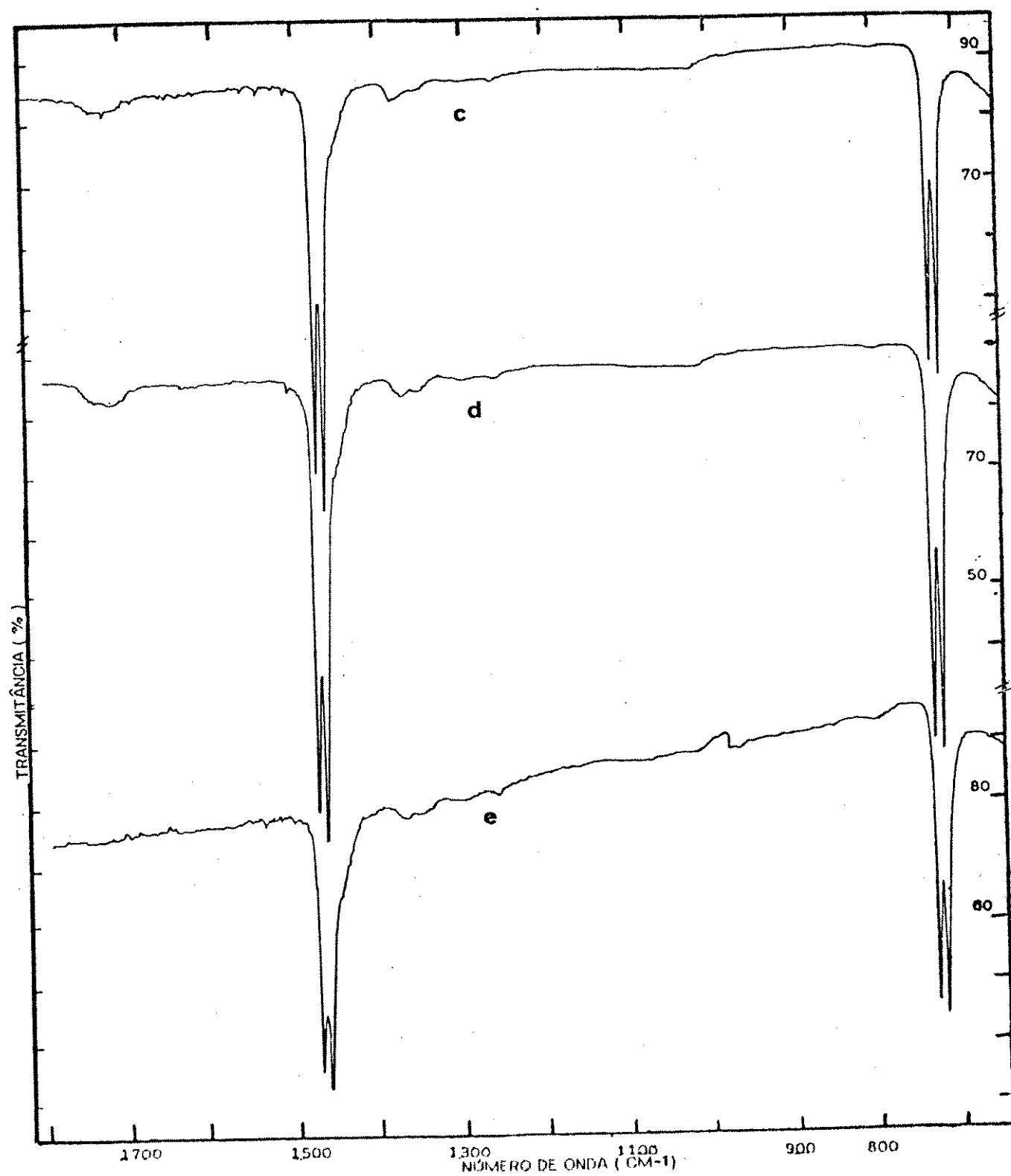


Figura 2.28: Espectro no IV das frações do PEAD
(c) 2.3D (48)* (d) 2.3F (45)* (e) filme do PEAD utilizado na precipitação. (*) tempo de envelhecimento em dias.

As absorbâncias, nos máximos, e razões de absorbâncias são dadas nas tabelas 2.XVII e 2.XVIII

TABELA 2.XVII: Absorbância (A) no intervalo 1800-700cm⁻¹ das frações de PEAD.

N.de Onda / Fração	1735 cm ⁻¹	1378 cm ⁻¹	730 cm ⁻¹	723 cm ⁻¹
2.3D ^(a)	0,003	0,013 ± 0,002	0,202	0,204 ± 0,003
2.3F	0,005	0,018 ± 0,002	0,580	0,611 ± 0,007
2.3D(48)*	0,013	0,017 ± 0,002	0,361	0,386 ± 0,004
2.3F(45)	0,018	0,017 ± 0,002	0,554	0,586 ± 0,007
PEAD(filme) ^(b)	" 0	0,015 ± 0,002	0,308	0,329 ± 0,004

(a)espectro varrido com o espectrofotômetro Shimadzu IR-408

(*)tempo de envelhecimento em dias

(b) filme do PEAD utilizado na precipitação

TABELA 2.XVIII: Razões de absorbâncias no intervalo 1800-700cm⁻¹ das frações do PEAD.

Fração	A(1378)/A(723)	A(730)/A(723)	A(1735)/A(723)
2.3D ^(a)	0,064 ± 0,010	0,99	0,015
2.3F	0,029 ± 0,003	0,95	0,008
2.3D(48)*	0,044 ± 0,005	0,94	0,034
2.3F(45)	0,029 ± 0,003	0,95	0,031
PEAD ^(b) (filme)	0,046 ± 0,006	0,94	

(a)espectro varrido com o espectrofotômetro Shimadzu IR-408

(*)tempo de envelhecimento em dias

(b) filme do PEAD utilizado na precipitação

i: A razão A(1735)/A(723) (grupos C=O/grupos CH₂) é maior nas frações envelhecidas do que nas não envelhecidas. O aumento da intensidade de absorção por grupos C=O com o envelhecimento demonstra que estes grupos são decorrentes da oxidação das amostras. A quantidade relativa de material oxidado nas frações, dispersa e fibrosa, envelhecidas é aproximadamente a mesma.

ii: A razão de intensidades $A(730)/A(723)$ é de 0,95 para 2.3F(45) e 0,94 para 2.3D(48). Portanto, a cristalinidade do PEAD nos filmes destas frações é aproximadamente a mesma (88). Isto pode ser devido, em parte, à própria dissolução e recristalização na preparação dos filmes.

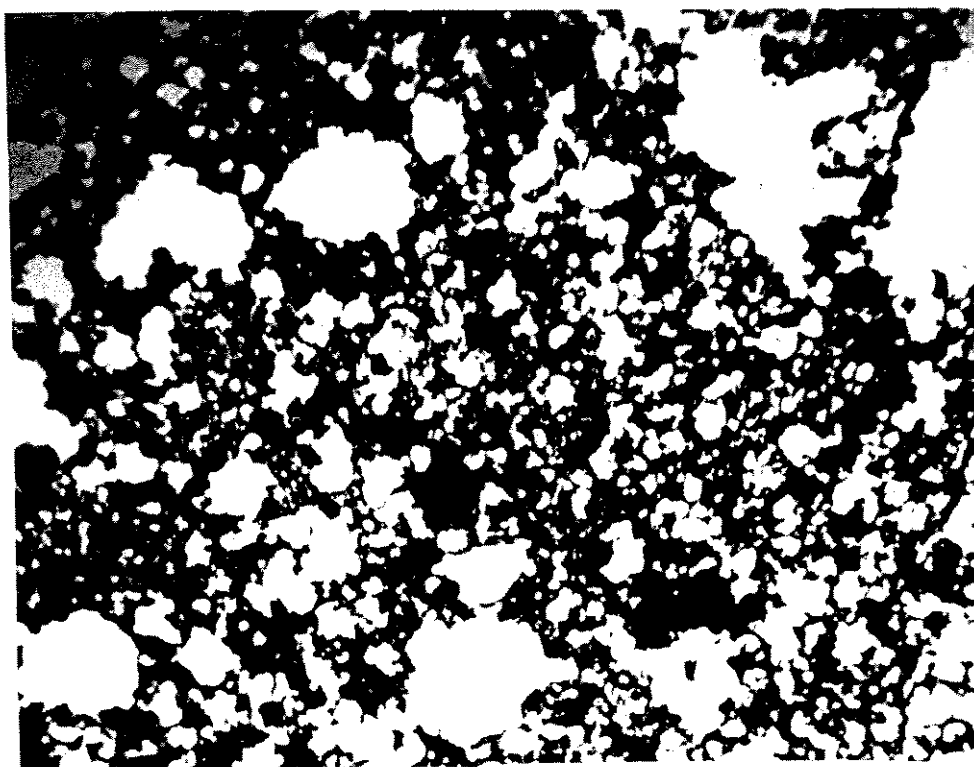
iii: A razão $A(1378)/A(723)$ é maior na fração dispersa e no PEAD (filme) do que na fração fibrosa. Ela expressa a relação entre a intensidade de absorção por grupos CH_2 e a intensidade de absorção por grupos $\text{CH}_2(88)(91)$. Quanto maior é a razão de intensidades entre estas bandas menor é a massa molar média do polímero ou maior é o grau de ramificação das cadeias.

Conclui-se que, a fração fibrosa é constituída da fração do polímero contendo maior massa molar média e/ou menor grau de ramificação.

2.3.8. Caracterização e análise dos precipitados de PEAD por microscopia óptica.

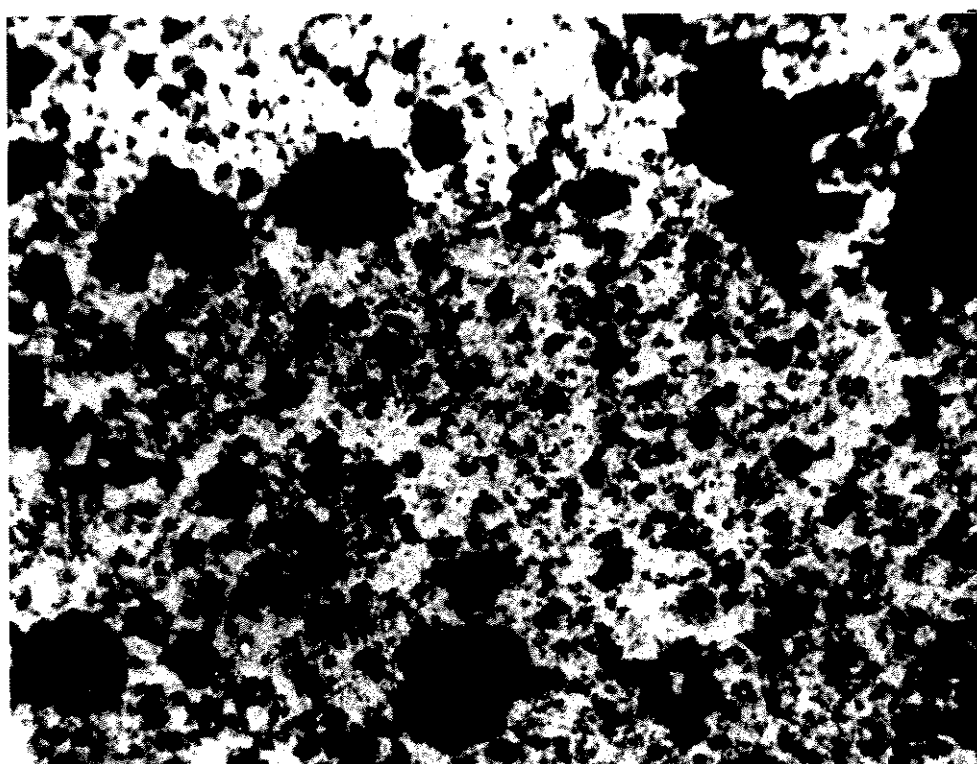
Na figura 2.29, observamos que a fração dispersa do PEAD é formada por agregados de partículas de dimensões micrométricas. Estas partículas mostram-se pouco birrefringentes.

A figura 2.30, mostra a micrografia de dois feixes da fração fibrosa do PEAD. A porção volumosa do lado direito da foto representa alguns dos feixes de PEAD que se entrelaçaram.



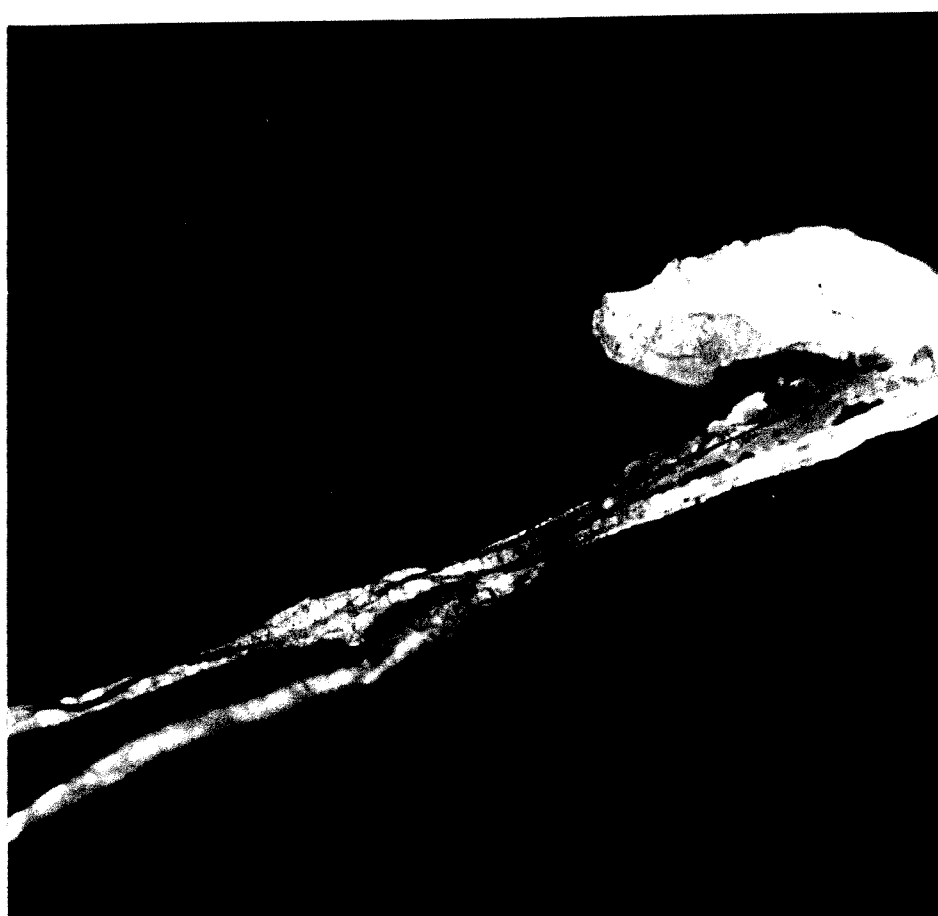
a

200 μ m



b

FIGURA 2.29: Micrografia óptica da fração 2.3D do PEAD
(a) sob luz polarizada (b) com polarizador e analisador cruzados.



200 μ m

FIGURA 2.30: Micrografia óptica da fração 2.3F do PEAD com polarizador e analisador cruzados.

2.4. CONCLUSÃO:

A dissolução de polipropileno(PP) e polietileno de alta densidade(PEAD) e a sua reprecipitação por resfriamento e adição de não solvente, sob agitação a 1300 rpm, levam à formação de duas fases ricas em polímero e uma fase rica em solvente e não solvente. Na separação das fases ocorre o fracionamento do polímero de acordo com : a) massa molar e/ou estrutura química (sequências da unidade monomérica segundo uma arrumação "cabeça-cauda" e taticidade) no caso do PP (ver secção 2.3.2.4), b) massa molar e/ou ramificação das cadeias no caso do PEAD (ver secção 2.3.7).

As espécies de maior massa molar e/ou maior número de sequências com uma arrumação regular "cabeça cauda", no caso do PP, e/ou menor grau de ramificação, no caso do PEAD, separam-se da solução na forma de um gel. O gel adere ao agitador e com a adição de não solvente forma fibras que se entrelaçam no agitador. A quantidade de fibras de PEAD é três vezes maior que a de PP. As demais espécies separam da solução na forma de partículas globulares, que se dispersam facilmente no líquido-mãe.

Os dois tipos de precipitados possuem características estruturais e comportamento relativo à recristalização diferentes:

i) Os precipitados fibrosos do PP e do PEAD são mais cristalinos do que os respectivos precipitados globulares. Estes recristalizam lentamente. Material amorfo do PEAD recristaliza na forma "pseudo-monoclínica" que espontaneamente se converte na forma ortorrômbica.

ii) O precipitado fibroso do PP cristaliza na forma α enquanto que o globular cristaliza nas formas α e β .

iii) O filme formado com o precipitado globular do PP recristaliza com o envelhecimento. O filme obtido com o precipitado

fibroso é mais estável e mais orientado (birrefringente) que o anterior.

iv) Cada filme, após fusão e rápido resfriamento, dá um tipo distinto de cristal metaestável de PP na forma α . No filme feito com o precipitado fibroso, os cristais são mais ordenados com relação ao posicionamento "up" e "down" das cadeias que no filme do precipitado globular. Estes cristais, após a sua fusão, recristalizam numa forma α mais ordenada e estável.

A formação do gel que adere ao agitador é atribuída ao efeito da extensão das cadeias poliméricas resultante do cisalhamento aplicado à solução. Este efeito foi mais pronunciado nas espécies de maior comprimento de cadeia e/ou mais esteroespecíficas. Estas são separadas devido ao decréscimo nas suas solubilidades ao passarem de uma conformação de novêlo ao acaso (114) para um estado estendido de mais baixa entropia conformacional(51). Isto modifica o potencial químico do polímero em solução levando à separação de fase, como foi encontrado por Ver Strate e Philippoff (61) e Rangel-Nafaile e colaboradores (40). O fracionamento que foi observado pode, em parte, ser entendido com base no formalismo proposto por Vrahopulou-Gilber e McHugh (51) por dois motivos: 1º) a formação de uma fase líquida concentrada (gel), induzida pelo cisalhamento, ocorre conforme é previsto, 2º) as espécies de maior massa molar são as menos solúveis sob cisalhamento, ou seja, elas têm o mesmo comportamento que nos sistemas poliméricos não cisalhados. Os sistemas para os quais este formalismo foi desenvolvido são sistemas próximos ao equilíbrio; devemos lembrar portanto, que os experimentos descritos nesta tese foram realizados em condições fora do equilíbrio (sob rápido resfriamento e agitação a 1300rpm).

PRECIPITAÇÃO DE MISTURAS DE PP COM PEAD A PARTIR DE SOLUÇÃO, SOB AGITAÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

3.1.1. Misturas de polímeros

Nas últimas décadas tem havido um interesse crescente no sentido de melhorar ou modificar certas propriedades de um polímero, a partir da mistura física, ou mesmo da sua modificação química por enxertia, com outro homo ou copolímero, de uma forma economicamente viável. As novas propriedades obtidas vão depender da natureza, estabilidade térmica e estado físico do polímero original e do material adicionado, da proporção dos componentes na mistura, das interações entre os componentes, assim como das etapas de processamento às quais eles serão submetidos.

O método de preparação de uma mistura polimérica, também chamada de liga polimérica, blenda ou poliblanda, tem influência considerável sobre as suas propriedades. As misturas poliméricas podem ser produzidas de duas maneiras: 1) misturando-se dois polímeros formados separadamente (blendas físicas), 2) por polimerização "in situ" de um monômero na presença de um polímero já formado (blendas químicas) (121).

O objetivo da mistura é promover o contacto íntimo entre os componentes facilitando a relaxação de qualquer gradiente de concentração de não equilíbrio (117b). Geralmente, a mistura é auxiliada por solventes, calor ou ambos e o cisalhamento da mistura

é requerido. O limite de mistura é entretanto determinado principalmente por fatores termodinâmicos: concentração de equilíbrio e energia interfacial.

Uma mistura polimérica pode ser produzida a partir dos polímeros fundidos (121), numa extrusora ou em misturador de rolos (118) (blendas mecânicas ou mecano-químicas); a partir da mistura de latexes de ambos os polímeros (blendas de latexes) ou a partir da mistura de soluções de cada um dos polímeros (blendas "solution-cast").

A mistura no estado viscoelástico (melt mixing) oferece a vantagem de não introduzir componentes estranhos (p ex; solvente) na mistura polimérica. É um método rápido, economicamente vantajoso e comercialmente é o método mais usado. A sua principal desvantagem é que a elevada temperatura empregada pode provocar a degradação. Além disso, os polímeros são submetidos a altas taxas de cisalhamento que podem iniciar a degradação, resultando em radicais livres. Se os radicais livres reagem com outros polímeros (estruturalmente diferentes) presentes formam-se verdadeiros enxertos químicos ou copolímeros de blocos.

A mistura de latexes de polímeros é particularmente útil na preparação de poliblendadas em que um polímero é tenacificado por borracha (121). Num latex, os polímeros estão presentes como microesferas suspensas. A coalescência ou coagulação das esferas é evitada. Mesmo depois de intensiva mistura de dois latexes, contendo os polímeros diferentes, a mistura permanece como uma suspensão aleatória de partículas dissimilares onde cada uma não é afetada pela outra. Durante o estágio de coagulação, a velocidade de floculação geralmente depende inteiramente da concentração do surfactante e não das características do polímero então; o material coagulado contém uma mistura íntima aleatória dos polímeros,

como no látex original. Se entretanto, o polímero contém grupos funcionais como hidroxila e carbonila, o material coagulado pode não ser randômico. Poliblandas químicas de elastômeros são algumas vezes feitas por reticulação dos polímeros (117b) no latex coagulado.

A dissolução dos polímeros num solvente comum (solution casting) é o método de mistura mais simples. Quantidades muito pequenas de polímeros podem ser facilmente manuseadas. A solução pode ser (121): evaporada, obtendo-se um filme, coagulada (123) ou liofilizada (freeze-dried). Quando os polímeros misturados são compatíveis (miscíveis em todas as proporções) obtém-se uma distribuição íntima das moléculas, por outro lado, os polímeros incompatíveis separam já a concentração muito baixa e a separação de fase é acelerada pela retirada do solvente. "Todas as tentativas para manter a estrutura interna da mistura por rápido "quenching" do estado de desequilíbrio não tem tido sucesso"(124).

A preparação de uma mistura por moldagem em forma de filme é amplamente praticada (117b) porém no caso dos polímeros cristalinos surgem dificuldades adicionais porque a natureza do solvente tem uma forte influência no desenvolvimento dos cristais. Na liofilização (freeze-drying), a solução dos dois polímeros é resfriada até temperaturas muito baixas e o solvente é congelado. Idealmente, os polímeros têm pouca chance de agregar mas distribuem-se aleatoriamente no solvente congelado. Neste caso, a mistura resultante não depende da natureza do solvente porém, os componentes não são obtidos num estado de equilíbrio. Este não é um método de mistura rápido.

Resumindo podemos dizer que na preparação de uma mistura polimérica é fundamental que haja uma mistura íntima entre os componentes e que estes se distribuam uniformemente um no outro.

3.1.2. Misturas de i-PP com PE

PP isotático e PE no estado líquido ou em éterdifênlico (figura 1.4) são imiscíveis entre si (115); em percloroetileno (55) e xileno (116) a 120°C (0,5% m/m) formam uma solução, entretanto, não encontramos na literatura informações recentes sobre diagramas de fase de misturas de PP com PEAD nestes solventes.

As misturas de i-PP com PE são normalmente bifásicas (117a) (117b) (116). Isto é atribuído ao fato de que o PE cristaliza numa forma ortorrômbica, enquanto que o PP isotático cristaliza na forma monoclínica α (118). As misturas destes polímeros (misturados entre si ou com outras poliolefinas) têm se tornado comercialmente importantes (117c) (119). A mistura mecânica de i-PP e PE pode ser um método mais fácil e econômico para modificar ou melhorar as propriedades do i-PP do que a copolimerização do etileno e propileno (118), por exemplo: misturas de i-PP com polietileno de baixa densidade (PEBD) (117a) são mais resistentes ao impacto do que o i-PP.

Misturas de i-PP com PE foram obtidas por: i) mistura no estado visco-elástico (melt mixing) (117a), ii) moldagem por compressão (118) (116), iii) formação de filme a partir de solução, por evaporação do solvente (116). Nestes exemplos, demonstra-se que a estrutura cristalina e o tamanho dos cristais de PP, a estrutura morfológica e as propriedades mecânicas da mistura dependem da composição, da temperatura de cristalização, das condições de cristalização (se isotérmicas ou não, na presença ou não de solvente) e do método de preparo.

A separação de fase em misturas poliméricas é um tópico

de considerável discussão e debate na literatura (117) (115) (83) (12). Ao mesmo tempo, a separação de fase em misturas polímero-polímero ou polímero-polímero-solvente submetidas a cisalhamento tem sido pouco estudada (58)(70)(71). Este tópico é relevante do ponto de vista prático, uma vez que nas etapas de formulação das misturas poliméricas (121) os polímeros são intensivamente misturados (em misturador de rolos ou em extrusoras) e são portanto submetidos a altas taxas de cisalhamento.

Neste capítulo, foi investigada a influência da agitação na precipitação de misturas de PP com PEAD em decalina a partir da análise e caracterização dos precipitados obtidos quanto aos espectros de absorção no IV, difratogramas de raios X, curvas de DSC e microscopia óptica.

3.1.3.OBJETIVOS

Descrever a precipitação de misturas de PP com PEAD a partir de solução, em decalina, causada por resfriamento e sob agitação, a diferentes velocidades.

3.2. PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Precipitação de misturas de PP com PEAD

Os experimentos consistem na dissolução de uma massa conhecida de PP e PEAD (70:30,m/m) em decalina e reprecipitação por resfriamento e adição de não solvente. O resfriamento foi feito nas seguintes condições:

Experimento 3.1 :de 140°C até 66°C sob agitação a 1300 rpm.

Experimento 3.2 :de 140°C até 60°C sob agitação a 1300rpm.

Experimento 3.3 :de 140°C até 27°C sob agitação a 1300rpm.

Experimento 3.4: de 140°C até 27°C sem agitação

Experimento 3.5: de 140°C até 27°C sob agitação a 158rpm.

Experimento 3.6: de 140°C até 60°C sob agitação a 158rpm (1ªetapa)
de 45°C até 27°C sob agitação a 1300rpm (2ªetapa)

O aparelho usado nos experimentos 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 é mostrado na figura 2.7 (capítulo 2). No experimento 3.4, o agitador não foi acionado. O banho de óleo de silicone é resfriado através da troca espontanea de calor com o meio ambiente. As figuras 3.1 e 3.2 mostram o perfil da variação da temperatura do banho com o tempo nestes experimentos.

A figura 3.3 mostra os aparelhos utilizados nos experimentos 3.5 e 3.6. A velocidade média de resfriamento no experimento 3.5 foi de 5°/min.Ela foi estimada a partir das temperaturas inicial e final da solução e tempo do experimento: (140°C-55°C) em 18 minutos. A variação da temperatura do banho com o tempo na 1ª etapa do experimento 3.6 é dada na figura 3.2.

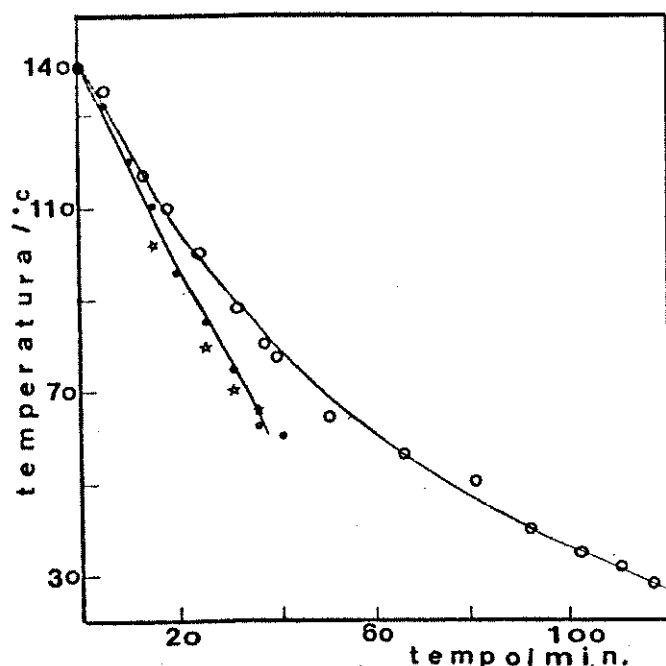


FIGURA 3.1: Perfil da variação da temperatura do banho com o tempo nos experimentos 3.1(*), 3.2(•), 3.3(O). Velocidade média de resfriamento = $2^{\circ}/\text{min}$ e $1^{\circ}/\text{min}$

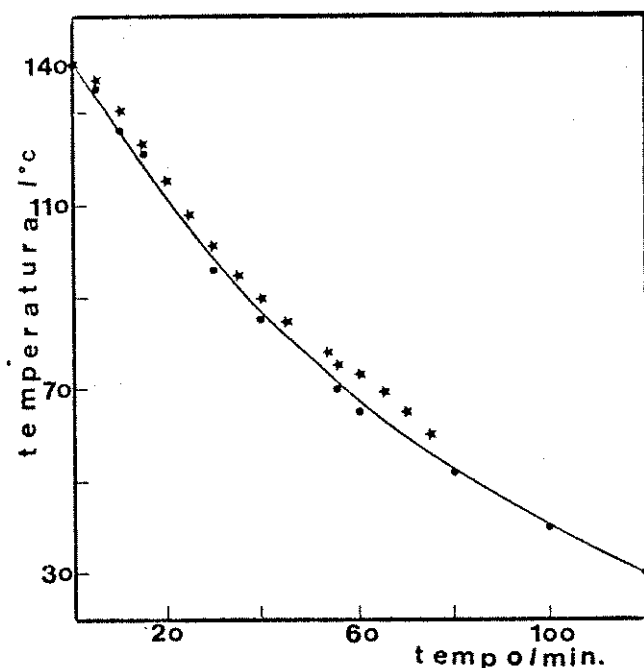


FIGURA 3.2: Perfil da variação da temperatura do banho com o tempo nos experimentos 3.4(•), 3.6-1ª etapa (*). Velocidade média de resfriamento no intervalo de 0 a 62 min = $1^{\circ}/\text{min}$.

3.2.2. Descrição dos experimentos de precipitação

O procedimento seguido nos experimentos 3.1 a 3.6 está esquematicamente descrito nos diagramas de bloco mostrados na figura 3.4. Nestes diagramas, definimos o estado inicial da solução, as operações realizadas e as condições operacionais. Os estados intermediários e o estado final são definidos em termos da temperatura e morfologia do precipitado.

3.2.3. Procedimento adotado para a caracterização dos precipitados

Na figura 3.5, descrevemos as operações realizadas para a caracterização dos precipitados obtidos quanto aos espectros de absorção no IV, difratogramas de raios X, curvas de DSC e microscopia óptica.

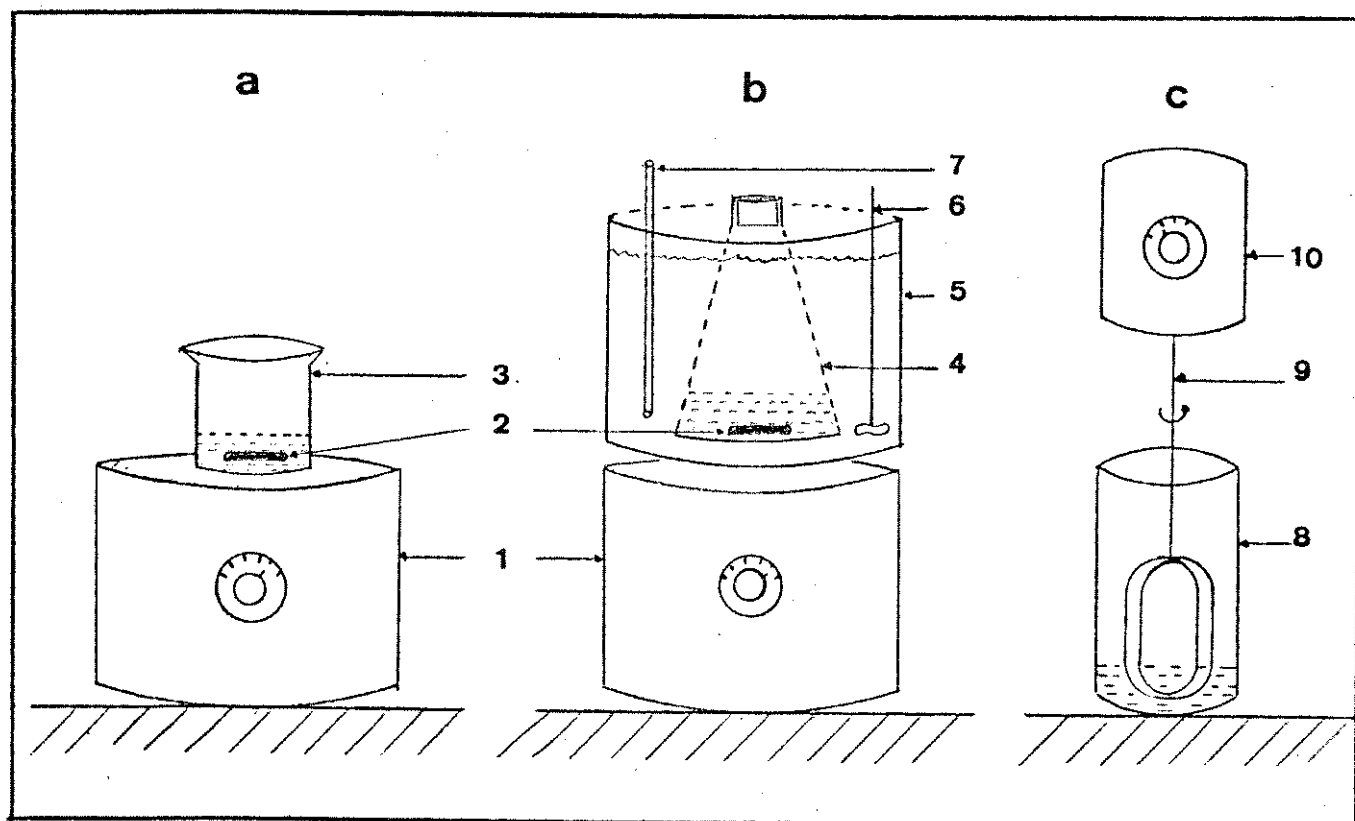


FIGURA 3.3: Aparelho usado na precipitação nos experimentos
(a) 3.5, (b) 3.6- 1ª etapa, (c) 3.6-2ª etapa

- (1) aquecedor e agitador magnético, Fisatom, modelo 703A
- (2) agitador magnético (0,7 cm x 2,2 cm), 158 ± 3 rpm.
- (3) bequer de 100ml (5,0 cm de diâmetro e 6,8 cm de altura)
- (4) erlenmeyer de 250ml com tampa de vidro (8,0 cm de diâmetro da base e 12 cm de altura)
- (5) banho de óleo de silicone de 2,0 litros.
- (6) agitador do banho
- (7) termômetro de mercúrio ($t \pm 0,5^{\circ}\text{C}$)
- (8) recipiente de vidro (8 cm de diâmetro interno e 13cm de altura)
- (9) agitador de quatro hastes, de aço inox, velocidade de agitação de 1300 ± 20 rpm.
- (10) motor do agitador

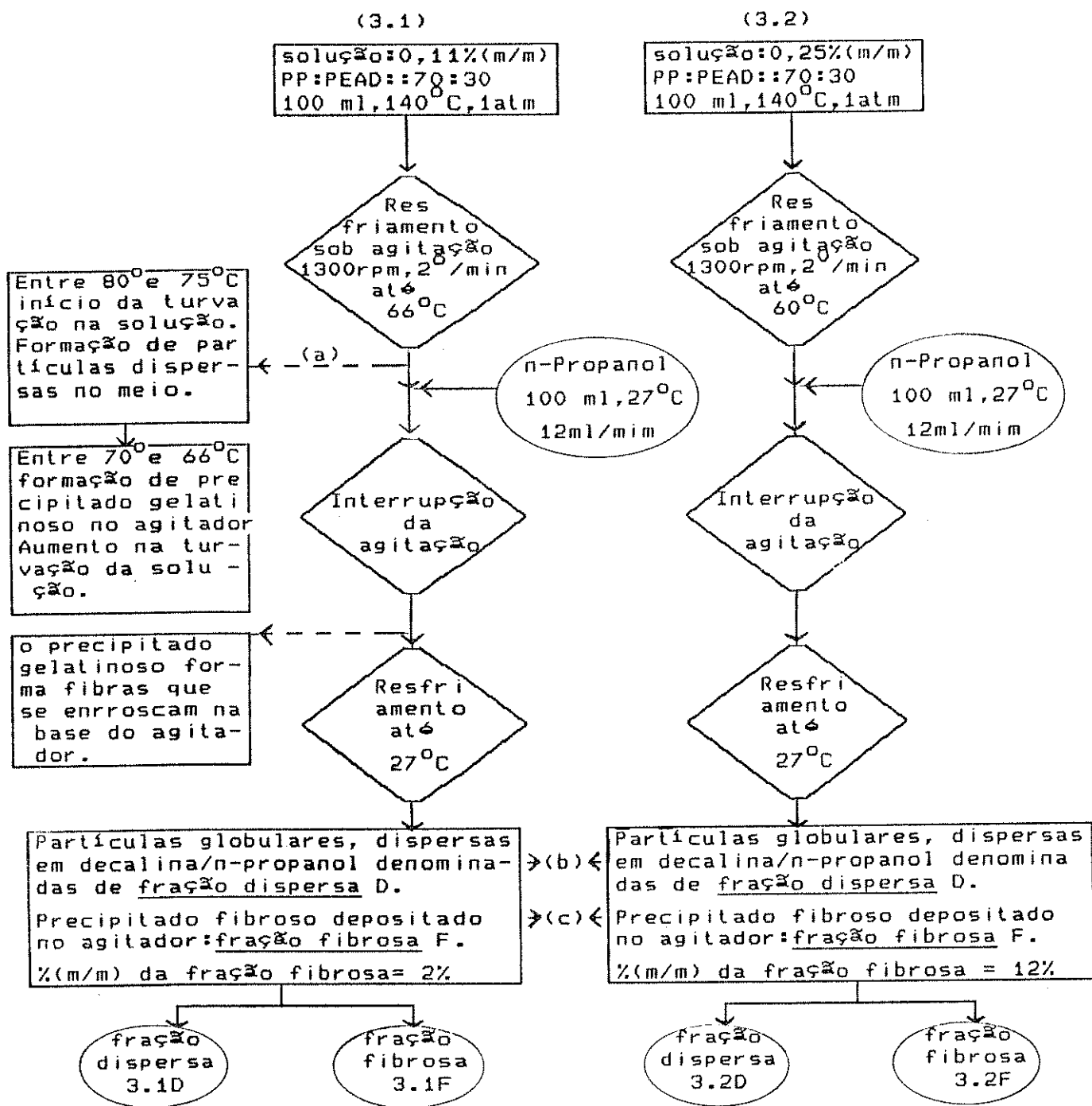
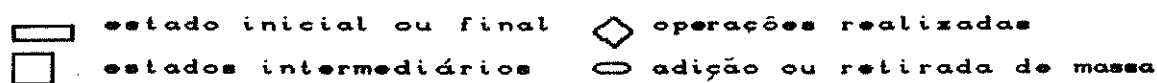


FIGURA 3.4: Procedimento adotado e resultados obtidos na precipitação de misturas de PP/PEAD. Experimentos 3.1 e 3.2.



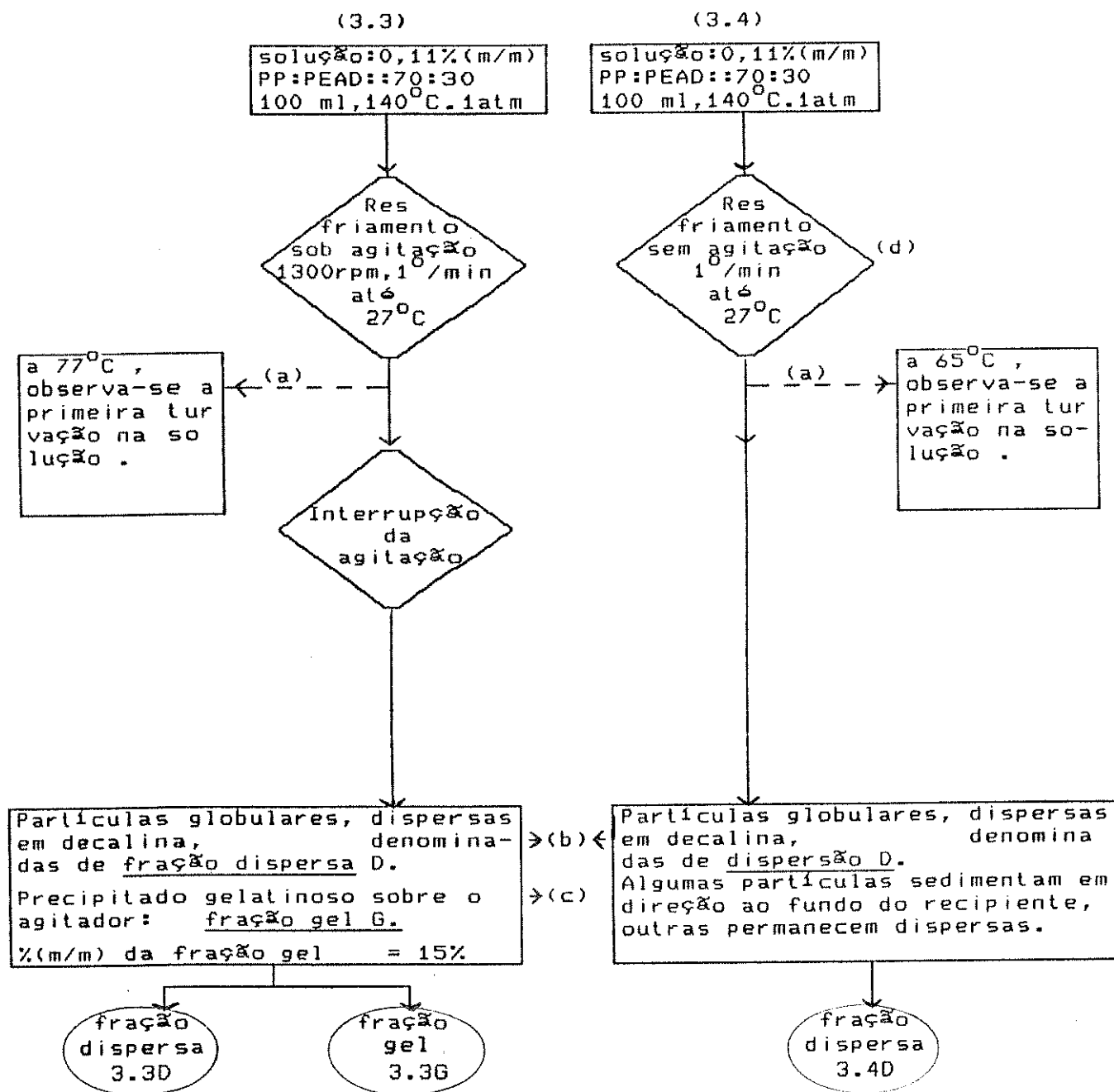
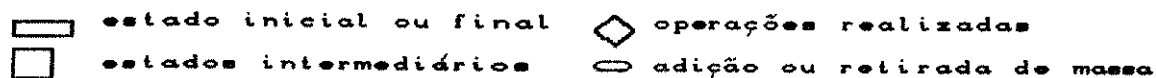


FIGURA 3.4: Procedimento adotado e resultados obtidos na precipitação de misturas de PP/PEAD. Experimentos 3.3 e 3.4, (continuação).



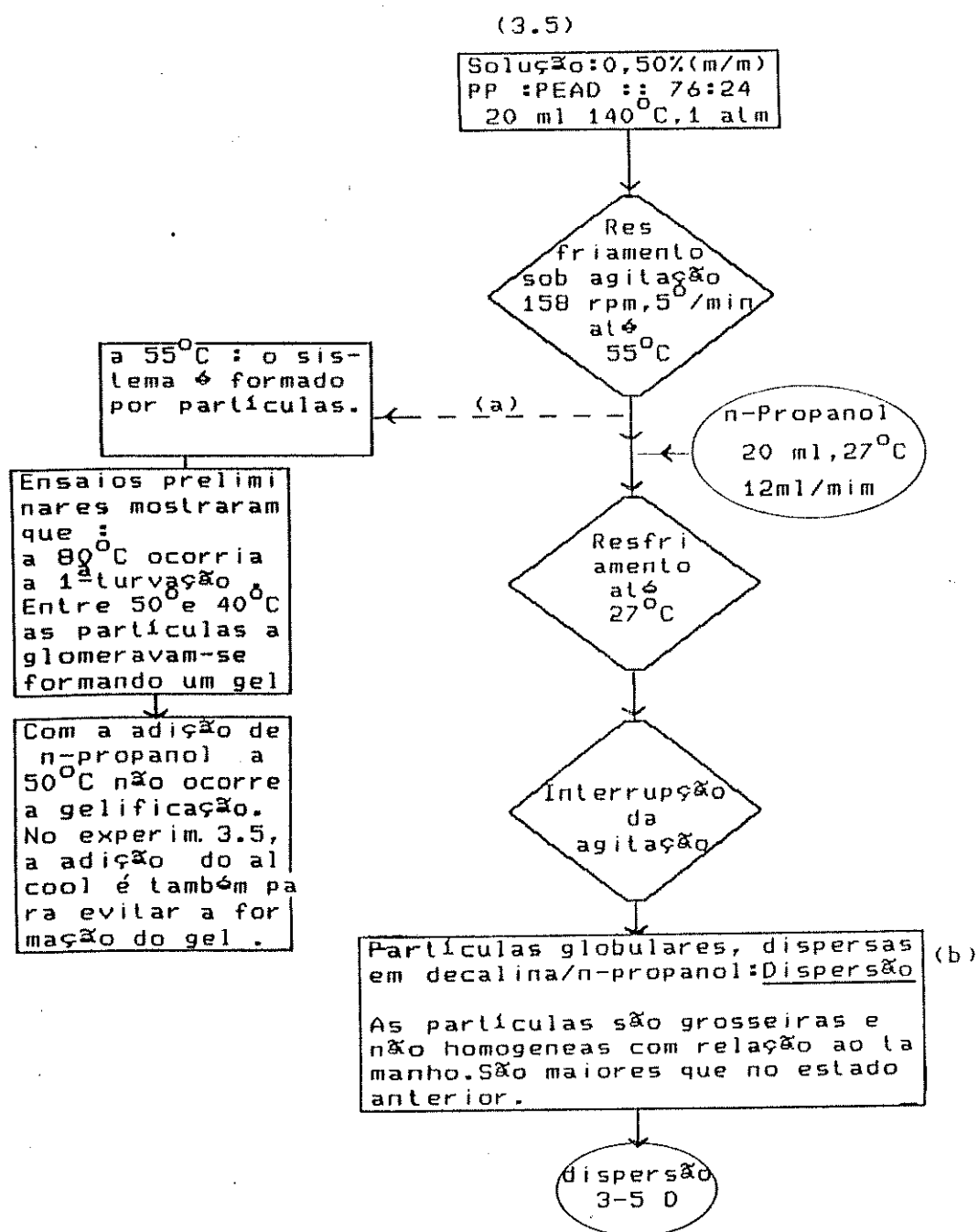
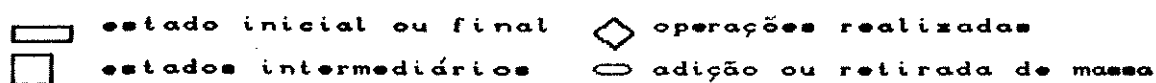


FIGURA 3.4: Procedimento adotado e resultados obtidos na precipitação de misturas de PP/PEAD. Experimento 3.5, (continuação).



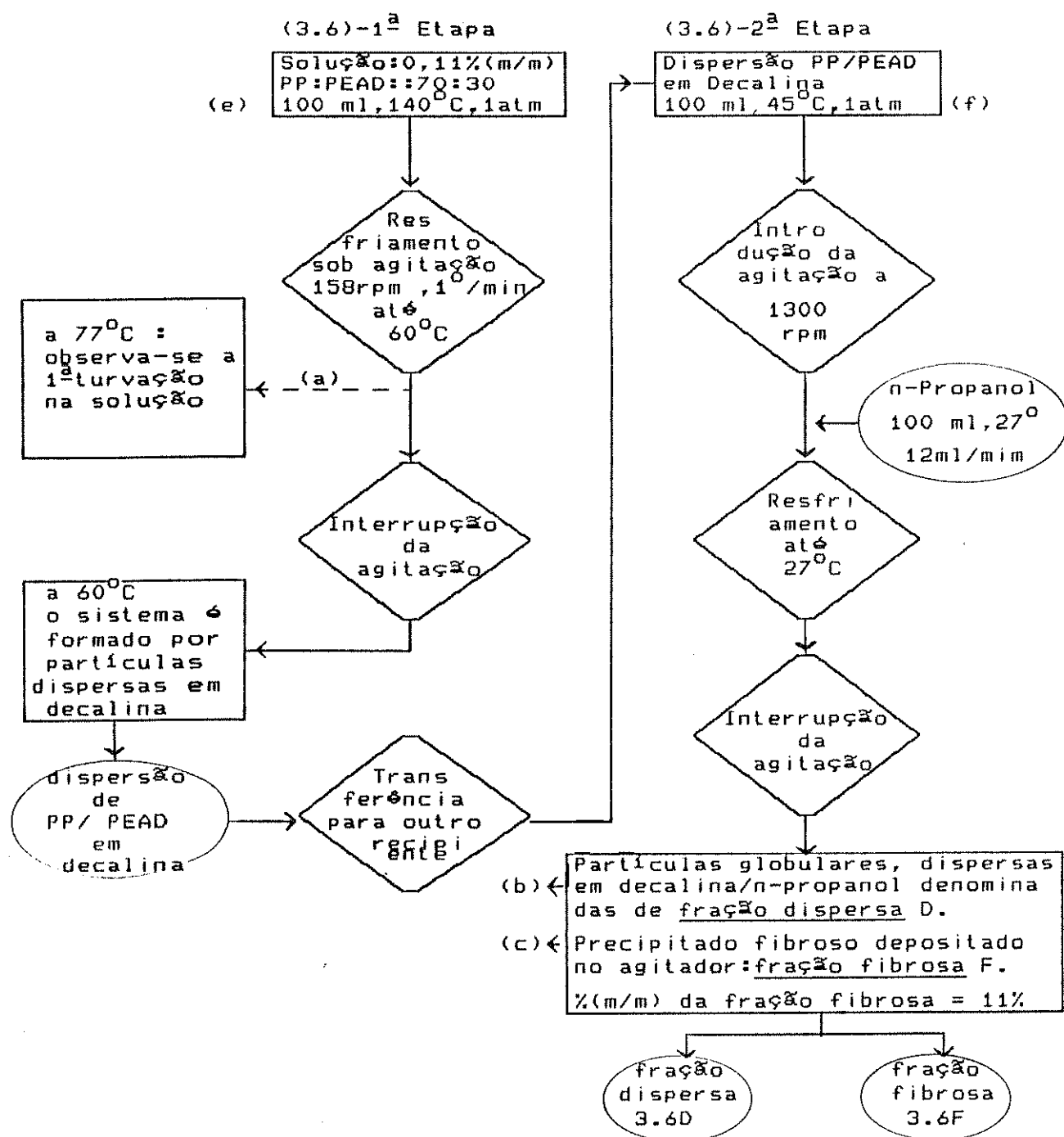
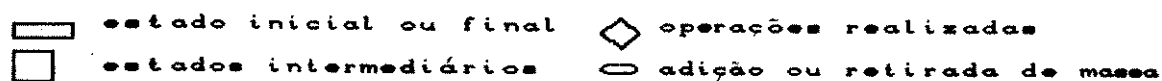


FIGURA 3.4: Procedimento adotado e resultados obtidos na precipitação de misturas de PP/PEAD. Experimentos 3.6- 1ª etapa e 3.6-2ª etapa, (continuação).



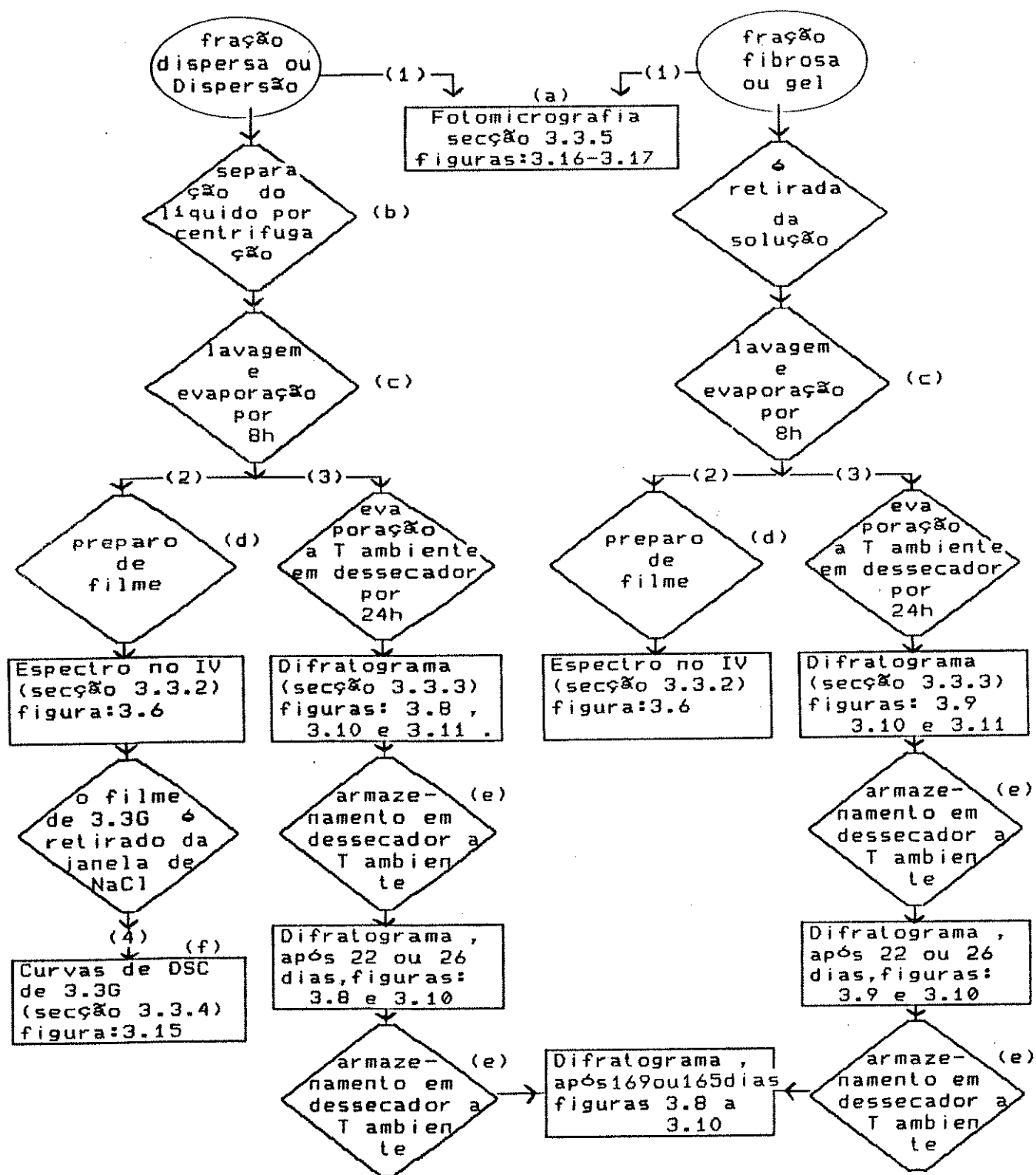


FIGURA 3.5: Procedimento adotado para a caracterização dos precipitados:

- (1)microscopia óptica (2)espectrofotometria no IV
(3)difração de raios X (4)DSC

continuação do diagrama de blocos da figura 3.4

— produtos dos experimentos 3.1 a 3.6

◇ operações realizadas

□ resultados obtidos

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1: Comportamento de misturas de PP com PEAD na precipitação sob agitação:

Nas precipitações conduzidas sob agitação a 1300 rpm, um precipitado fibroso ou gelatinoso adere ao agitador. Isto foi verificado:

i: nas precipitações a partir de soluções 0,11% e 0,25% (m/m) e submetidas aos mesmos processos (experimentos 3.1 e 3.2).

ii: nas precipitações a partir de soluções de mesma concentração (0,11%) porém sob taxas diferentes de resfriamento, 2°/min ou 1°/min (experimentos 3.1 e 3.2). Nos dois experimentos a formação do gel que adere ao agitador ocorreu independentemente da adição de n-propanol.

iii: a partir de uma dispersão, a 45°C, após a troca do agitador e aumento da velocidade de 158 rpm para 1.300 rpm (experimento 3.6).

Quando a precipitação é feita sem agitação, porém com o agitador imerso na solução (experimento 3.4), ou efetuada sob agitação magnética, a 158rpm (experimento 3.6), não ocorre o depósito de precipitado. A formação deste precipitado portanto, independe dos seguintes fatores:

i: concentração inicial da solução, 0,11% ou 0,25%

ii: da taxa de resfriamento, 1°/min ou 2°/min

iii: da adição de n-propanol.

Concluímos então que o precipitado que adere ao agitador é formado em consequência da velocidade de agitação (1300rpm).

Portanto, na precipitação ocorre uma separação de fase que é induzida pela agitação. Isto mostra que a solubilidade do PEAD e do PP em decalina diminui quando estes dois polímeros são submetidos à agitação.

A 1ª turvação nas soluções que são agitadas ocorreu entre 80 e 75°C (experimento 3.1) e a 77°C (experimentos 3.3 e 3.6 1ª etapa). Na solução em repouso ela foi observada a 65°C. A elevação na temperatura de precipitação em soluções que são cisalhadas com relação à temperatura de precipitação em soluções em repouso tem sido observada na literatura (56)(40)(61)(69).

Nas precipitações conduzidas a 158 rpm e 1300 rpm as temperaturas de precipitação foram iguais (77°C) entre si. Portanto, esta independeu da velocidade de agitação. A literatura (40)(61) cita exemplos em que o ponto de névoa de soluções cisalhadas aumenta com o aumento da tensão de cisalhamento aplicada à solução (figura 1.5). O sistema, a metodologia e as condições experimentais nestes exemplos são contudo diferentes das nossas.

3.3.2. Caracterização e análise dos precipitados por espectrofotometria no IV

3.3.2.1. Análise dos espectros:

A figura 3.6 mostra os espectros no IV dos precipitados obtidos e o espectro de uma mistura de PP com PE (81). As absorbâncias nos máximos e as razões de absorbâncias estão nas tabelas 3.I e 3.II.

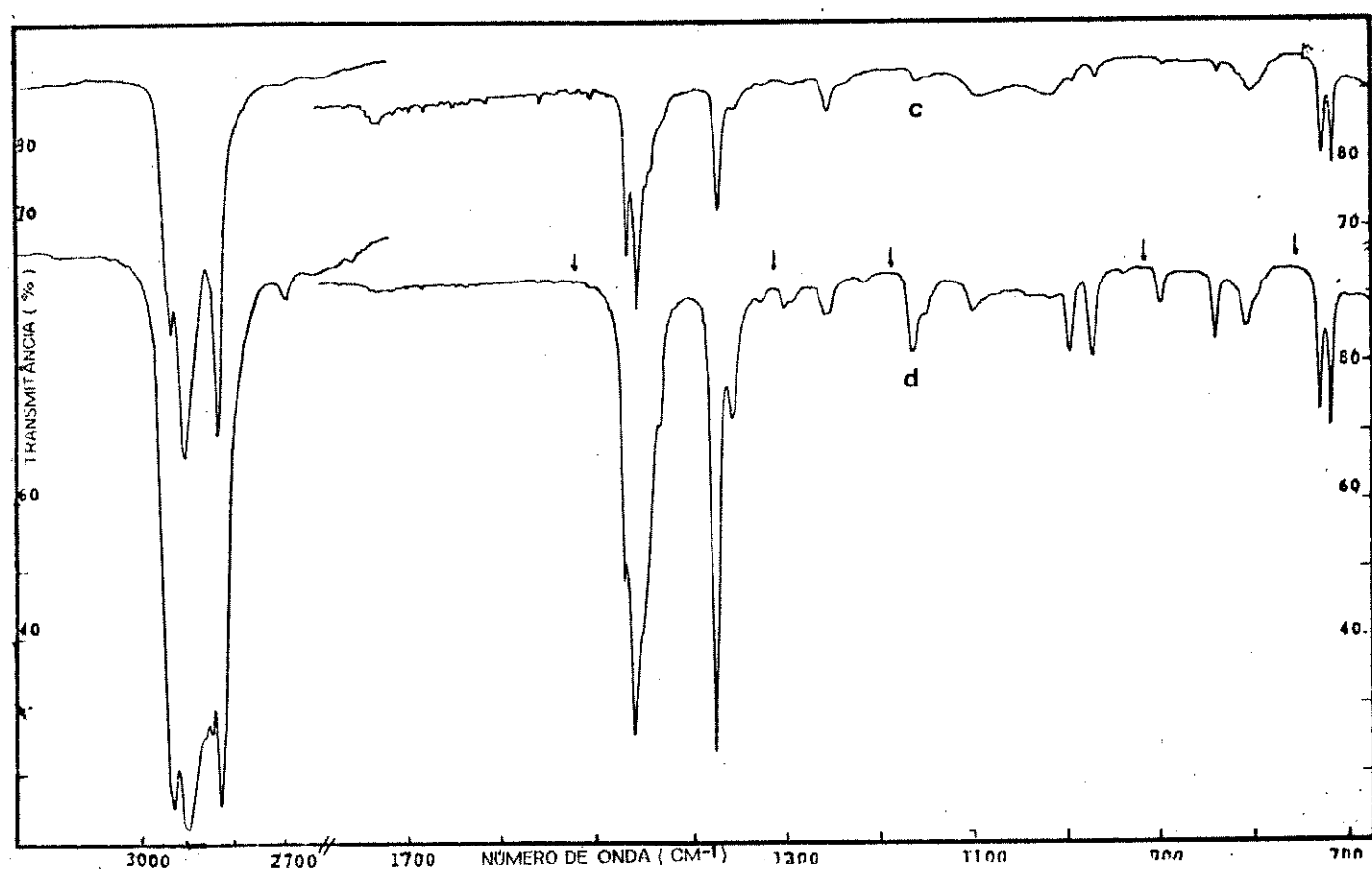
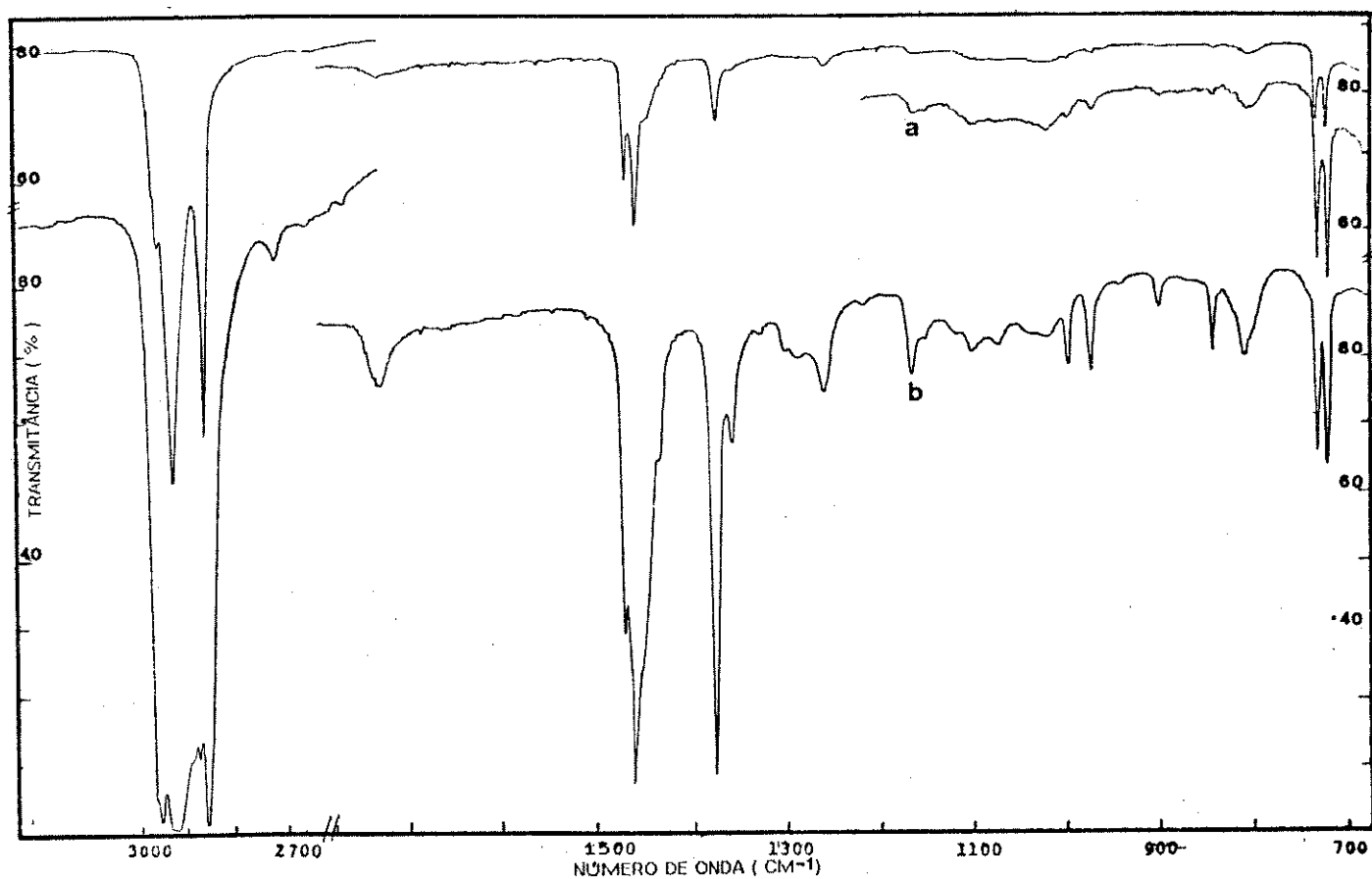


FIGURA 3.6: Espectro no IV das frações de PP/PEAD
 (a) 3.1F (b) 3.1D (c) 3.2F (d) 3.2D
 (ψ) indicam pontos na linha base

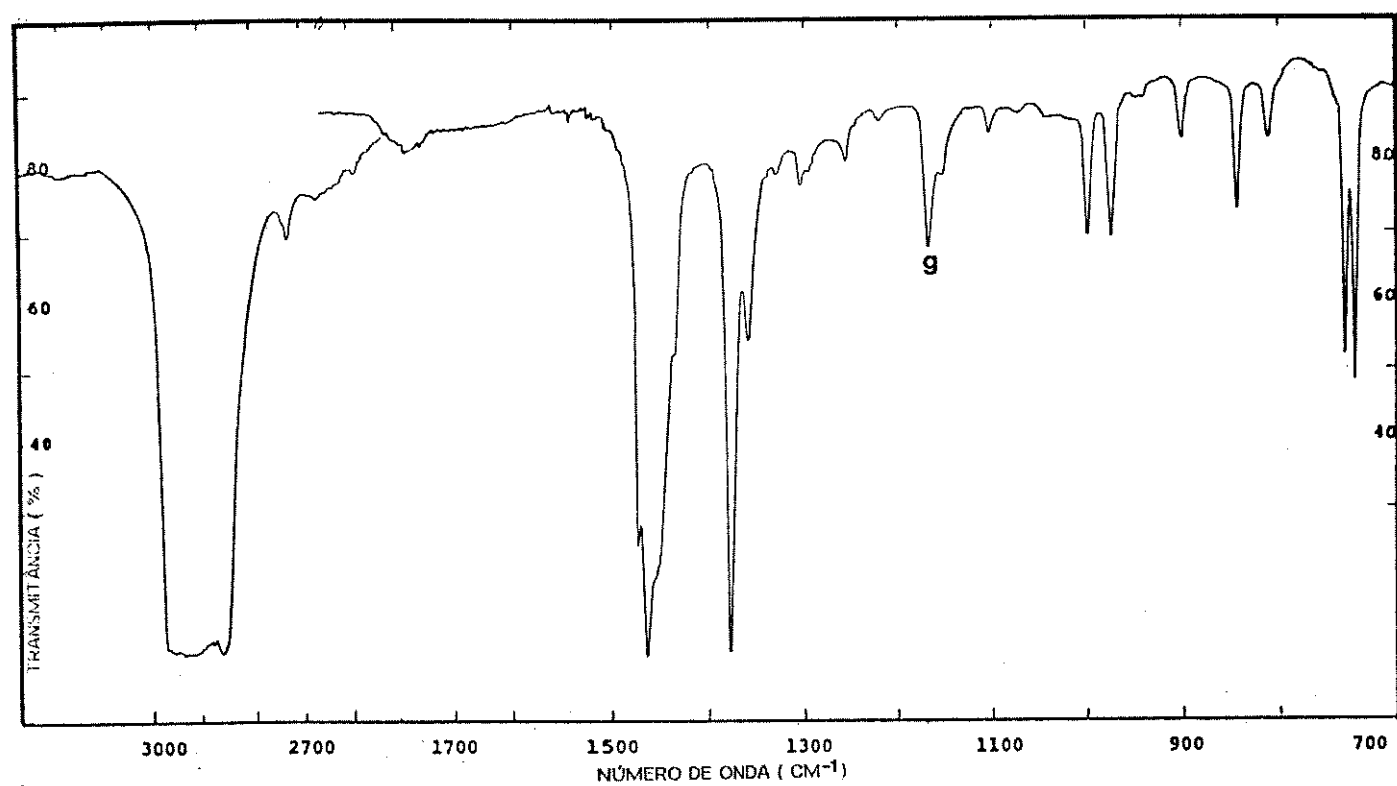
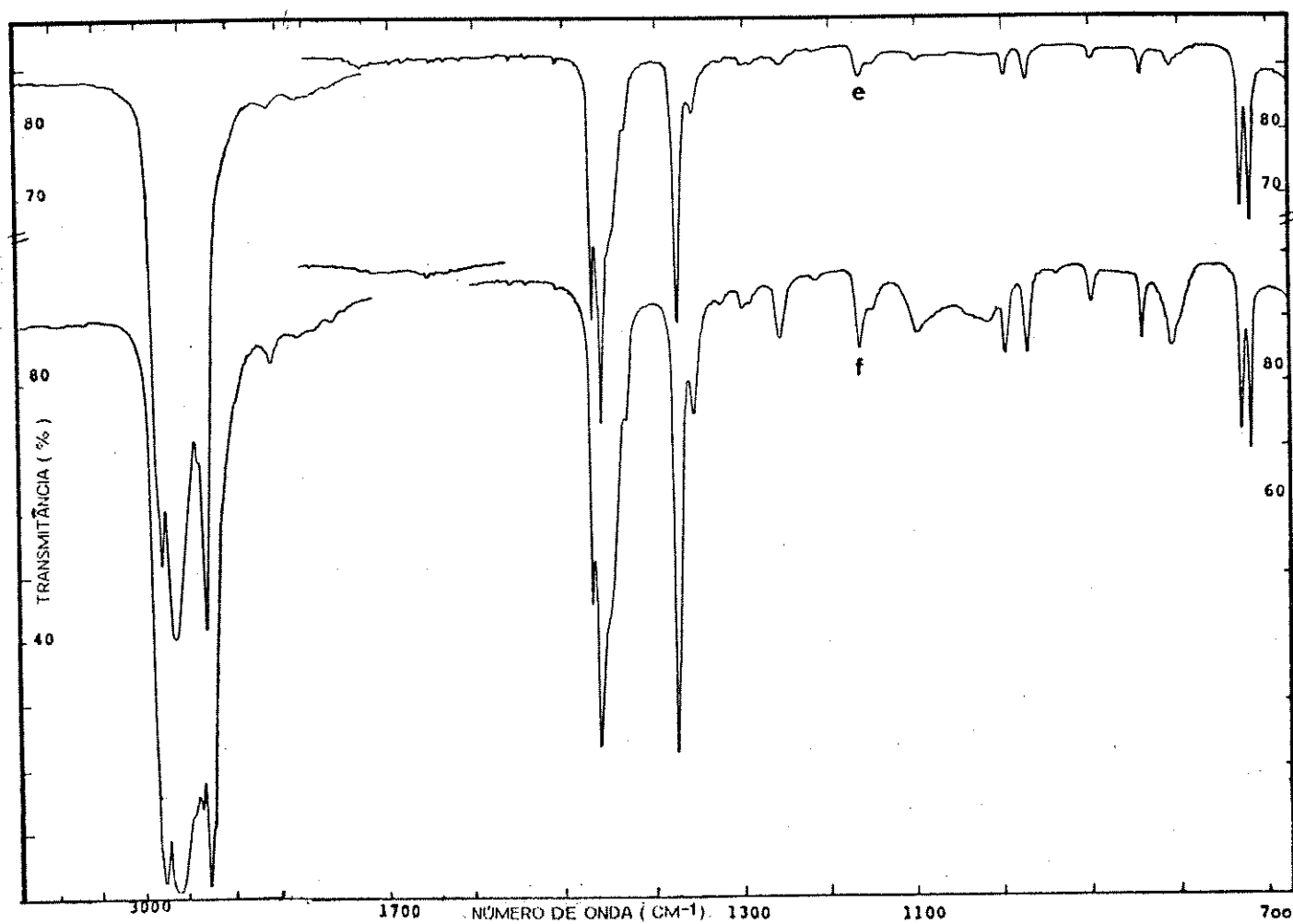


FIGURA 3.6: Espectro no IV das frações de PP/PEAD
(e) 3.36 (f) 3.3D (g) 3.4D

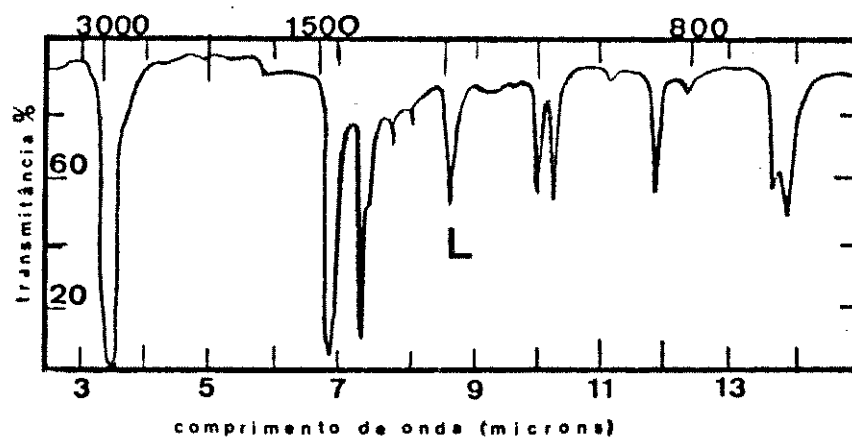
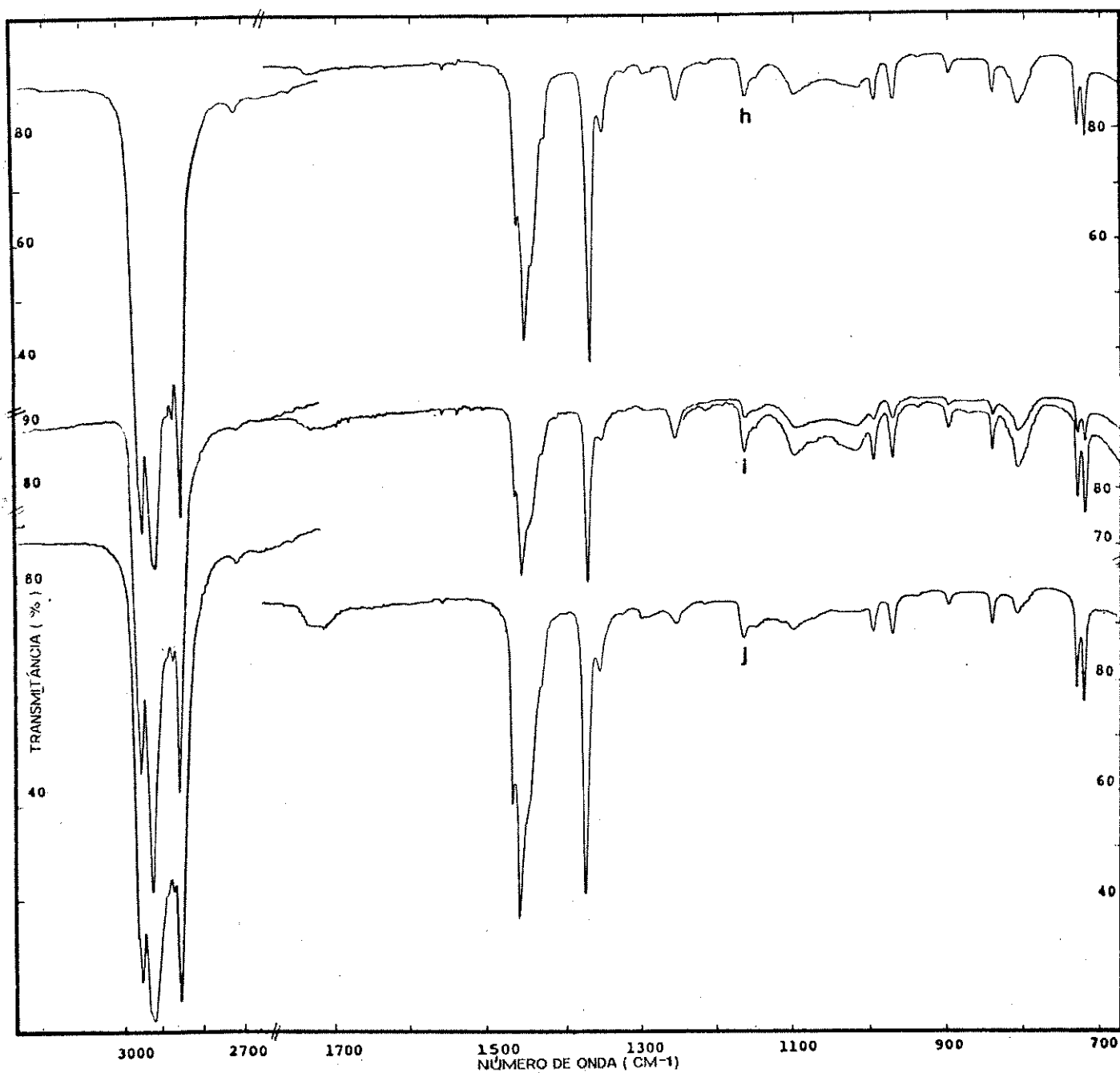


FIGURA 3.6: Espectro no IV das frações de PP/PEAD
 (h) 3.5D (i) 3.6F (j) 3.6D (l) mistura de i-PP com PE
 (50:50) (81)

TABELA 3.I : Absorbâncias das frações de PP/PEAD nos números de ondas indicados

cm ⁻¹	1465	1378	1170	1155	998	970	730	723	1740
3.1D	0,696	0,661	0,055	0,021	0,062	0,070	0,142	0,152	0,049
3.1F	0,151	0,051	-----	-----	0,005	0,004	0,054	0,058	0,008
3.2D	0,571	0,605	0,056	0,025	0,060	0,065	0,103	0,114	0,006
3.2F	0,175	0,087	-----	-----	0,009	0,008	0,063	0,069	0,012
3.3D	0,613	0,633	0,056	0,024	0,065	0,067	0,127	0,142	0,002
3.3G	0,430	0,267	0,022	0,010	0,020	0,025	0,129	0,142	0,006
3.4D	0,995	0,954	0,113	0,050	0,113	0,119	0,250	0,280	0,029
3.5D	0,340	0,384	0,030	0,014	0,036	0,037	0,057	0,064	0,006
3.6D	0,403	0,352	0,026	0,013	0,028	0,032	0,082	0,092	0,019
3.6F	0,167	0,176	0,014	0,006	0,017	0,017	0,025	0,030	0,008

TABELA 3.II: Razões de absorbâncias das frações de PP/PEAD nos números de onda (cm⁻¹) indicados.

Coluna no.	(1) ^(a)	(2) ^(a)	(3) ^(a)	(4)	(5)	(6)	(7)
Frações	A(723)	<u>A(970)</u> A(723)	<u>A(1378)</u> A(723)	<u>A(1378)</u> A(1465)	<u>A(998)</u> A(970)	<u>A(730)</u> A(723)	<u>A(1735)</u> A(1465)
3.1D	0,144	0,49	4,6	0,95	0,89	0,93	0,07
3.1F	0,058	0,07	0,88	0,34	1,25	0,93	0,05
3.2D	0,106	0,61	5,7	1,06	0,92	0,90	0,01
3.2F	0,068	0,12	1,3	0,50	1,13	0,91	0,07
3.3D	0,134	0,50	4,7	1,03	0,97	0,89	0,003
3.3G	0,139	0,18	1,9	0,62	0,80	0,91	0,01
3.4D	0,266	0,45	3,6	0,96	0,95	0,89	0,03
3.5D	0,060	0,62	6,4	1,13	0,97	0,89	0,02
3.6D	0,088	0,36	4,0	0,87	0,88	0,89	0,05
3.6F	0,028	0,61	6,3	1,05	1,00	0,83	0,05

(a) absorbância a 723 cm⁻¹ devida ao PEAD- maiores explicações no item 3.2.2.2.

As intensidades absolutas mostradas na tabela 3.I variam muito de amostra para amostra. As relações de intensidade podem naturalmente ser afetadas devido, por exemplo, a não linearidade de resposta do instrumento. Entretanto as comparações são feitas entre amostras que apresentam grandes diferenças de intensidade relativa de modo que as conclusões não serão influenciadas por essas diferenças de intensidade absoluta.

i: A razão $A(998)/A(970)$ (tabela 3.II) das frações 3.1F (1,25), 3.2F (1,13) e 3.6F (1,00) é maior do que a razão das respectivas frações 3.1D (0,89), 3.2D (0,92) e 3.6D (0,88). Isto demonstra que a fração fibrosa tem maior número de sequências isotáticas do PP em conformação helicoidal (86)(81)(89) do que a fração dispersa. Esta característica da fração fibrosa também foi observada nos precipitados de PP (experimentos 2.1 e 2.2).

A fração 3.3G mostra um valor (0,80) acentuadamente inferior ao de todas as outras frações. A discrepância pode ser atribuída à irreprodutibilidade na recristalização durante a preparação do filme (figura 3.5) tendo em vista que, a fração é dissolvida e reprecipitada por evaporação do solvente.

ii: Em todas as amostras é encontrada uma banda em torno de 1735 cm^{-1} proveniente de absorções por grupos C=O . Sua intensidade, relativa à intensidade de absorção por grupos CH_2 , variou de amostra para amostra (coluna 7). A presença desta banda sugere a existência de material oxidado (81) ou impurezas.

iii: As razões $A(970)/A(723)$, $A(1378)/A(723)$ e $A(1378)/A(1465)$, (razão CH_2/CH_2), das frações dispersa e fibrosa de um mesmo experimento são significativamente diferentes entre si. Isto indica que a composição química das frações são distintas. Uma estimativa desta composição é feita no item 3.3.2.2.

3.3.2.2 Determinação da composição dos precipitados

A concentração dos precipitados foi calculada com base na intensidade de absorção a 970 cm^{-1} , devida ao PP, comparada com a absorção a 723 cm^{-1} , proveniente do PEAD.

Conforme foi observado na secção 2.3.2.3 tanto a fração dispersa quanto a fibrosa do precipitado de PP são misturas de PP com PE, com pequeno teor deste. Portanto, as frações de PP contribuem para a absorção a 723 cm^{-1} . Consideramos que a razão $A(723)/A(970)$ nestas frações tem o valor médio de 0,12 (ver tabela 2.VIII). Deste modo, a absorbância a 723 cm^{-1} devida apenas ao PEAD foi corrigida da seguinte forma:

$$A_{723,\text{corrigida}}^{\text{PEAD}} = A_{723,\text{amostra}}^{\text{total}} - A_{723,\text{amostra}}^{\text{PP/PE}} \quad (3.1)$$

$$A_{723,\text{amostra}}^{\text{PP/PE}} = 0,12 \times A_{970,\text{amostra}}^{\text{PP}} \quad (3.2)$$

$A_{723,\text{corrigida}}^{\text{PEAD}}$ = absorbância devida aos grupos CH_2 do PEAD na amostra
 $A_{723,\text{amostra}}^{\text{total}}$ = absorbância da amostra no máximo
 $A_{723,\text{amostra}}^{\text{PP/PE}}$ = absorbância devida aos grupos CH_2 do PE proveniente da mistura PP/PE.
 $A_{970,\text{amostra}}^{\text{PP}}$ = absorbância devida aos grupos CH_2 do PP na amostra

A concentração é então calculada pela relação:

$$\frac{C_{\text{PP}}}{C_{\text{PEAD}}} = \frac{A_{970,\text{amostra}}^{\text{PP}}}{A_{723,\text{corrigida}}^{\text{PEAD}}} \times K \quad (3.3)$$

onde ,

K :é determinado usando-se as amostras 3.4D (70% de PP,m/m) e 3.5D (76% de PP,m/m) como padrão, respectivamente, $K = 5,2$ e $K = 5,1$.

C_{PP} e C_{PEAD} : concentração (% em massa) de PP e PEAD, respectivamente.

A correção linear de A(723)/A(970) com relação a C(polietileno)/C(polipropileno) tem sido verificada na literatura para copolímeros em blocos e misturas (120). As concentrações obtidas são dadas na tabela 3.III.

Determinamos também a composição dos precipitados a partir da relação A(1378)/A(723). Neste caso, verificou-se que a contribuição do PEAD para a absorção a 1378 cm⁻¹ pode ser considerada desprezível e não foi feita correção na intensidade de absorção. Consideramos que a pequena diferença de largura de banda verificada introduz um erro comparável com o erro introduzido nos cálculos, aproximações e erros de medida.

As concentrações são calculadas pela relação (3.4) e são apresentadas na tabela 3.III.

$$\frac{C_{PP}}{C_{PEAD}} = \frac{A_{1378}}{A_{723, corrigida}^{PEAD}} \times K_1 \quad (3.4)$$

onde, K₁ é determinado usando a amostra 3.5D como padrão,

$$K_1 = (76/24)6,4 = 0,495$$

TABELA 3.III: Composição das frações de PP/PEAD, estimada por espectrofotometria no IV.

Fração	C (PEAD) em % em massa							
	3.1D	3.1F	3.2D	3.2F	3.3D	3.3G	3.6D	3.6F
por A970/A723	28	74	24	62	28	52	35	24
A1378/A723	30	70	26	61	30	52	34	24
Média	29	72	25	62	29	52	35	24

Mistura inicial: PEAD : PP :: 30 : 70 (m/m)

Na figura 3.7, representamos graficamente a concentração de PEAD na fração fibrosa em função do intervalo de temperatura no resfriamento sob agitação a 1300rpm (experimentos 3.1, 3.2 e 3.3) e sob agitação a 158rpm seguida de agitação a 1300rpm (experimento 3.6).

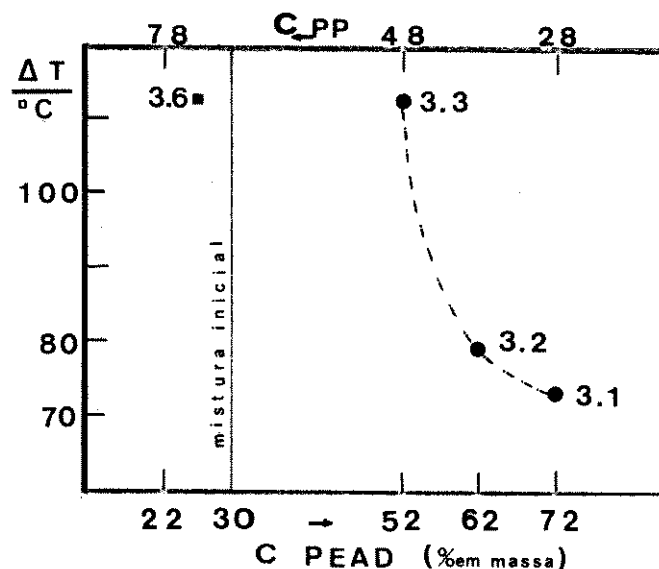


FIGURA 3.7. Concentração de PEAD na fração fibrosa em função do intervalo de temperatura no resfriamento. sob agitação a 1300rpm: (●) fração 3.1F, 3.2F e 3.3G. sob agitação a 158 rpm seguida de agitação a 1300 rpm: (*) fração 3.6F. A curva cheia representa a composição da mistura inicial.

3.3.2.3. Discussão:

A proporção de PEAD nas frações fibrosas decresce quando o intervalo de resfriamento, sob agitação a 1300 rpm, aumenta (figura 3.7). A concentração de PP nestas frações é sempre menor do que a da mistura inicial. Portanto, na separação de fase que é induzida pela agitação ocorre o fracionamento de acordo com a natureza química do polímero. O PEAD é o componente que separa em maior proporção quanto mais alta for a temperatura.

Na precipitação conduzida sob agitação a 158 rpm seguida de agitação a 1300 rpm, a concentração de PP na fração fibrosa (76%) é maior do que a de PEAD e maior do que a concentração de PP na mistura inicial (70%). Este comportamento é contrário ao observado no parágrafo anterior. Isto mostra que, nestas condições, o PEAD foi menos afetado pelo cisalhamento do que o PP. Segundo Ver

Strate e Philippoff (61), um polímero no estado precipitado é menos afetado pelo cisalhamento do que o polímero no estado dissolvido. Supomos então que na dispersão que deu origem à fração fibrosa 3.6 a maior parte das partículas precipitadas era constituída de PEAD. Por isso o PEAD foi menos afetado pelo cisalhamento do que o PP.

Um estudo sobre o fracionamento de polipropileno e polietileno por cristalização, em soluções agitadas (55), revelou que o superresfriamento requerido para iniciar a cristalização do PE em percloroetileno é muito menor que no caso do PP. O PE cristaliza a 90°C enquanto que o PP necessita ser super resfriado até 70°C. Obteve-se desta forma o fracionamento de misturas de PE com PP por velocidade de cristalização. Os nossos resultados mostram que o gel, que adere ao agitador, do PP precipitado isoladamente forma-se a 59°C (figura 2.9, experimentos 2.1 e 2.2), enquanto que o gel da mistura de PP/PEAD (72 % de PEAD, experimento 3.1) forma-se entre 70°C e 66°C. A mais alta temperatura de precipitação da mistura demonstra que, nestas condições experimentais, o PEAD separa neste gel em temperatura superior à do PP. Este coprecipita com o PEAD em temperatura superior à sua própria temperatura de precipitação. Isto sugere que o PEAD age como centro de nucleação para o PP ou sorve PP a partir da solução.

Tanto a fração fibrosa do PP precipitado isoladamente como a fração fibrosa da mistura PP/PEAD são constituídas das espécies contendo maior número de sequências isotáticas do PP em conformação helicoidal (secção 3.3.2.1).

Os experimentos de precipitação descritos neste capítulo foram experimentos singulares, não houve duplicatas; os resultados no conjunto contudo, são coerentes entre si.

3.3.3. Caracterização e análise dos precipitados por difração de raios x

Os difratogramas de raios x foram registrados após diferentes tempos de envelhecimento das amostras (figuras 3.8 a 3.11). A figura 3.11 d é de uma mistura de PP com PE (40% m/m) (116). Nas figuras, indicamos as atribuições de alguns picos do PEAD e do PP e traçamos a linha de demarcação entre as reflexões cristalinas e o halo de modo semelhante ao descrito nos itens 2.3.3 e 2-3.6.

Os ângulos e as intensidades dos picos são dadas nas tabelas 3.IV e 3.V, respectivamente.

Na tabela 3.VI, discriminamos as formas cristalinas do PP e PEAD em cada um dos precipitados segundo as atribuições feitas e apresentamos as intensidades relativas dos picos, I_{110}/I_{040} do PP e I_{110}/I_{200} , $I_{010}/I_{110,100}$ e $I_{110,100}/I_{200}$ do PEAD.

Tabela 3.IV: Ângulos de difração, 2θ /($^{\circ}$), das frações 3.2 , 3.3 , 3.5 e 3.6.

Plano h,k,l		110 _{PP}	040 _{PP}	130 _{PP} (a)	010 _{PE}	110 _{PE} OU 110 100	200 _{PE}
Frações							
3.20	(0)*	16,3	19,7	"21,7	22,5	25,0	27,8
	(26)	16,3	19,7	"21,7		25,0	27,9
	(191)	16,2	19,5	"21,7		24,9	27,8
	(0)	16,3	19,7	"21,7		25,0	27,8
3.2F	(26)	16,3	19,7	"21,7	22,7	25,0	27,9
	(191)	"16,2	19,6 -20,0	"21,7		25,0	27,8
3.30	(0)	16,3	19,7	"21,7	22,7	25,0	27,9
	(22)	16,2	19,7	"21,7		25,0	"27,9
3.3G	(191)	16,2	"19,7	"21,7		24,9	27,7
	(0)	16,2	19,7	"21,7		25,0	27,8
3.50	(0)	"16,4	"19,8	"21,7		25,1	27,9
3.60	(0)	"16,2	"19,7	"21,7		25,0	"27,9

(a) a linha de difração é larga e difusa

(*) tempo de envelhecimento em dias.

Os ângulos a 16,2 $^{\circ}$, 19,7 $^{\circ}$ e 21,7 $^{\circ}$ são atribuídos à forma α do PP (92)(80)(95).

Os ângulos a 25,0 $^{\circ}$ e 27,8 $^{\circ}$ são característicos da forma ortorrômbica do PE (80)(106)(109)

Os ângulos a 22,5 $^{\circ}$ ou 22,7 $^{\circ}$ são atribuídos à forma "pseudo-monoclinica" do PE (107)(110).

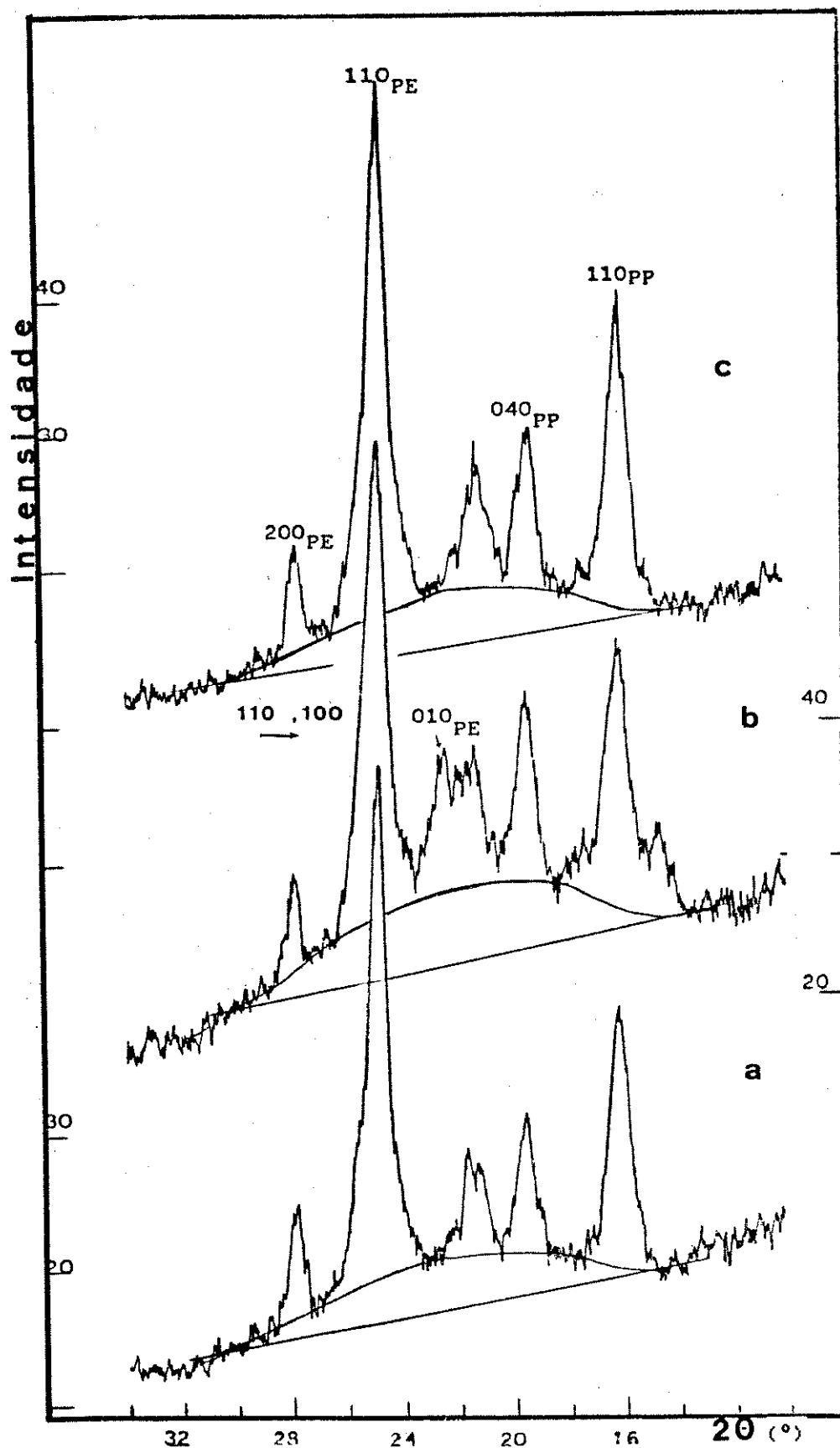


FIGURA 3.8: Difratoograma de raios X da fração 3.2D (25%PEAD) após os seguintes tempos de envelhecimento. (a) 0, (b) 26, (c) 191 dias
 PE: planos cristalográficos do PEAD (80)(106-107)- [110],[200]: forma ortorrôm-
 bica ; [100],[010]: forma " pseudomonoclínica".
 PP: planos cristalográficos do PP (92)(94).

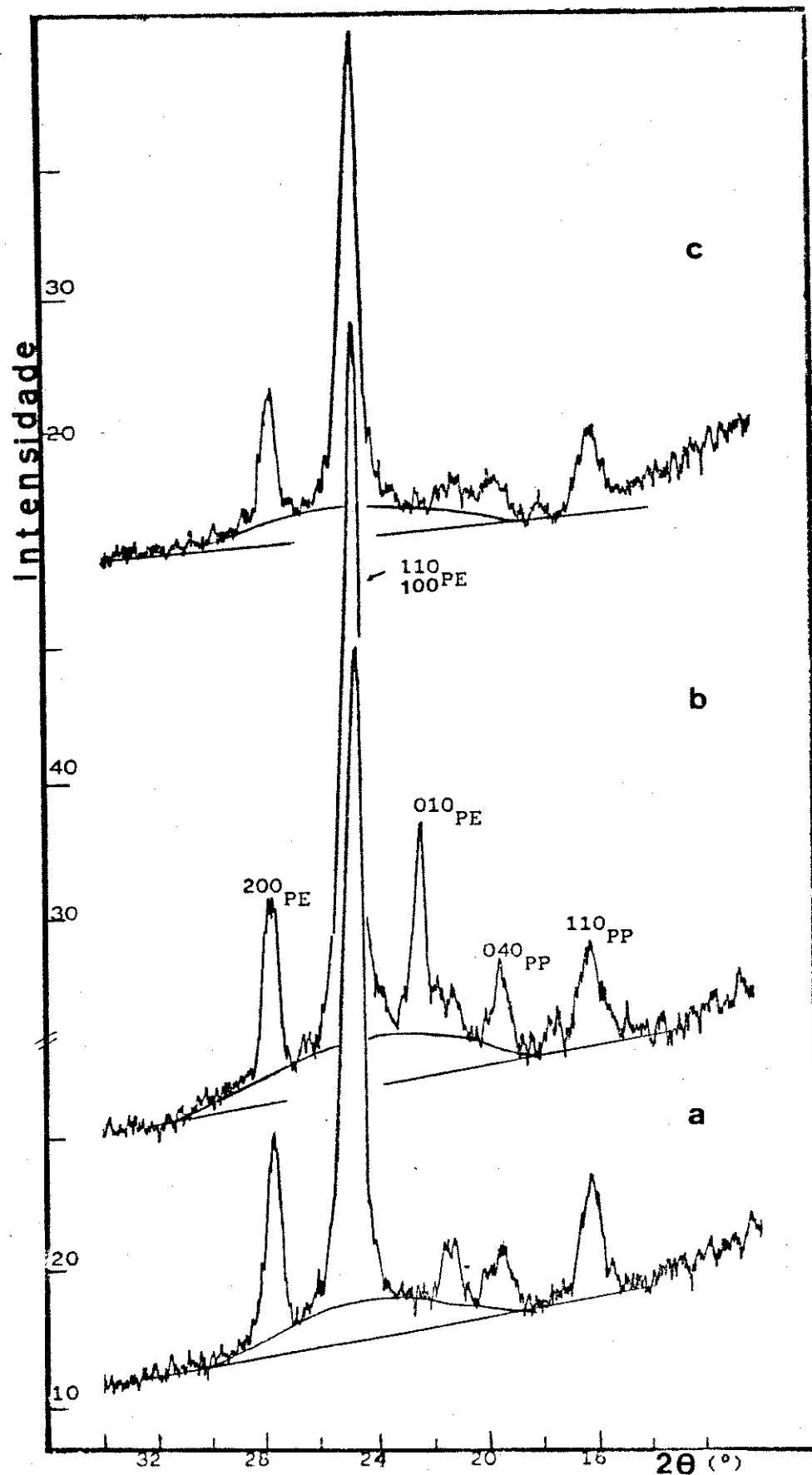


FIGURA 3.9: Difratoograma de raios x da fração 3.2F (62%PEAD) após os seguintes tempos de envelhecimento: (a) 0, (b) 26, (c) 191 dias
 PE: planos cristalográficos do PEAD (80)(106-107)- [110],[200]: forma ortorrôm-
 bica ; [100],[010]: forma "pseudo monoclinica".
 PP: planos cristalográficos do PP (92)(94).

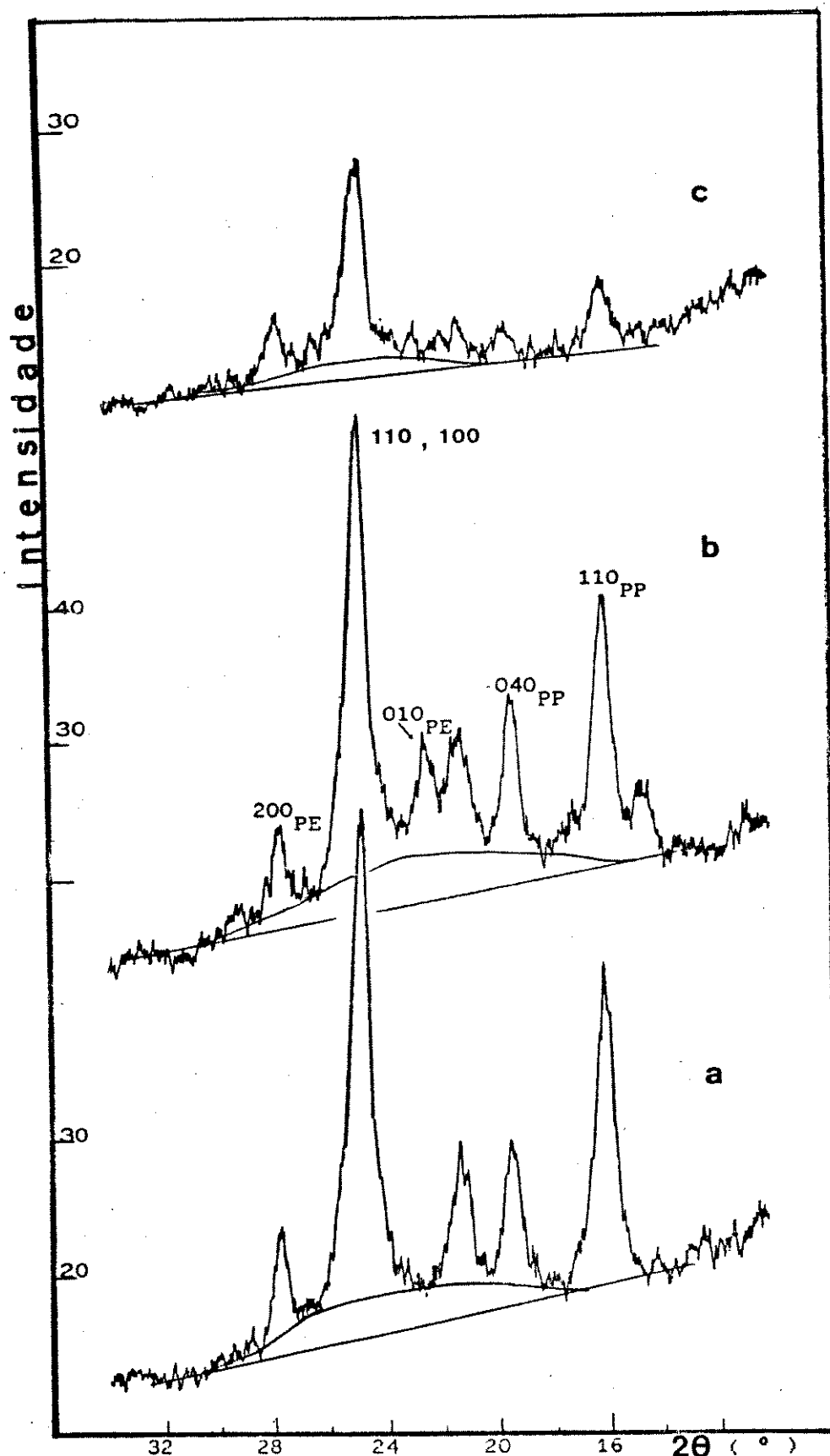


FIGURA 3.10: Difratoograma de raios x das frações 3.3D (29%PEAD) e 3.3G (52%PEAD), após os seguintes tempos de envelhecimento em dias: (a) 0 (fração 3.3D), (b) 22 (fração 3.3D), (c) 191 (fração 3.3G). PE: planos cristalográficos do PEAD (80)(106-107)- [110],[200]: forma ortorrômica ; [100],[010]: forma "pseudo monoclinica". PP: planos cristalográficos do PP (92)(94).

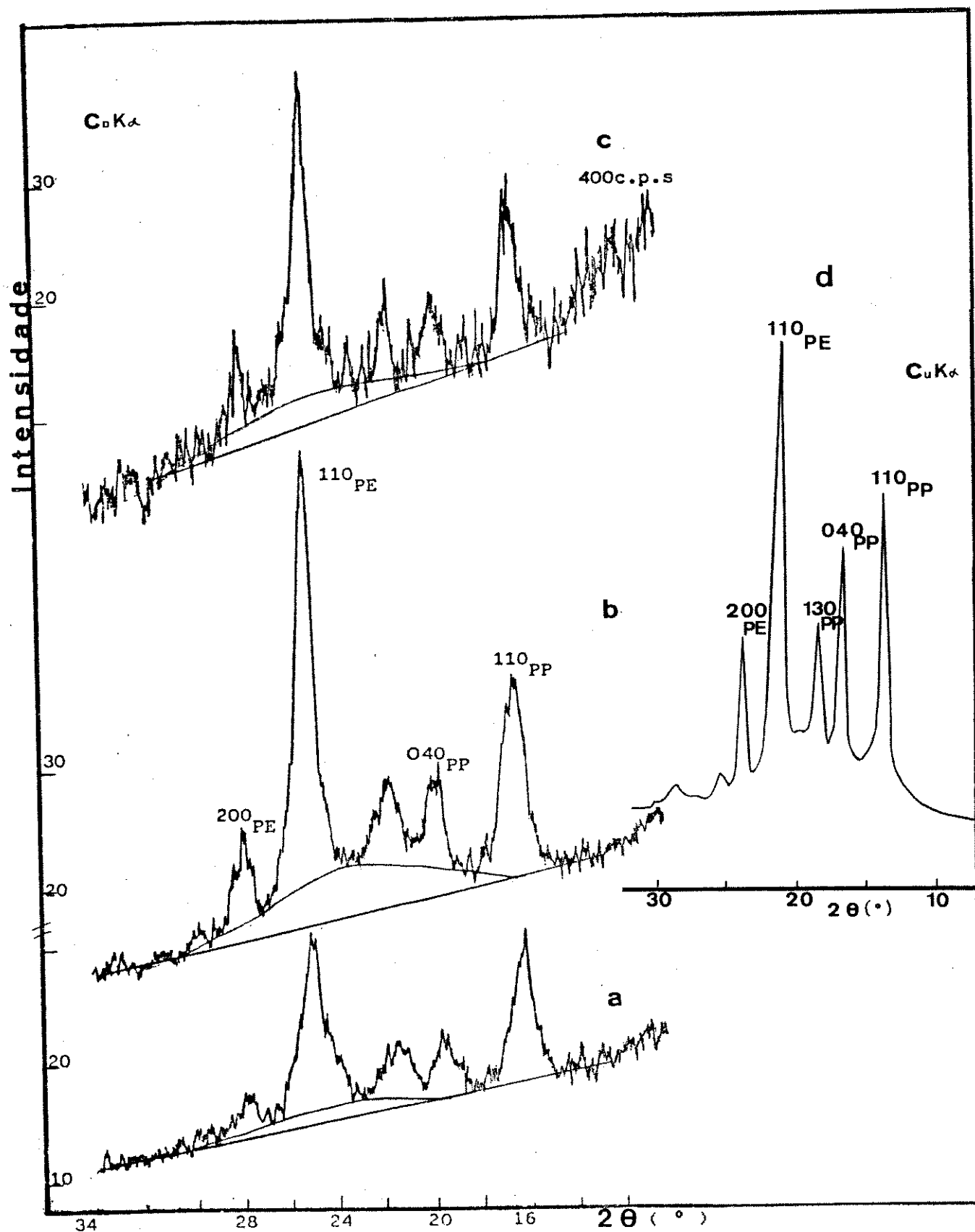


FIGURA 3.11: Difratoograma de raios x das frações não envelhecidas:
 (a) 3.5D (24%PEAD), (b) 3.6D (35%PEAD), (c) 3.6F (24%PEAD).
 (d) mistura de PP com PE (40% m/m) (116).
 PE: planos cristalográficos do PEAD (80)(106-107)-[110],[200]: forma ortorrômbica.
 PP: planos cristalográficos do PP (92)(94).

TABELA 3.V: Intensidades (I) dos picos cristalinos, em cm, das frações 3.2, 3.3, 3.5 e 3.6

h,k,l	110 _{PP}	040 _{PP}	010 _{PE}	110 _{PE}	200 _{PE}	110,100 _{PE}
2θ / (°)	16,2°	19,7°	22,7°	25,0°	27,8°	25,0°
frações						
3.2D * (0)	4,9	2,5		9,4	2,1	
(26)	4,9	3,5	2,7		1,8	8,9
(191)	5,9	3,0		9,9	2,0	
3.2F (0)	2,2	1,1		12,2	3,7	
(26)	1,9	1,6	4,0		3,3	13,5
(191)	1,6	0,8		8,9	2,5	
3.3D (0)	5,9	2,6		8,8	1,9	
(22)	5,0	2,9	2,3		1,7	8,5
3.3G (191)	1,4	0,8		3,8	1,2	
3.5D (0)	3,3	1,5		3,9	0,8	
3.6D (0)	4,3	2,0		9,3	2,0	
3.6F (0)	3,4	1,6		7,0	2,1	

* tempo de envelhecimento em dias

Tabela 3.VI: Intensidades relativas e formas cristalinas do PEAD e PP nas frações 3.2, 3.3, 3.5 e 3.6.

Fração	C(PEAD) %(m/m)	Forma Cristali- na PP PEAD	$\frac{I_{110}}{I_{040}}$ PP	$\frac{I_{110}}{I_{200}}$ PEAD	$\frac{I_{110}}{I_{110,100}}$ PEAD	$\frac{I_{110,100}}{I_{200}}$ PEAD
3.2D (0)* (26) (191)	25	α orto α orto + p.m.	2,0 1,4	4,5	0,30	4,9
3.2F (0) (26) (191)	62	α orto α orto + p.m.	2,0 1,2	3,3	0,30	4,1
3.3D (0) (22)	29	α orto α orto + p.m.	2,3 1,7	4,6	0,27	5,0
3.3G (191)	52	α orto	1,8	3,2		
3.5D (0)	24	α orto	2,2	4,9		
3.6D (0)	35	α orto	2,2	4,7		
3.6F (0)	24	α orto	2,1	3,3		

orto= ortorrômbica p.m.= "pseudo monoclinica"

(*) tempo de envelhecimento em dias

A relação I_{110}/I_{200} PEAD (tabela 3.VI) nas frações dispersas foi de 4,5; 4,6; 4,9 e 4,7. Já nas frações fibrosas, 3.2F e 3.6F, a relação é igual a 3.3. Na fração dispersa do PEAD (tabela 2XVI) o valor é de 3.6. Os dados da literatura indicam valores iguais a 3,4 (polietileno de moderada cristalinidade(108)) e 2.0 (polietileno em forma de pó (110a)). No filme de PEAD usado nas precipitações esta relação é igual a 6,4 (tabela 2XVI). Essas diferenças são provavelmente devidas a diferenças de hábito cristalino e/ou de orientação dos cristais nas amostras. Maior elucidação deste ponto poderia ser conseguida obtendo-se difratogramas de amostras orientadas.

Os padrões difratográficos das frações 3.2D e 3.2F mudam com o tempo de envelhecimento. As transformações que ocorreram nestas frações, no período de 0 a 191 dias de envelhecimento, estão esquematicamente descritas na figura 3.12. Observamos que após 26 dias detecta-se a fase "pseudo monoclínica". Tal comportamento foi também verificado nos precipitados 3.3D e 2.3D (figura 2.27) e portanto, independe:

i: das condições de precipitação (velocidade de resfriamento, se 1°/min ou 2°/min, intervalo de resfriamento sob agitação, precipitação a partir de soluções binárias ou ternárias)

ii: da morfologia do precipitado (partículas globulares ou precipitado fibroso)

iii: do teor de PEAD e características do PP coprecipitado

Atribuímos a formação da fase "pseudo-monoclínica" à cristalização da parte amorfa do PEAD (ver discussão sobre a forma "pseudo-monoclinica" na secção 2.3.6). Com o posterior envelhecimento, esta fase recristaliza na forma ortorrômbica.

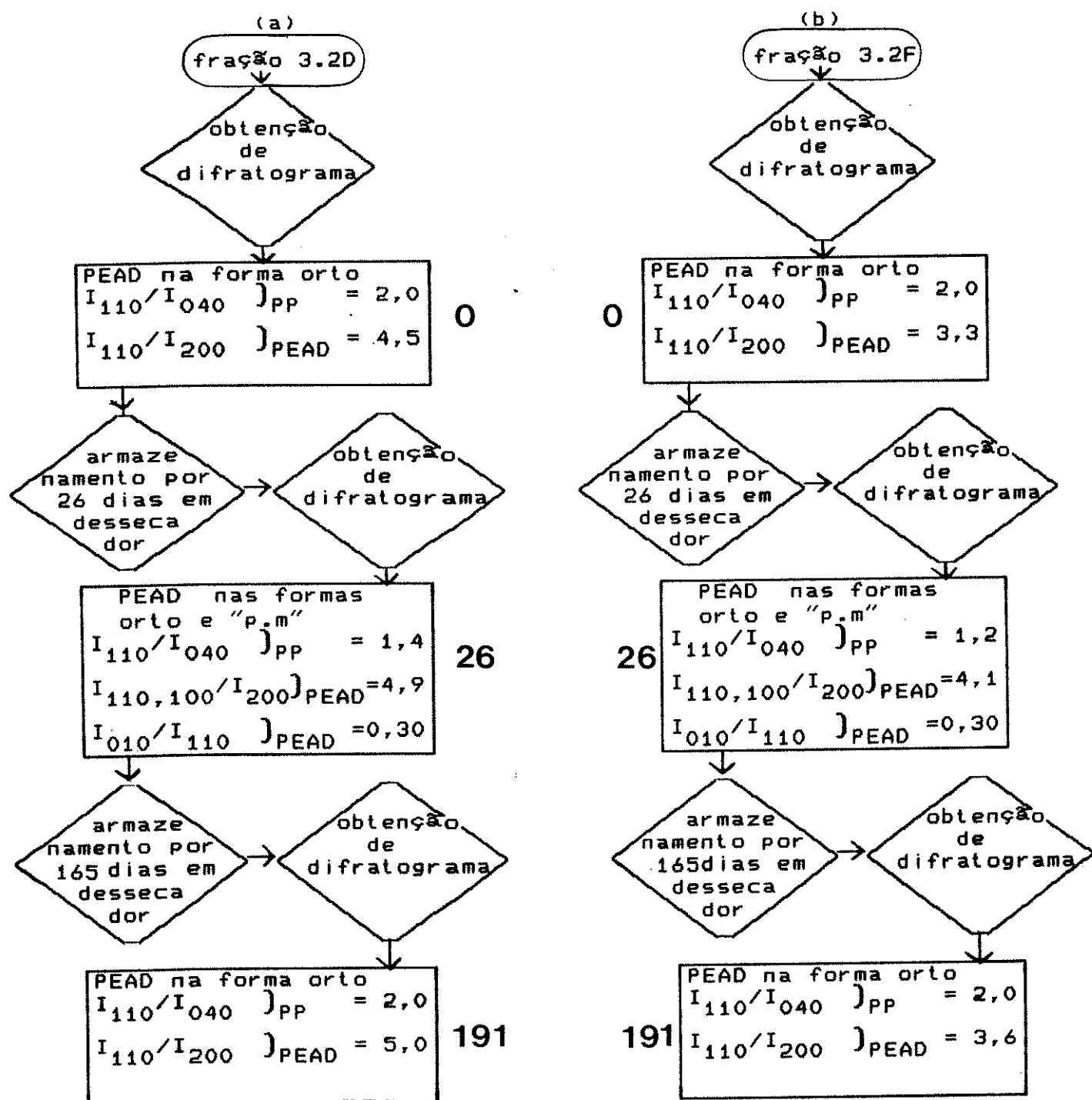


FIGURA 3.12. Transformações ocorridas nas frações 3.2D e 3.2F, após 0, 26, 191 dias de envelhecimento

orto = ortorrômbica "p.m" = pseudo monoclinica

$I_{110}/I_{040} \}_{PP}$ = razão de intensidades das reflexões da forma α do PP.

$I_{110}/I_{200} \}_{PEAD}$ = razão de intensidade das reflexões da forma orto do PEAD.

$I_{010}/I_{110} \}_{PEAD}$ = razão entre as intensidades das reflexões da forma "p.m" e orto, respectivamente.

$I_{110,100}/I_{200} \}_{PEAD}$ = razão entre as intensidades das reflexões das formas orto (110) e "p.m." (100) e a intensidade da forma orto (200).

Supomos que a parte amorfa do PEAD cristaliza na forma "pseudo-monoclínica" por nucleação homogênea. Por razões cinéticas, esta nucleação é mais rápida que a nucleação homogênea da forma ortorrômbica. Como a fase "pseudo-monoclínica" é metaestável a recristalização na forma ortorrômbica (estável) ocorre espontaneamente.

A formação e recristalização da fase "pseudo-monoclínica" do PEAD é acompanhada por mudanças na intensidade relativa das reflexões da forma α (monoclínica) do PP coprecipitado. Quando a fase "pseudo-monoclínica" está presente a relação I_{111}/I_{100} do PP é menor do que quando só existe a forma ortorrômbica. Isto demonstra que no precipitado tanto o PEAD como o PP têm mobilidade bastante para recristalizar.

3.3.4. Caracterização e análise da fração 3.3G por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A figura 3.15 mostra a curva de DSC do filme obtido com a fração 3.3G (48% PP) por dissolução da fração e evaporação do solvente e a curva de uma mistura de i-PP com PEAD (50% m/m)(122).

No filme da fração 3.3G (48% de PP) observamos duas endotermas de fusão, cujos máximos encontram-se a 157°C e 126°C. A endoterma a 157°C é atribuída à fusão do PP. Esta temperatura é igual à temperatura de fusão encontrada nas frações do PP precipitado isoladamente (tabela 2.XIV) e portanto corresponde à fusão da forma cristalina α , que não é a forma α mais estável.

A endoterma cujo máximo encontra-se à 126°C mostra um pico bem mais definido e intenso que no caso anterior. A fusão consecutiva das formas "pseudo-monoclínica" e ortorrômbica do PE ocorre, respectivamente, entre 128° e 131°C e a 142°C (111). A fusão da forma "p.m" a 100°C também foi observada (113). O pico correspondente à forma "pseudo-monoclínica" é de muito menor intensidade que o da forma ortorrômbica. Nossos resultados mostram um único pico de fusão a 126° que nós atribuímos à fusão dos cristais de PEAD de estrutura ortorrômbica.

Na curva b, os picos de fusão do polietileno e do polipropileno situam-se a aproximadamente 132°C e 164°C , respectivamente, cada componente da mistura produz um pico que mantém a mesma área e forma característica do pico dos respectivos componentes não misturados (122). Comparando os dois termogramas entre si observamos que as curvas são semelhantes com relação à forma e intensidade relativa entre os picos.

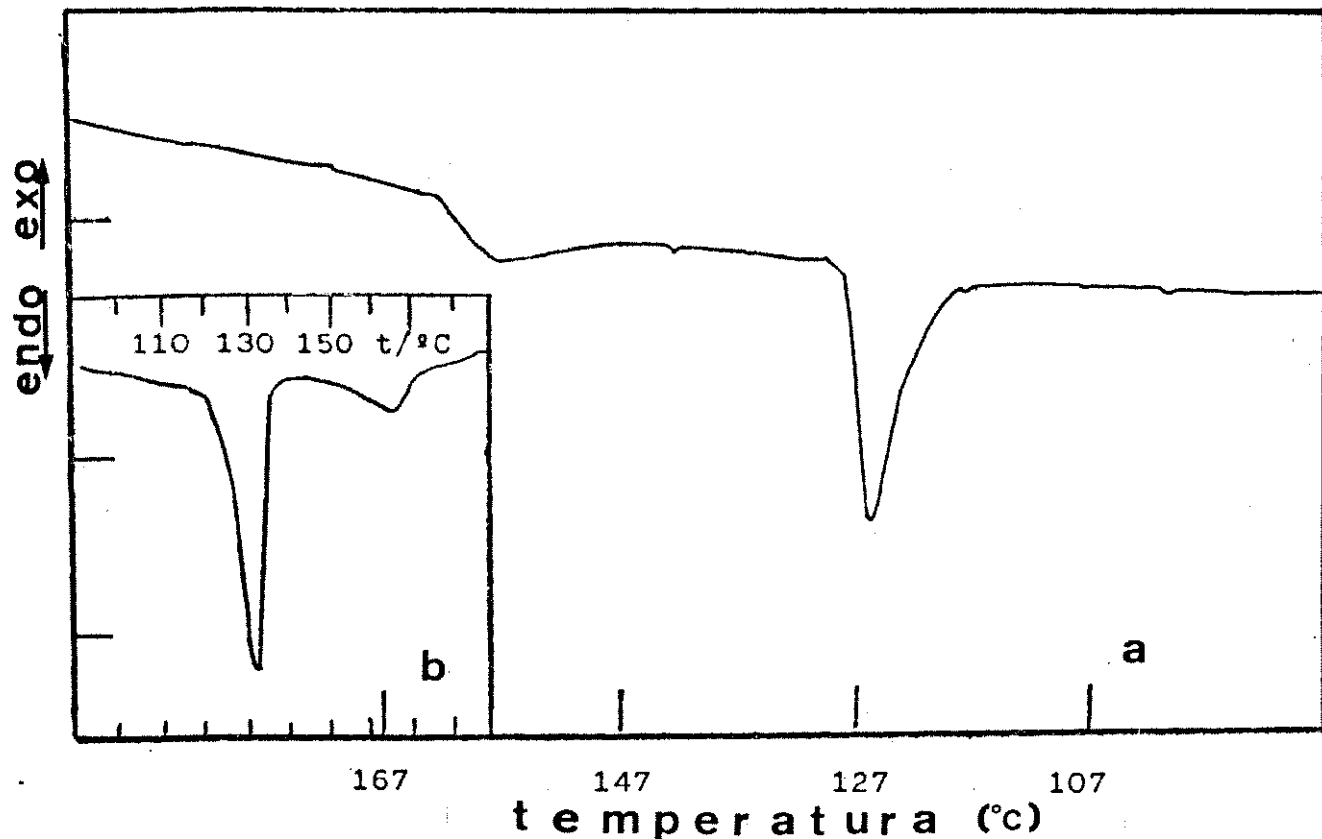
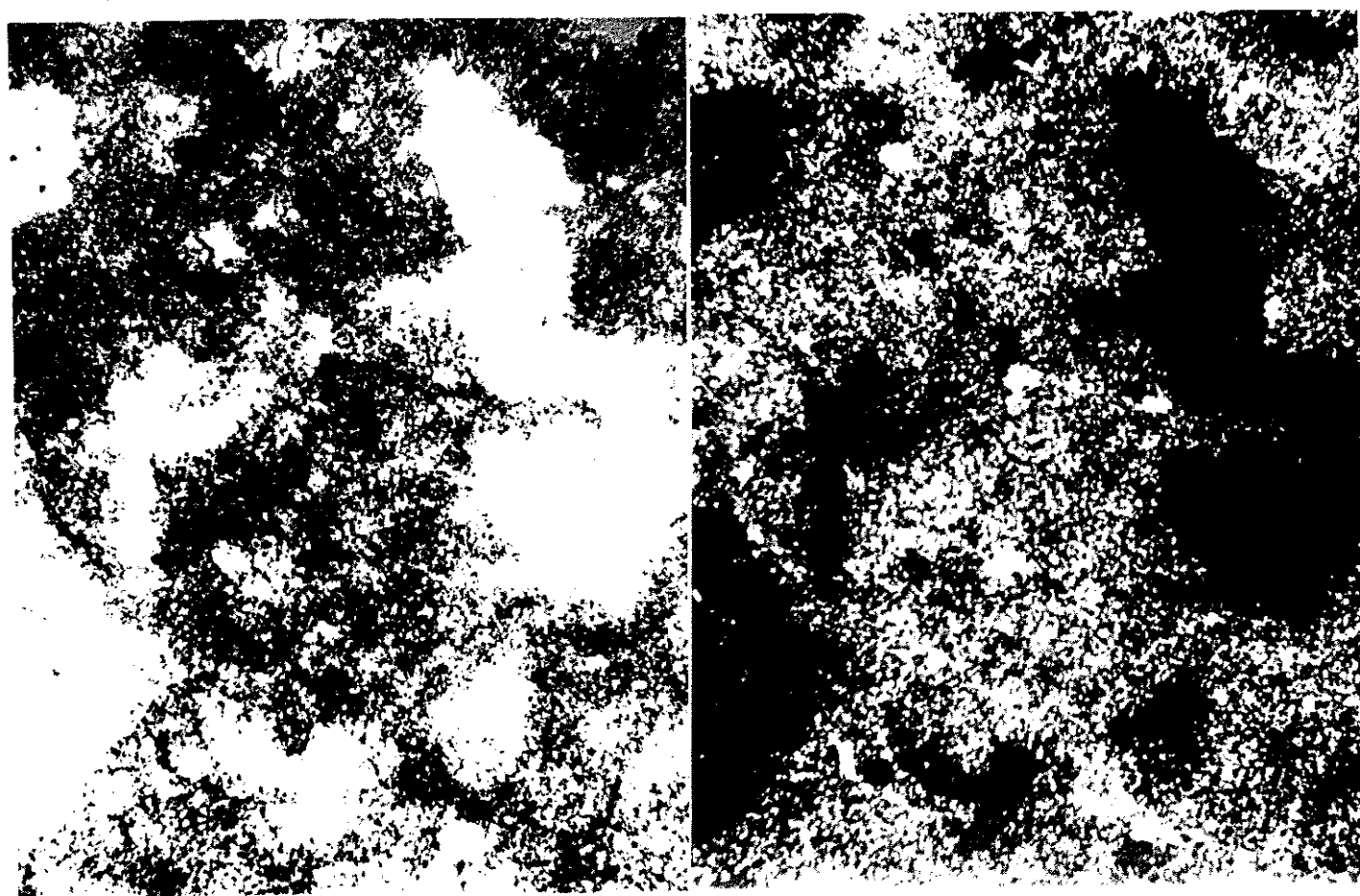


Figura 3.15: Curvas de DSC. (a) de um filme da fração 3.3G (48% de PP), (b) de uma mistura física de PEAD e i-PP (50%, m/m) (122)

3.3.5. Caracterização das frações 3.6D e 3.6F por microscopia óptica.

A figura 3.16 mostra uma micrografia da fração dispersa 3.6D. As partículas são esféricas, birrefringentes, de diâmetro igual a 8 μm em média. Este é intermediário entre o diâmetro das partículas da fração dispersa do PP (16 a 67 μm , figura 2.21) e do PEAD (menos de 1 μm , figura 2.30). Supomos que o PEAD age como centro de nucleação, aumentando o número de núcleos para o PP; o número de grãos precipitados do PP então aumenta e desta forma o tamanho desses grãos diminui. A redução no tamanho de esferulitos de PP ao cristalizar na presença de PEBD ou PEAD é citada por Teh (118). A micrografia da fração 3.6F é apresentada na figura 3.17. Este material é birrefringente e forma uma estrutura compacta.



a 200 μm **b**
FIGURA 3.16: Micrografia óptica da fração 3.6D (PP:PEAD::65:35m/m)
(a) sob luz polarizada (b) com polarizador e analisador cruzados

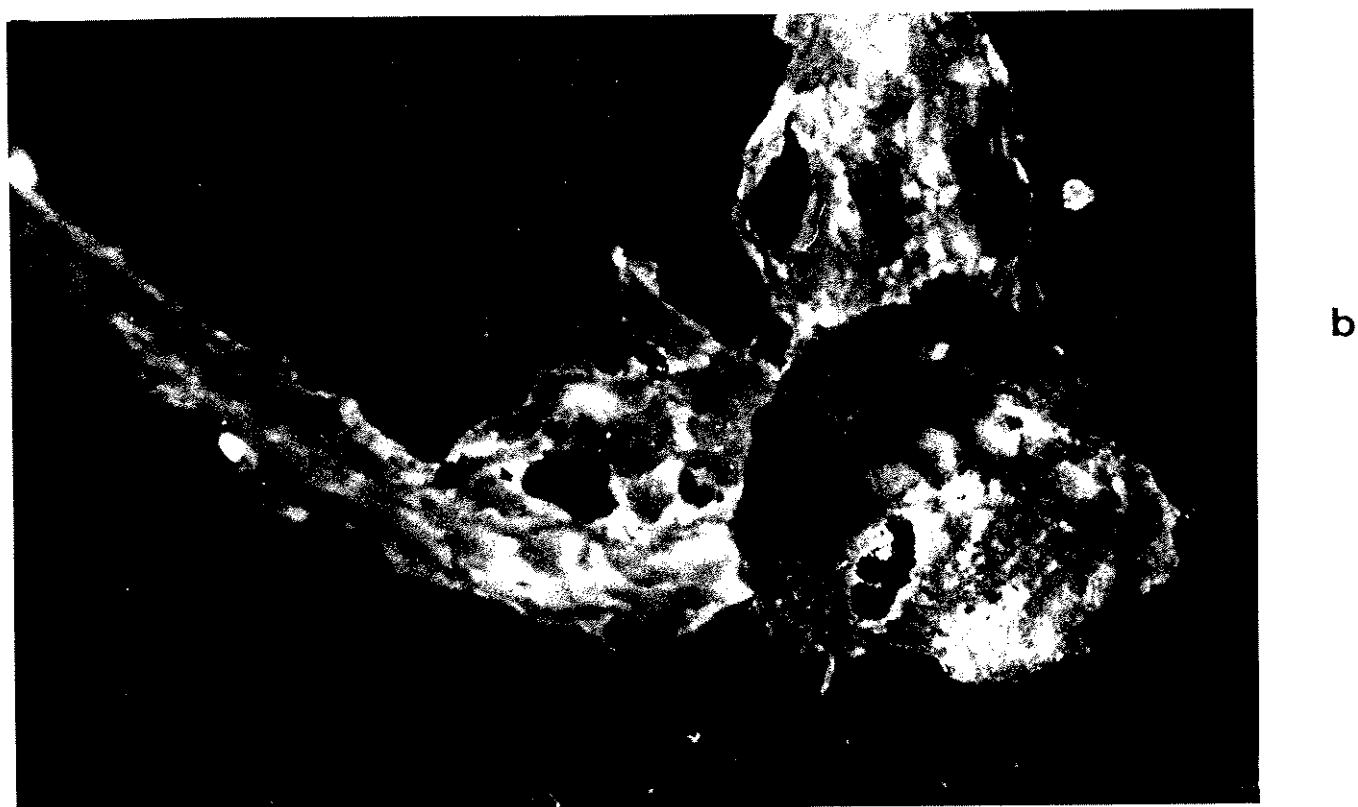


FIGURA 3.17: Micrografia óptica da fração 3.6F (PP:PEAD::76:24m/m)
 (a) sob luz polarizada (b) com polarizador e analisador cruzados

3.5- CONCLUSÃO :

A composição e as características morfológicas dos precipitados obtidos por resfriamento de soluções de PP e PEAD em decalina dependem da velocidade de agitação das soluções:

-Nas precipitações conduzidas sob agitação a 1300 rpm, um precipitado gelatinoso se forma em decorrência da velocidade de agitação, coexiste com um precipitado globular e com a adição de não solvente dá origem a fibras. Na separação das fases ocorre o fracionamento da mistura de acordo com a natureza química dos polímeros. O PEAD se concentra nestas fibras tanto mais quanto menor for o decréscimo na temperatura. O PP coprecipita com o PEAD a uma temperatura superior à sua própria temperatura de precipitação. Desta forma, o PEAD nucleia a precipitação de PP ou, alternativamente, sorve PP durante a sua própria precipitação.

-Nas precipitações efetuadas sob agitação a 158 rpm ou sem agitação obtém-se uma dispersão. Se a dispersão é agitada a 1300 rpm, e simultaneamente adiciona-se não solvente, também ocorre a formação de fibras. A concentração de PP nestas fibras é maior do que a de PEAD e maior do que a sua concentração na mistura inicial. A agitação a essa velocidade portanto induz o fracionamento dos polímeros, quer durante a precipitação, quer numa dispersão recém formada. A composição química dos precipitados obtidos nos dois casos não é idêntica.

Nos precipitados fibrosos e nos precipitados globulares, o PEAD cristaliza na forma ortorrômbica e o PP na forma monoclinica α . No precipitado globular do PP precipitado na ausência de PEAD (capítulo 2) os cristais são obtidos nas formas α e β . Assim, a coprecipitação do PP com o PEAD inibe a formação da fase β no PP; isto independe da concentração do precipitado. No filme formado com o precipitado 3.36 (52% PEAD), por dissolução e evaporação do

solvente, o PP também cristaliza exclusivamente na forma α . Em misturas de PP com PEBD recristalizadas a partir de filmes finos fundidos observou-se (118) que a presença do PEBD favorece a formação de grandes esferulitos da forma β . Em misturas de PP com PE, moldadas por compressão a 200°C (116), o PP cristaliza apenas na forma α . A cinética de cristalização nos precipitados e no filme deve ser diferente daquela nas misturas de PP com PEBD. Observamos também que o tamanho dos grãos precipitados de PP diminui na presença do PEAD. A redução no tamanho de esferulitos de PP foi observada (118) em misturas com PEBD e PEAD.

O precipitado globular e o fibroso recristalizam durante o envelhecimento. Em ambos, a parte amorfa do PEAD cristaliza na forma metaestável "pseudo-monoclínica" que espontaneamente se converte na forma ortorrômbica. O mesmo comportamento foi observado no PEAD precipitado na ausência de PP (capítulo 2). As cadeias do PP se reorientam simultaneamente com a cristalização da porção amorfa do PEAD na forma "pseudo-monoclínica". Isto sugere que o PEAD nucleia a cristalização do PP. A recristalização do PP e do PEAD pode ser esperada tendo em vista que ambos estão acima de suas respectivas temperaturas de transição vítrea.

Os experimentos aqui realizados demonstram que a solubilidade do PEAD e do PP em decalina diminui quando estes polímeros são cisalhados. Isto se deve ao efeito da extensão das cadeias poliméricas (51)(40) sobre os respectivos potenciais químicos dos polímeros em solução. Este efeito foi mais pronunciado no PEAD do que no PP. No PP, as frações contendo maior número de sequências isotaticamente conectadas foram as mais afetadas. Este comportamento foi o mesmo observado na precipitação do PP na ausência de PEAD.

DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA EM DISPERSÕES DE PEBD E EPDM, OBTIDAS POR PRECIPITAÇÃO.

4.1. INTRODUÇÃO:

As borrachas mais utilizadas em misturas com poliolefinas cristalinas são copolímeros de etileno e propileno (EPM) e terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) (117). Os vários tipos destas misturas podem ser agrupadas em duas classes principais:

i) misturas em que prevalece o conteúdo da poliolefina cristalina.

ii) misturas em que prevalece o conteúdo da borracha.

A vantagem em se ter sistemas inteiramente poliolefínicos é que as características das matrizes tais como: massa específica baixa, inércia química, baixo custo, etc, não são modificadas.

O desenvolvimento de materiais híbridos produzidos por mistura de EPM ou EPDM com PP ou PE cresceu rapidamente graças ao excelente balanço entre as suas propriedades mecânicas (resistência à ruptura, flexibilidade) e o baixo custo de produção. Estas misturas são normalmente bifásicas (83).

Conforme foi visto na introdução do capítulo 3, na preparação de uma mistura polimérica é fundamental que haja uma mistura íntima entre os componentes e que estes se distribuam uniformemente um no outro. Neste capítulo, pretendemos investigar as características de dispersões coloidais de PEBD com EPDM no que diz respeito à uniformidade de composição química das partículas e consequentemente, grau de mistura.

As dispersões são obtidas por precipitação dos polímeros em solução e posteriormente são analisadas por centrifugação em gradientes de densidade. Os modos de distribuição das partículas precipitadas no gradiente de densidade, em equilíbrio isopícnico, nos fornecerão informações a respeito da composição química das partículas. Se estas são constituídas de espécies poliméricas distintas deveremos observar no gradiente de densidade duas regiões discretas, cada uma correspondendo à densidade individual dos polímeros. Caso contrário, poderemos observar uma distribuição contínua entre o intervalo de densidades dos dois polímeros. Entre estas duas situações extremas naturalmente, podem existir uma série de outras situações. Através deste estudo pretendemos também investigar a possibilidade de fracionamento de misturas de polímeros por precipitação (em uma única etapa) seguida de separação em gradientes de densidade.

4.2. PARTE EXPERIMENTAL , RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1. Materiais e equipamentos

Materiais:

i: PEBD, em forma de filme (Poliolefinas, código 687), densidade igual a $0,921 \text{ g/cm}^3$ (figura 4.1.b).

ii: EPDM, Royalene 505, contendo aproximadamente 7% de etilideno norborneno e 65% de etileno (figura 4.1.a).

iii: Xileno, PA ACS, Carlo Erba e Usina Colombina S.A, densidade a 20° igual a $0,86 \text{ g/ml}$.

iv: N-propanol, Carlo Erba, código 415/04, densidade a 20°C igual a $0,80 \text{ g/ml}$.

v: Polivinilpirrolidona (PVP), Aldrich Chemical Company Inc, no. 85.647-9 , massa molar média igual a 360.000.

vi: Acetato de celulose comercial, Rhodia.

vii: Acetona, PA-ACS, Carlo Erba.

viii: Ácido acético glacial, Quimis.

ix: Tetracloreto de carbono, PA.

Equipamentos:

i: Espectrofotômetro, Perkin-Elmer-1430. Tempo de varredura igual a 12 minutos, fendas estreitas. A reprodutibilidade do aparelho e exatidão da ordenada são respectivamente : 0,05% T e 0,5% T.

ii: Difratorômetro de raios X Philips , PW 1010, (Instituto Agrônomo de Campinas) operado nas seguintes condições: radiação de $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1,791 \text{ \AA}$. Filtro de Fe monocromático. Velocidade de varredura = $2^\circ/\text{min}$. Frequência = 1000 c.p.s, exceto quando for especificado outra frequência.

iii: Difratorômetro de raios X Philips, PW 1140 , (Instituto de Física - Campinas), operado nas seguintes condições: radiação de $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$. Filtro de LiF monocromático. Velocidade de varredura = $2^\circ/\text{min}$. Frequência = 400 c.p.s.

iv: Centrífuga refrigerada "swinging-bucket" Sorvall RC-3B .

v: Bomba peristáltica.

vi: Densímetro digital PAAR-DMA 60/602.

vii: Cella de diálise (31). Um esboço desta cela é apresentado na figura 4.2.

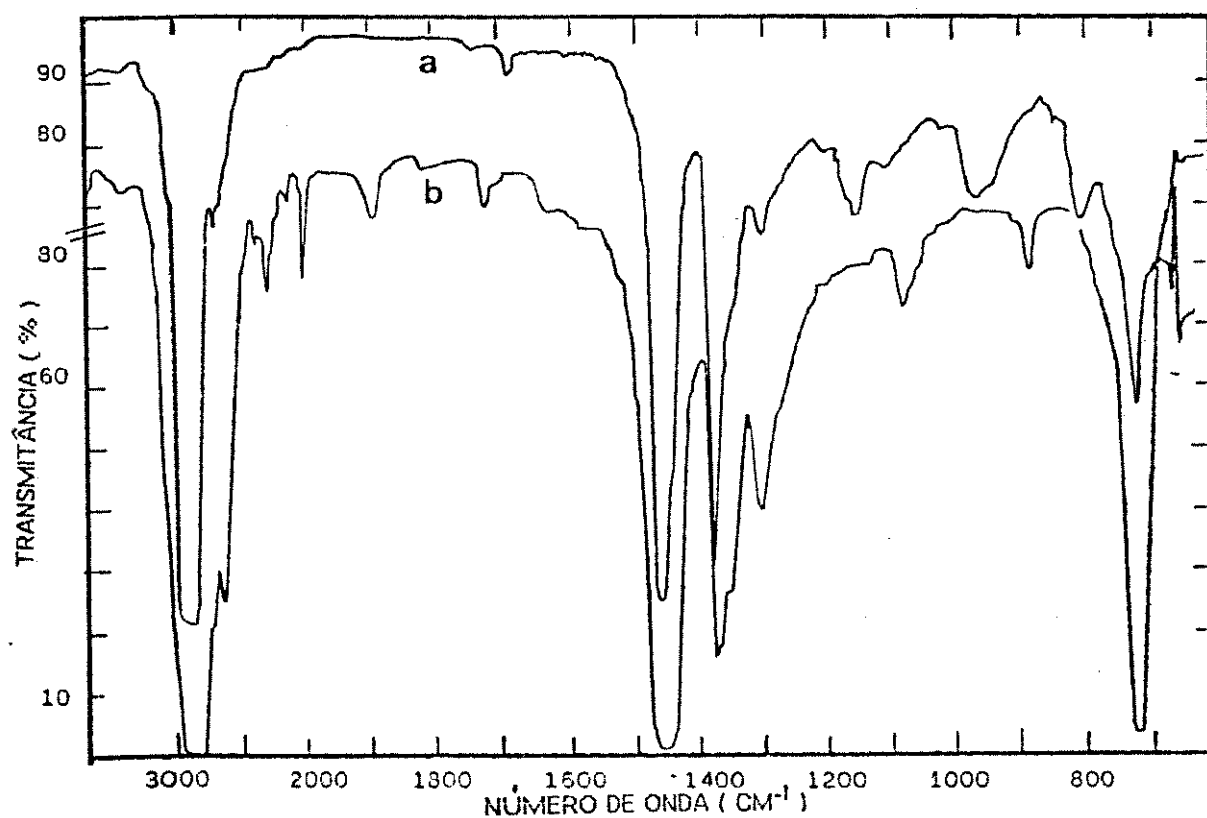


Figura 4.1: Espectro no IV : (a)EPDM (b)PEBD

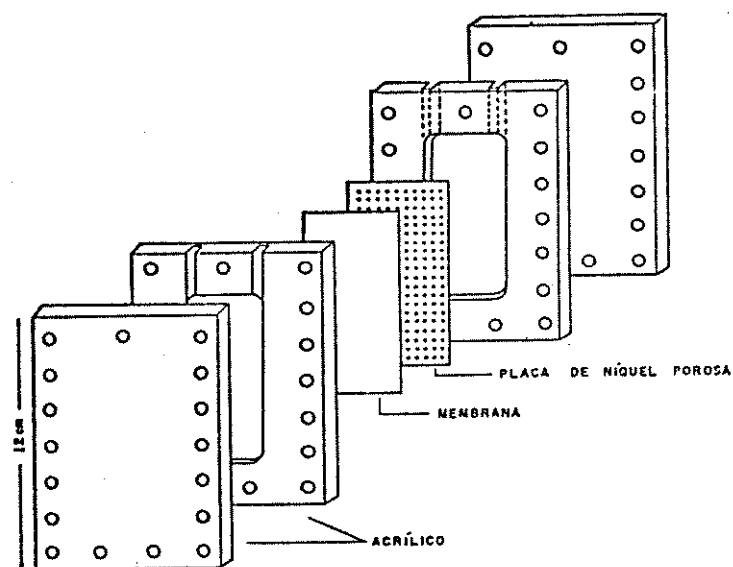


FIGURA 4.2: Célula de diálise construída com folhas de acrílico (31)

4.2.2. Precipitação dos polímeros

O aparelho usado na precipitação por resfriamento e adição de não solvente é mostrado na figura 4.3. O recipiente 1 está envolvido pela camisa de termostatização 2 por onde circula a água do banho 6. A temperatura da água é regulada utilizando-se o termômetro de contacto 4, a resistência de aquecimento 7 e o sistema de controle 8.

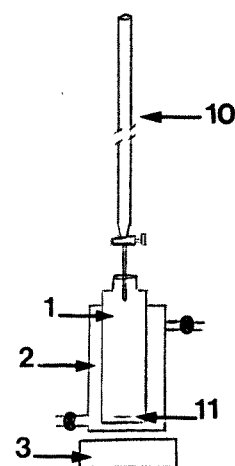
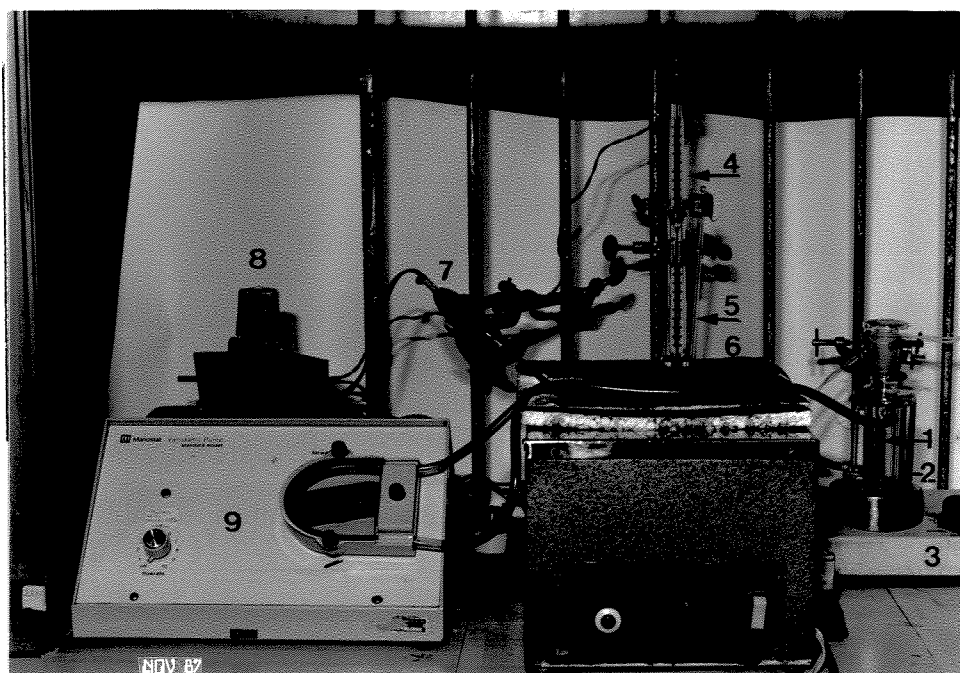


Figura 4.3 : Aparelho usado na precipitação:

(a) por resfriamento (b) por adição de não solvente

- (1) vaso termostatizado
- (2) camisa de termostatização
- (3) agitador magnético
- (4) termômetro de contacto , menor divisão = 1°C
- (5) termômetro de mercúrio ($t \pm 0,5^{\circ}\text{C}$)
- (6) banho de água de 5 l
- (7) resistência de aquecimento
- (8) sistema de controle da temperatura do banho
- (9) bomba peristáltica
- (10) bureta de 25ml
- (11) bastão magnético, 1,5cm de comprimento e 1,5 mm de espessura. Este também é utilizado na precipitação por resfriamento porém não está perceptível na figura.

4.2.3. Obtenção de dispersões coloidais de PEBD e EPDM

Misturas de PEBD e EPDM, 50/50 em peso, foram dissolvidas em xileno e reprecipitadas por :

- i) resfriamento ,
- ii) resfriamento seguido de adição de não solvente.

Com o intuito de estabelecer comparações entre os resultados, precipitou-se individualmente : PEBD em xileno, por resfriamento e EPDM em xileno, por resfriamento seguido de adição de não solvente.

A figura 4.4 mostra o perfil de variação da temperatura do banho com o tempo nos experimentos de precipitação. Estes foram feitos em duplicata e estão descritos na figura 4.5.

Na figura 4.6 descrevemos o procedimento adotado no preparo dos precipitados para a análise por centrifugação em gradientes de densidade.

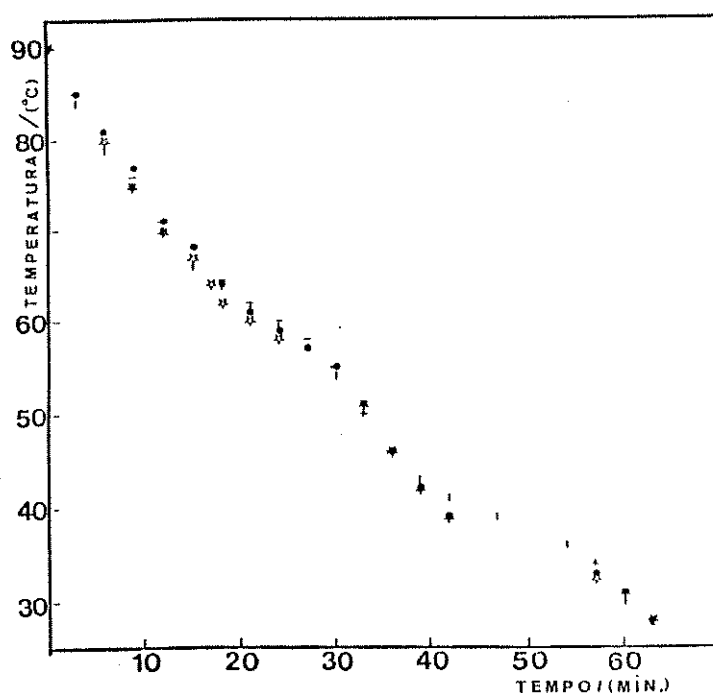


FIGURA 4.4: Perfil da variação da temperatura do banho com o tempo nos experimentos:
(1) | (2) — (3) • (4) ✱
Velocidade média no intervalo de 0 a 60 minutos é igual a 1°/min.

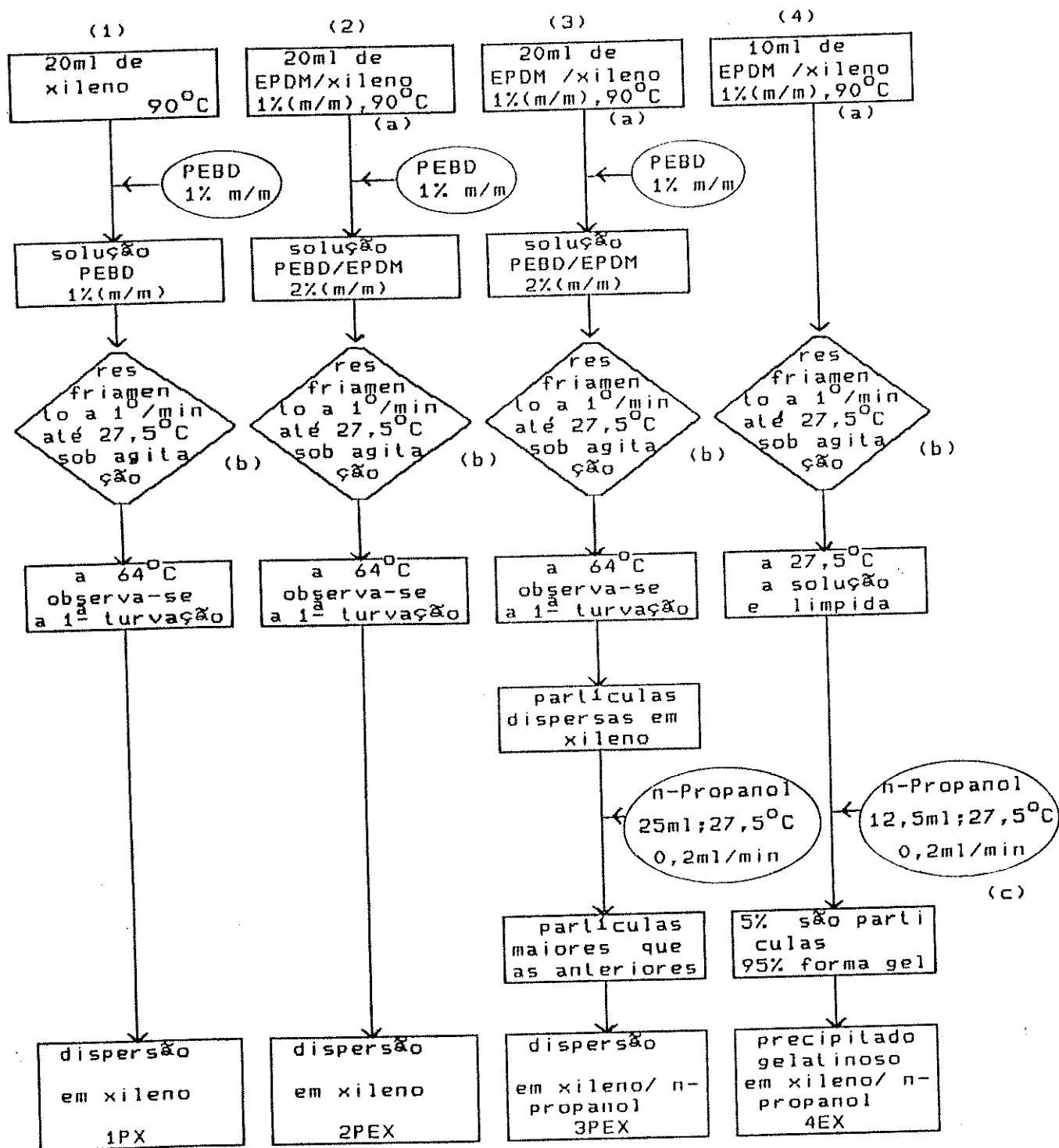


FIGURA 4.5: Procedimento adotado e resultados obtidos na precipitação de:

- (1) PEBD por resfriamento, (2) PEBD e EPDM por resfriamento
 (3) PEBD e EPDM por resfriamento e adição de não solvente
 (4) EPDM por resfriamento e adição de não solvente.

significado das siglas
 PX precipitação de PEBD em xileno
 PEX precipitação de PEBD com EPDM em xileno
 EX precipitação de EPDM em xileno

estado inicial ou intermediário
 adição de massa ao sistema
 operações realizadas
 estado final

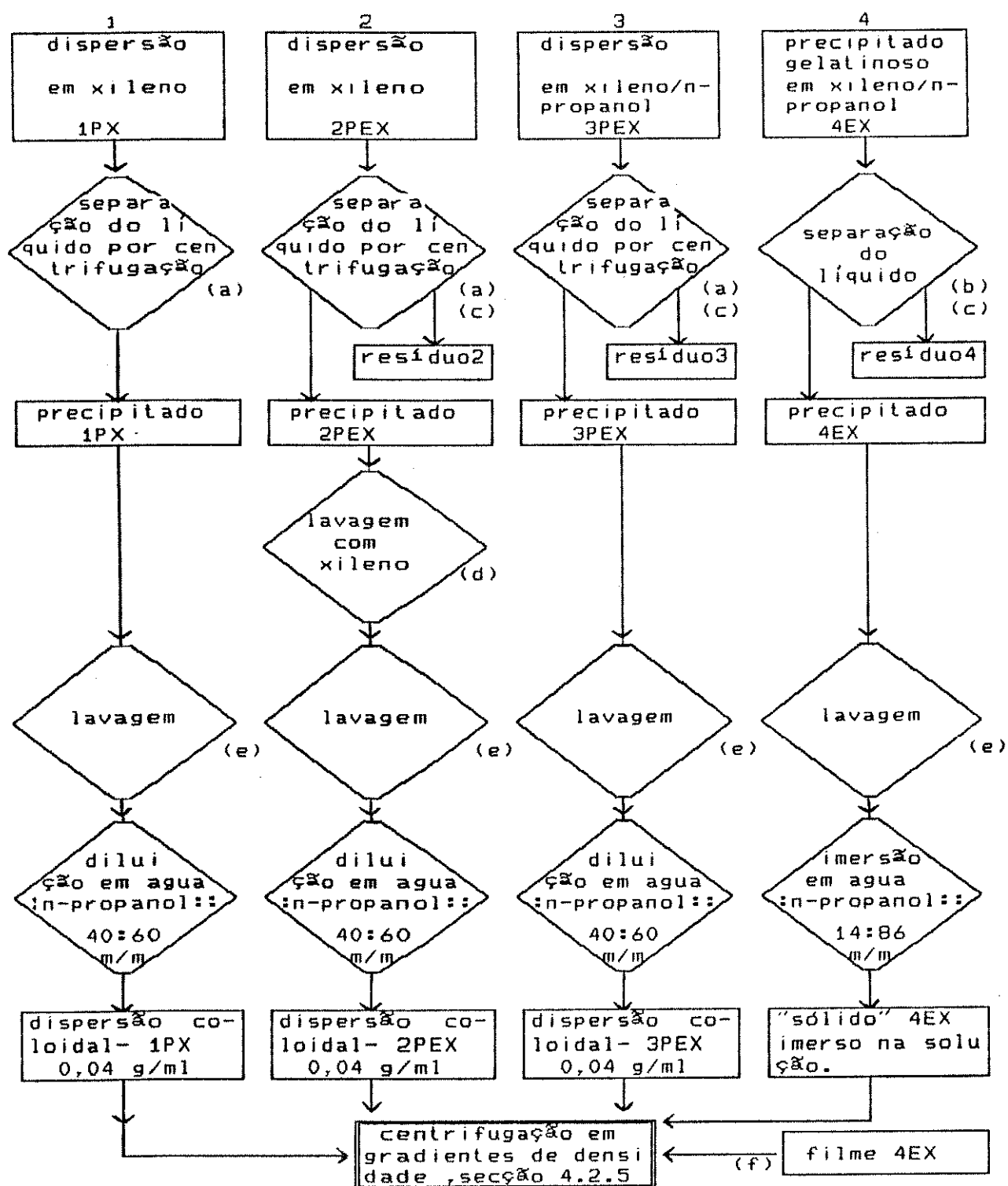


FIGURA 4.6: Procedimento adotado no preparo dos precipitados para a análise por centrifugação em gradientes de densidade. Continuação dos diagramas de blocos da figura 4.5.

produtos dos experimentos 1,2,3, e 4
 operações realizadas resultados obtidos

4.2.4. Caracterização dos resíduos por espectrofotometria no IV

A figura 4.7a mostra o espectro no IV do resíduo 4 que corresponde à fração do EPDM solúvel em xileno/n-propanol. As absorções entre 2.800 e 3.000 cm^{-1} e entre 1350 e 1490 cm^{-1} são absorções por grupos CH_2 e CH_3 , provavelmente, provenientes de compostos de massa molar baixa. As absorções em torno de 1735 , 1120 cm^{-1} e entre 1250 e 1300 cm^{-1} sugerem que este material contém ésteres (81), que podem ser provenientes dos aditivos contidos no EPDM. A absorção da carbonila pode também ser devida a polímero oxidado.

O espectro b corresponde à fração da mistura PEBD/EPDM solúvel em xileno/n-propanol. As absorções a 1735 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} e entre 1250 e 1300 cm^{-1} comparadas com a absorção a 1378 cm^{-1} são mais intensas que no espectro a e isso é devido à contribuição do material solúvel vindo do PEBD. A relação CH_2/CH_3 neste resíduo, medida pela relação $A(1467\text{ cm}^{-1})/A(1378\text{ cm}^{-1})$ é maior do que no resíduo 4. Esses grupos CH_2 adicionais são provenientes dos compostos de massa molar baixa presentes no filme de PEBD.

O espectro c corresponde à fração da mistura PEBD/EPDM solúvel em xileno a temperatura ambiente (experimento 2). Este é semelhante ao espectro do EPDM utilizado nos experimentos (figura 4.1) o que mostra que uma parte ou todo o EPDM não foi precipitado. A quantidade de EPDM não precipitada foi investigada a partir do espectro no IV do precipitado 2PEX e está descrita adiante na seção 4.2.7.

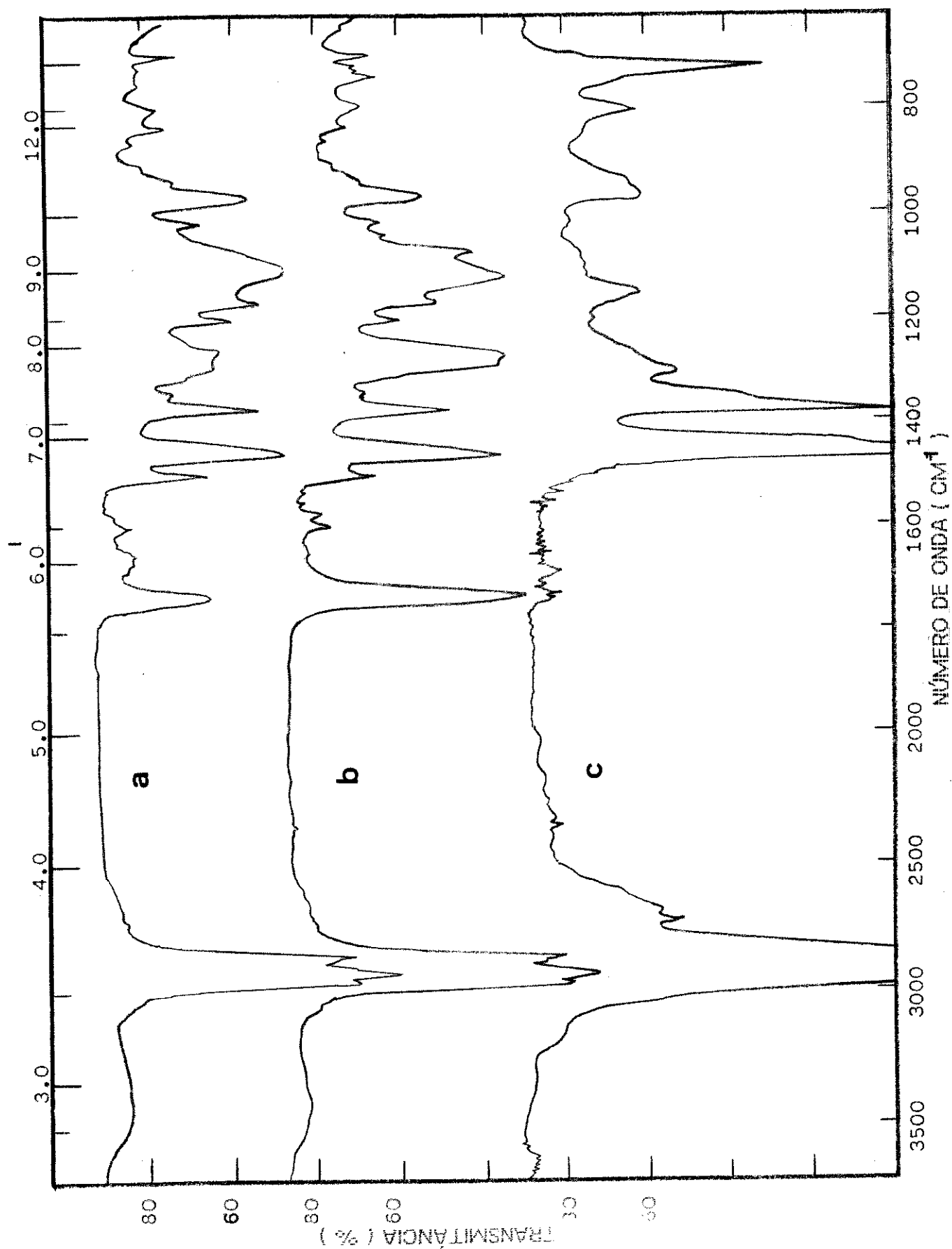


FIGURA 4.7 :Espectro no IV dos resíduos :
a) 4 b) 3 c) 2

4.2.5. Descrição dos experimentos de centrifugação em gradientes de densidade - Resultados.

Os experimentos de centrifugação em gradientes de densidade envolvem duas etapas que são:

i) formação de uma coluna líquida contendo um gradiente de densidade, utilizando-se a técnica de ultrafiltração centrífuga (31).

ii) sedimentação do precipitado nesta coluna, sob a ação de um campo centrífugo, até que as partículas parem de migrar no gradiente.

A cela de diálise (31) utilizada na formação do gradiente de densidade foi apresentada na figura 4.2. A membrana empregada foi de acetato de celulose preparada segundo o procedimento descrito na literatura (125-126) nas seguintes condições:

- concentração da solução = 10% de acetato de celulose, 36% de acetona, 28% de ácido acético e água (m/m),

- tempo de evaporação dos solventes = 5 min,

- tempo de coagulação = 20 min.

Os gradientes são gerados centrifugando-se soluções de polivinilpirrolidona em células de diálise nas seguintes condições:

- solução aquosa de partida: polivinilpirrolidona 8% e solução de n-propanol em água, 92% (m/m). A densidade da solução e a concentração de n-propanol são dadas na tabela 4.1 ;

- volume de solução = 19 ml,

- tempo de centrifugação = 90 minutos ,

- velocidade de rotação = 2000 rpm ,

- temperatura 25°C .

TABELA 4.1=Concentração de n-propanol na solução n-propanol/água .
Densidade da solução de partida (polivinilpirrolidona
8% (m/m) em n-propanol/água, 92%)

Gradiente no.	1,2,11	3	4,10	5,6	7	8,9	12
<u>C(n-propanol)</u> % (m/m)	57	58	60	79,5	79	86	84
Densidade da solução / gcm ⁻³	0,913	0,911	0,907	0,866	0,868	0,853	0,857

Parte do gradiente formado na cela de diálise é transferido para um tubo de centrífuga com o auxílio de uma bomba peristáltica, a baixa velocidade, para evitar modificação no gradiente. Cada amostra da dispersão coloidal (figura 4.6) é então depositada no topo da coluna líquida de gradientes de densidade distintos e centrifugadas nas seguintes condições:

- volume de dispersão coloidal adicionado= 0,2 ou 0,3 ml
- velocidade de rotação = 3500 rpm
- tempo de centrifugação = 20 horas
- temperatura = 25 °C

Amostras do precipitado 4EX ("sólido" e filme, figura 4.6), amostras do EPDM e do filme de PEBD utilizados na precipitação são também depositados no topo da coluna líquida de gradientes de densidade distintos e centrifugados nas mesmas condições de velocidade e temperatura acima.

O deslocamento das amostras no gradiente é acompanhado interrompendo-se a centrifugação em tempos diferentes e determinando-se com uma régua a sua posição no gradiente. Quando a amostra pára de migrar, o tempo de centrifugação e a posição das amostras, relativas ao topo do gradiente são anotados (ver ilustração na figura 4.8). Após esse tempo, a amostra e o líquido formador do gradiente são retirados do tubo de centrifugação com o auxílio de uma seringa contendo uma agulha longa.

As amostras são lavadas 4 vezes com uma solução de água e n-propanol e 3 vezes com metanol. A lavagem consiste em se adicionar às frações a solução ou o metanol, homogeneizar a mistura e centrifugar até que o precipitado deposite no fundo do tubo de centrifugação. O líquido sobrenadante é recolhido e descartado. As amostras são então secas por aquecimento até 70°C e evaporação, sob vácuo. Seus espectros no IV (secção 4.2.6) e difratogramas de raios X (secção 4.2.8) são determinados.

O líquido formador do gradiente é dividido em alíquotas e suas densidades são determinadas. Um gráfico da densidade das alíquotas em função da sua distância média ao topo do gradiente é traçado. A densidade das amostras é então determinada por interpolação com uma precisão de $2,5 \times 10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$. Os resultados que foram obtidos são apresentados na figura 4.9, tabelas 4.II e 4.III.

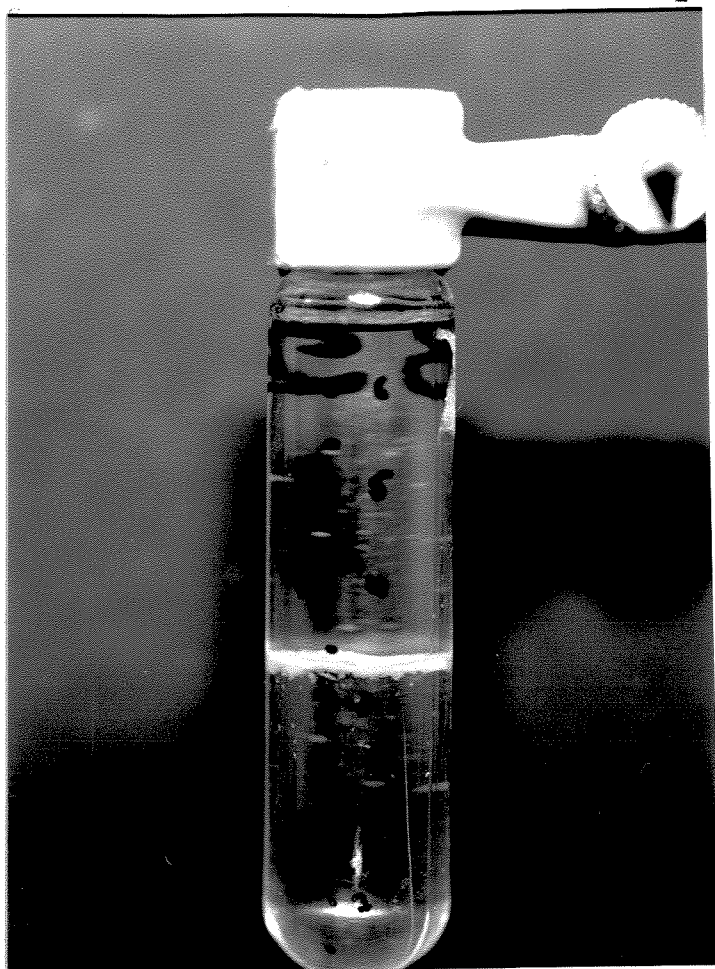


FIGURA 4.8: Distribuição das partículas de PEBD (dispersão coloidal 1PX) no gradiente de densidade nº.2, em equilíbrio isopícnico. Tempo de centrifugação = 20 horas. Os pequenos traços que aparecem na foto são reflexos da luz no tubo.

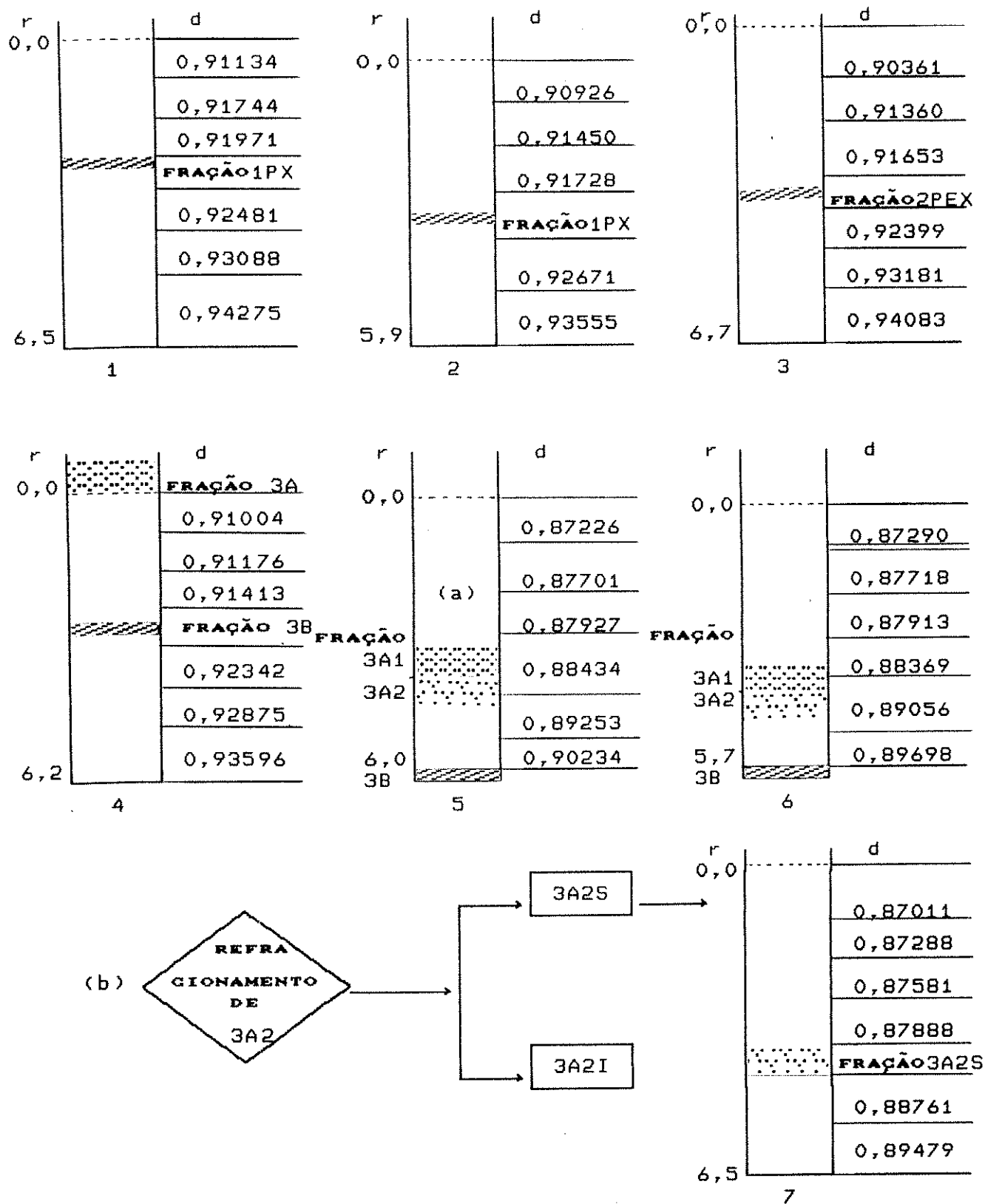


FIGURA 4.9: Distribuição das partículas em gradientes de densidade, em equilíbrio isopícnico.

gradiente nº:

1 e 2

3

4, 5, 6 e 7

dispersão coloidal:

1PX (a definição está na página 129)

2PEX

3PEX.

(d) densidade da solução em $g \cdot cm^{-3}$

(r) distância relativa ao topo do gradiente em cm.

TABELA 4.II: Intervalo de densidade do precipitado 4EX, do filme de PEBD e do EPDM em gradientes de densidade de polivinilpirrolidona- água-n-propanol.

4EX(sólido) 0,86725-0,86812 EPDM ^(b) 0,86975-0,87025		4EX(filme) 0,86950-0,87050		filme de PEBD ^(a) 0,92050-0,92100		filme de PEBD ^(a) 0,92100-0,92150		EPDM ^(b) 0,87000-0,87070	
grad.nº 8		grad.nº 9		grad.nº10		grad.nº11		grad.nº12	
$\bar{r}$	d/g cm ⁻³	$\bar{r}$	d/g cm ⁻³	$\bar{r}$	d/g cm ⁻³	$\bar{r}$	d/g cm ⁻³	$\bar{r}$	d/g cm ⁻³
0,58	0,86001	0,50	0,86336	0,40	0,90777	0,42	0,91792	0,50	0,86852
1,65	0,86228	1,50	0,86436	1,40	0,90896	1,32	0,92031	1,45	0,87070
2,68	0,86533	2,50	0,86774	2,25	0,91104	3,00	0,92634	2,35	0,87363
3,75	0,86977	3,50	0,87241	3,08	0,91331	4,00	0,93189	3,30	0,87759
4,75	0,87528	4,50	0,87976	3,90	0,91721	5,25	0,94014		
5,85	0,88692	5,75	0,88915	4,70	0,92224				
---	-----	---	-----	5,80	0,93022				

a)filme de PEBD utilizado na precipitação.

b)amostra do EPDM utilizado na precipitação.

$\bar{r}$: distância média relativa ao topo do gradiente em cm .

d: densidade.

TABELA 4.III - Densidade média das frações.

Dispersão coloidal ^(a)	Fração	Densidade Média g. cm ⁻³	Gradiente No
1PX 1PX	1PX 1PX	0,9211 ± 0,0003 0,9211 ± 0,0002	1 2
2PEX	2PEX	0,9202 ± 0,0003	3
3PEX	3A 3B	topo do gradiente 0,9185 ± 0,0005	4 4
3PEX	3A1 3A2 3B	0,8839 ± 0,0014 0,8869 ± 0,0016 fundo do gradiente	5 5 5
3PEX	3A1 3A2 3B	0,8838 ± 0,0015 0,8868 ± 0,0015 fundo do gradiente	6 6 6
3A2	3A2S 3A2I	0,8827 ± 0,0016	7
4EX(sólido) 4EX (filme)	4EX(sólido) 4EX (filme)	0,8677 ± 0,0004 0,8700 ± 0,0005	8 9
PEBD ^(b)		0,9208	10
PEBD ^(b)		>0,9210 ± 0,0002 0,9212	11
EPDM ^(c) EPDM ^(c)		0,8700 ± 0,0003 0,8704 ± 0,0004	8 12

(a)a definição está na página 129

(b)filme de PEAD utilizado na precipitação.

(c)amostra do EPDM utilizado na precipitação.

A densidade média da fração 1PX (obtida por resfriamento da solução de PEBD em xileno), 0,9211 g.cm⁻³ e a densidade do filme de PEBD utilizado na precipitação, 0,9210 g.cm⁻³, concordam entre si e com o valor fornecido pelo fabricante do material, 0,921 g.cm⁻³. Os valores de densidade da fração 4EX-filme (obtida por resfriamento da solução de EPDM em xileno seguido de adição de não solvente) e do EPDM usado na precipitação, 0,8700 e 0,8704

g.cm^{-2} , também são concordantes entre si. Isto sugere que os teores de aditivos nestes polímeros devem ser muito baixos.

4.2.6. Determinação da composição das frações por espectrofotometria no IV e medidas de densidade.

As frações são dissolvidas em CCl_4 a 70°C e moldadas em forma de filme por evaporação do solvente sobre janela de NaCl . Seus espectros no infra-vermelho são então obtidos (figuras 4.10 e 4.11). As absorbâncias no máximo e razões de absorbâncias são dadas nas tabelas 4.IV e 4V.

TABELA 4.IV - Absorbâncias (A) das frações

Fração	Nº de onda/ cm^{-1}				
	1470	1378	1155	730	723
1PX	0,448	0,031		0,214	0,281
2PEX	0,890	0,061		0,480	0,619
3A	0,358	0,294	0,0132	0,142	0,196
3B	0,369	0,058		0,178	0,224
3A1	0,834	0,717	0,0348	0,331	0,443
3A2(S)	0,308	0,263	0,0131	0,138	0,179
3A2(I)	0,110	0,029		0,049	0,064
4EX		0,646	0,0485		0,209
(resíduo2)			0,0969		0,421

TABELA 4V: Razões de absorbâncias das frações

Fração	$\frac{A(723 \text{ cm}^{-1})}{A(1378 \text{ cm}^{-1})}$	$\frac{\log A(723)}{A(1378)}$	$\frac{A(1378 \text{ cm}^{-1})}{A(1470 \text{ cm}^{-1})}$	$\frac{A(730 \text{ cm}^{-1})}{A(723 \text{ cm}^{-1})}$	$\frac{A(1155 \text{ cm}^{-1})}{A(720 \text{ cm}^{-1})}$
1PX	9,1	0,96	0,069	0,76	
2PEX	10,1	1,00	0,069	0,78	
3A	0,67	-0,17	0,82	0,72	$0,067 \pm 0,004$
3B	3,9	0,59	0,16	0,79	
3A1	0,62	-0,21	0,86	0,75	$0,079 \pm 0,004$
3A2S	0,68	-0,17	0,85	0,77	$0,073 \pm 0,004$
3A2I	2,2	0,34	0,26	0,77	
4EX	0,32	-0,49			0,23
(resíduo2)					0,23

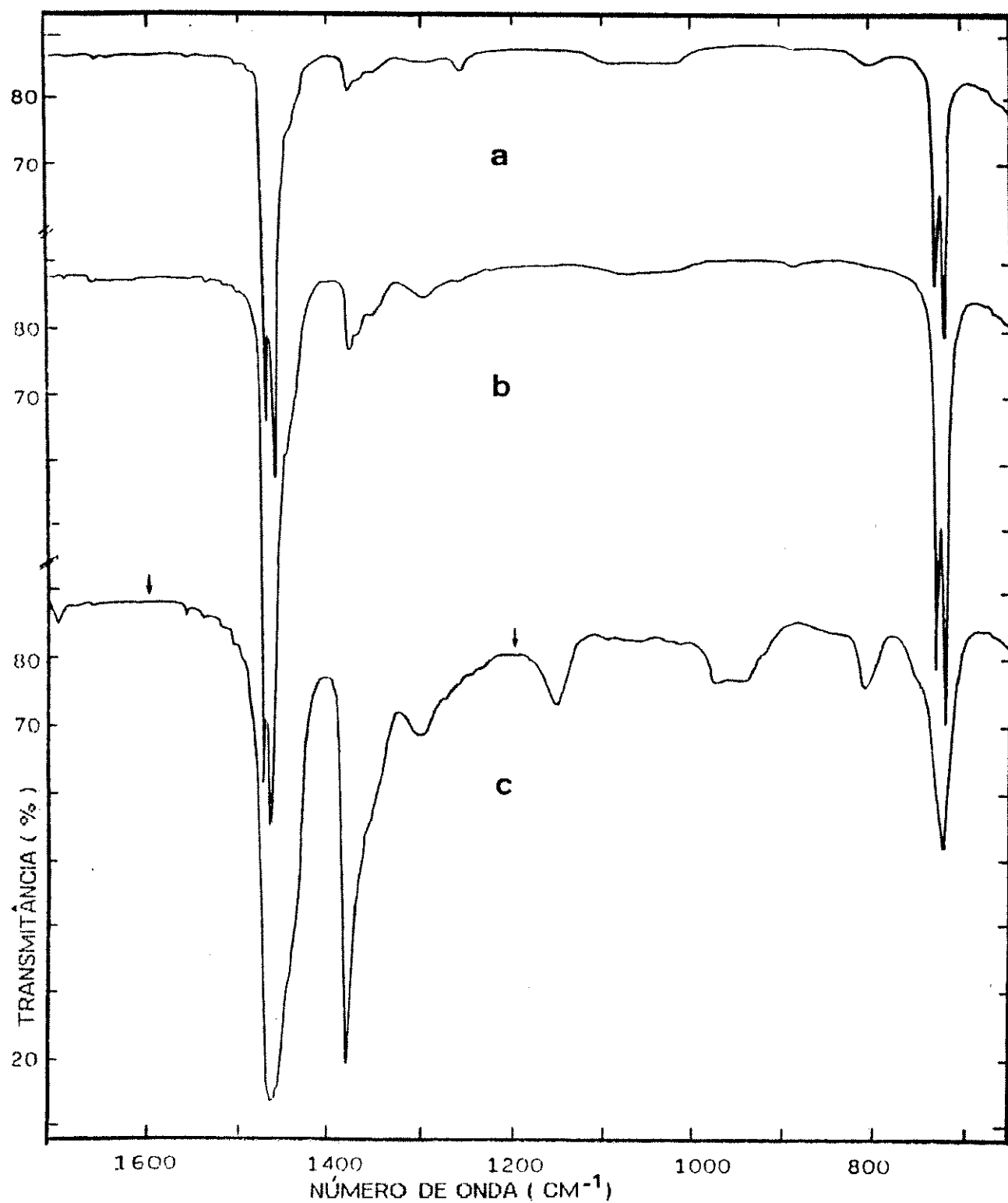


Figura 4.10: Espectro no IV das frações:
(a) 1PX (100% PEBD) , (b) 2PEX , (c) 4EX (100% EPDM)
(ψ) : pontos da linha base

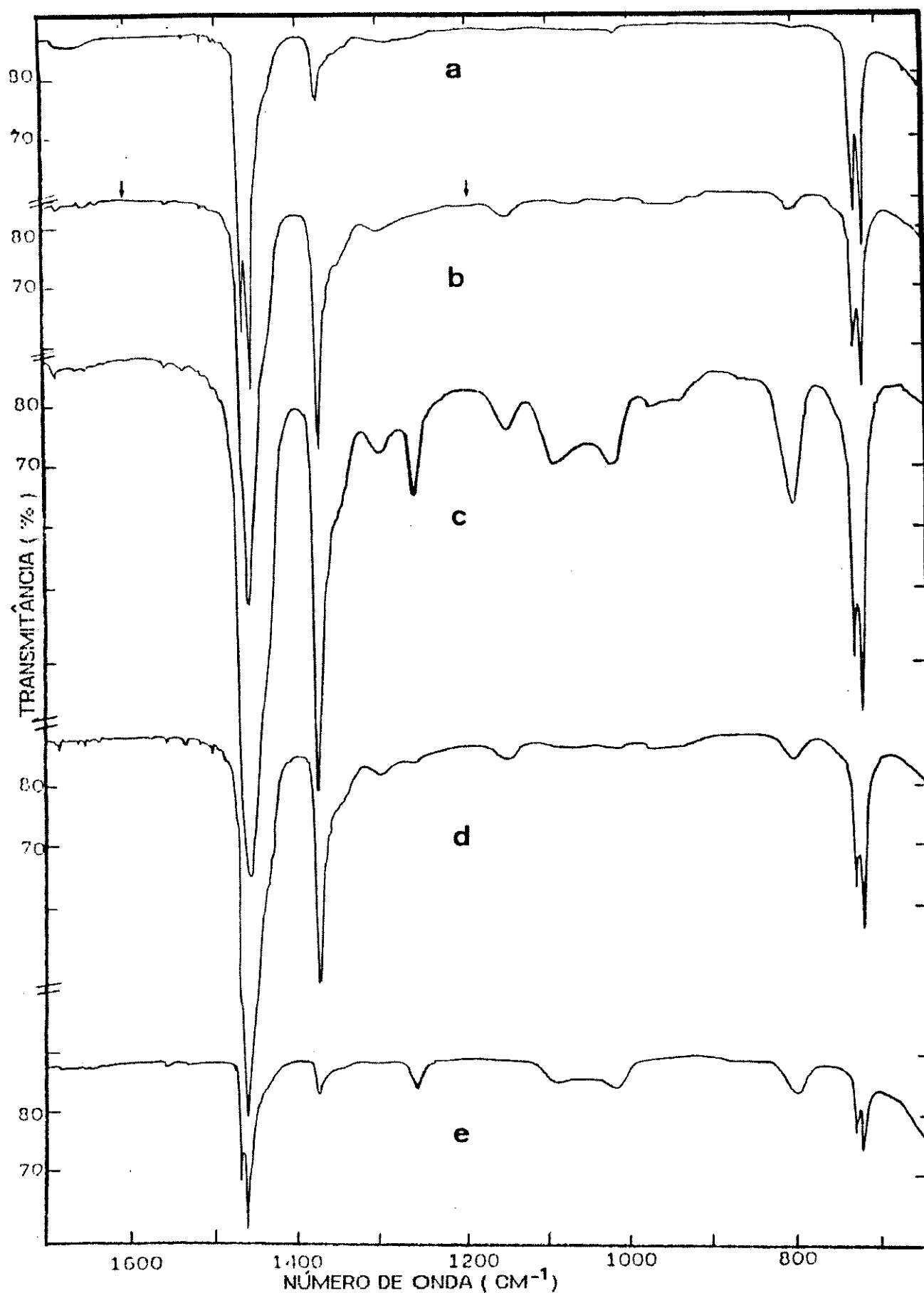


Figura 4.11: Espectro no IV das frações:
(a) 3B , (b) 3A , (c) 3A1 , (d) 3A2S , (e) 3A2I
(↓): pontos da linha base

Na figura 4.10, observamos que os espectros das frações 1PX (100% PEBD) e 4EX (100% EPDM) apresentam as seguintes diferenças:

i) as intensidades relativas das absorções a 1378cm^{-1} e 1465cm^{-1} são consideravelmente diferentes entre si. A absorção a 1378cm^{-1} no espectro da fração 4EX é devida aos grupos CH_2 das unidades propilenicas contidas no EPDM. No caso da fração 1PX é devida aos grupos CH_2 terminal ou pendentes (provenientes de ramificações).

ii) No espectro da fração 1PX observamos o desdobramento das bandas nas frequências de 1465 cm^{-1} e 723cm^{-1} enquanto que no espectro da fração 4EX isto não é observado. O desdobramento destas bandas só ocorre em amostras cujas unidades etilênicas formam estruturas cristalinas (81).

iii) as intensidades relativas das absorções a 723cm^{-1} e 1378cm^{-1} são também consideravelmente diferentes entre si.

Com base nas relações $\log [A(723\text{cm}^{-1})/A(1378\text{cm}^{-1})]$ e $A(1378\text{cm}^{-1})/A(1470\text{cm}^{-1})$ determinou-se a composição das demais frações. Isto foi feito com o auxílio de curvas de razão de absorbâncias de padrões versus concentração em fração de massa de PEBD, em misturas de precipitados de PEBD e EPDM (figura 4.12); os espectros dos padrões são apresentados no Apêndice B.

As concentrações determinadas a partir dos dados espectrofotométricos e dos dados de densidade (tabela 4III) encontram-se na tabela 4.VI. Estas diferem entre si de quantidades que variam entre -3% a 5% de PEBD. Essas diferenças podem ser atribuídas a:

i) consideração na equação 4.1 que o volume da mistura é dado pela soma dos volumes específicos dos dois componentes puros (multiplicados pelas respectivas frações em massa na mistura).

ii) erros fotométricos e de homogeneidade das amostras,

nas determinações por IV.

iii) erros de medida, nas determinações por IV. Por exemplo: nas frações 3A, 3A1 e 3A2S (figura 4.11) a absorção a 1470cm^{-1} é apenas um ombro sobre a forte absorção a 1465cm^{-1} , isto torna a leitura imprecisa ocasionando erros. Em vista disso não utilizamos as concentrações determinadas pela relação $A(1378)/A(1470)$ em nossas análises.

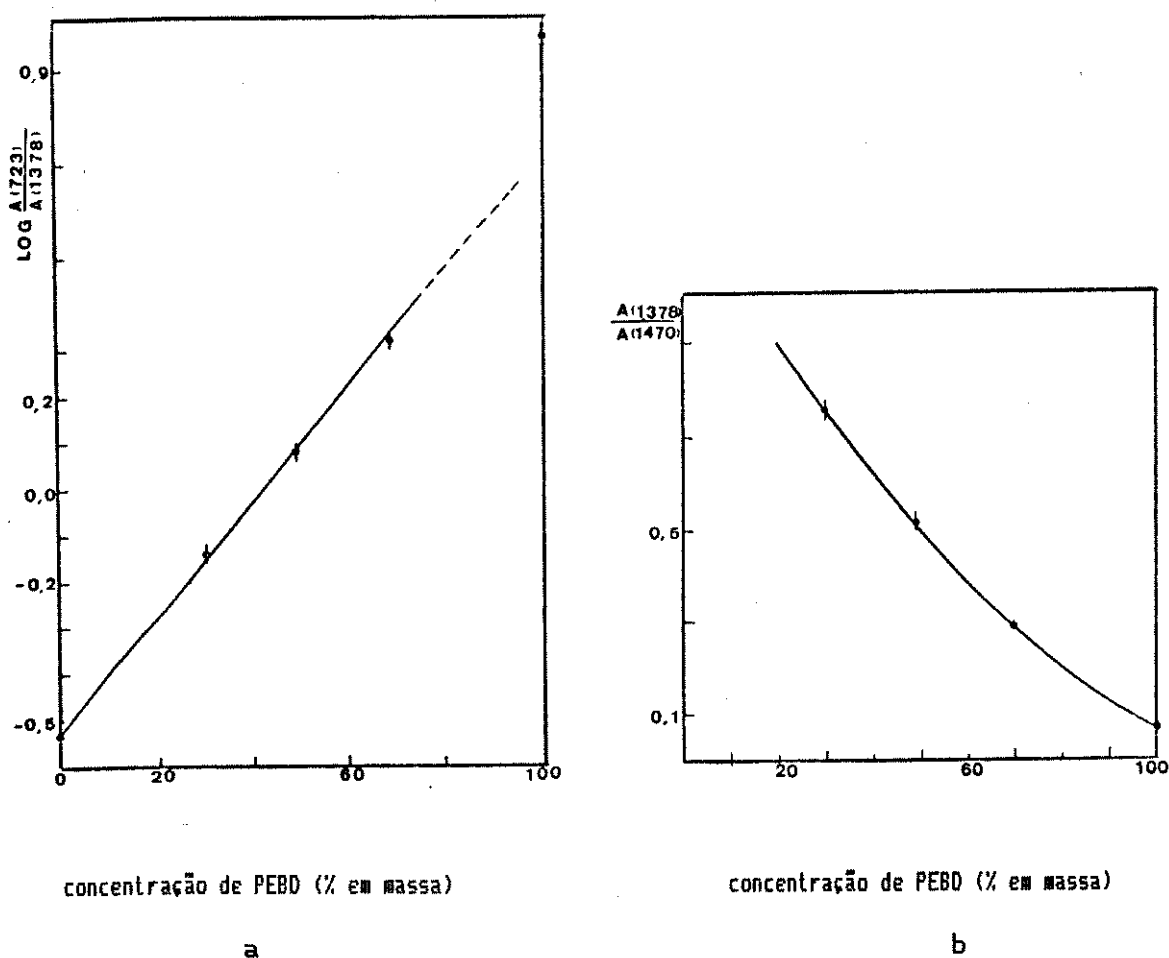


FIGURA 4.12: Curvas de calibração:

- a) $\log [A(723\text{cm}^{-1})/A(1378\text{cm}^{-1})]$ versus concentração de PEBD
- b) $A(1378\text{cm}^{-1})/A(1470\text{cm}^{-1})$ versus concentração de PEBD.

TABELA 4VI: Concentração de PEBD (% em massa) nas frações, estimada por espectrofotometria no IV e medidas de densidade.

Fração	Por IV através das curvas:		por densidade através da equação 4.1	C(d) - C(IV) (a)	r _e (%) (b)	
	$\frac{\log A(723) \times C_{PEBD}}{A(1378)}$	$\frac{A(1378) \times C_{PEBD}}{A(1470)}$			por IV	Por densi- dade
1PX	100	100	100		100	100
2PEX	100	100	98,5 ± 0,5	-1,5	100	100
3A	29 ± 2(c)	26 ± 2(c)	31 ± 6	2	66	70
3B	90 ± 2	87 ± 2	95 ± 1	5	34	30
3A1	25 ± 2	23 ± 2	28 ± 3	3	40	42
3A2	(35 ± 2)(d)		34 ± 3		26	28
3A2S	29 ± 2	24 ± 2	26 ± 3	-3	(90)(e)	(90)(e)
3A2I	69 ± 2	72 ± 2			(10)(e)	(10)(e)
4EX	0	0	0		100	100

$$\text{Concentração de PEBD}(\% \text{ em massa}) = \frac{[(1/d_{am}) - (1/d_{EPDM})] \cdot 100}{[(1/d_{PEBD}) - (1/d_{EPDM})]} \quad (4.1)$$

onde, d_{am} = densidade das amostras;

$d_{EPDM} = 0,8700 \text{ g.cm}^{-3}$; $d_{PEBD} = 0,9211 \text{ g.cm}^{-3}$ (tabela 4.III)

(a)concentração determinada por densidade menos a concentração determinada através da curva $\log [A(723)/A(1378)]$.

(b) r_e : quantidade percentual da fração relativa à massa total da dispersão no gradiente de densidade. Para as frações 3A e 3B foi calculada por balanço de massa. Para as frações 3A1 e 3A2 é igual a 60% e 40% de 3A,respectivamente (estimada visualmente, figura 4.9).

(c)desvio calculado com base na curva de calibração (figura 4.12).

(d)concentração média determinada por balanço de massa.

(e)quantidade percentual da fração relativa à massa total da fração 3A2 (estimada visualmente).

4.2.7. Determinação de curvas de distribuição de densidades e de composição.

A partir das densidades médias das frações, apresentadas na tabela 4III, das composições e da quantidade percentual das frações nas respectivas regiões do gradiente de densidade, r_d , (tabela 4.VI) construiu-se os histogramas mostrados na figura 4.13.

A figura 4.13 b mostra que a dispersão 2PEX (obtida por resfriamento do PEBD e EPDM em xileno), é constituída exclusivamente de PEBD. Esta dispersão ao ser analisada por centrifugação em gradientes de densidades (figura 4.13 a) mostra uma distribuição de densidades estreita semelhante à da dispersão 1PX (100% PEBD). Seus valores de densidade são próximos aos deste material e a composição estimada por densidade é de $98,5 \pm 0,5$ % de PEBD. Portanto, o EPDM não coprecipita por resfriamento (ao menos no limite de detecção das medidas espectrofotométricas). Isto é evidenciado no espectro no IV do resíduo obtido após a precipitação (resíduo 2) que é semelhante ao da fração 4EX (100%EPDM), figuras 4.7 e 4.10 respectivamente. A razão $A(1155\text{cm}^{-1})/A(720\text{cm}^{-1})$ no resíduo é igual ao da fração 4EX (0,23, tabela 4V) o que demonstra que o resíduo não contém PEBD. Desta forma, o fracionamento de misturas ou blends físicas destes polímeros por simples resfriamento de suas soluções é quantitativo, ou seja, a separação completa da mistura em seus constituintes isolados pode ser obtida.

A dispersão coloidal 3PEX (obtida por resfriamento da mistura PEBD/EPDM em xileno e adição de não solvente) mostra uma distribuição de densidades com duas regiões distintas (figura 4.13 a). A primeira, chamada de fração 3A, tem uma larga distribuição de densidades e corresponde a 70% da dispersão 3PEX. As partículas são heterogêneas com relação à composição química, contendo de 25 a 37 % de PEBD. Na outra região (fração 3B) a distribuição de densi-

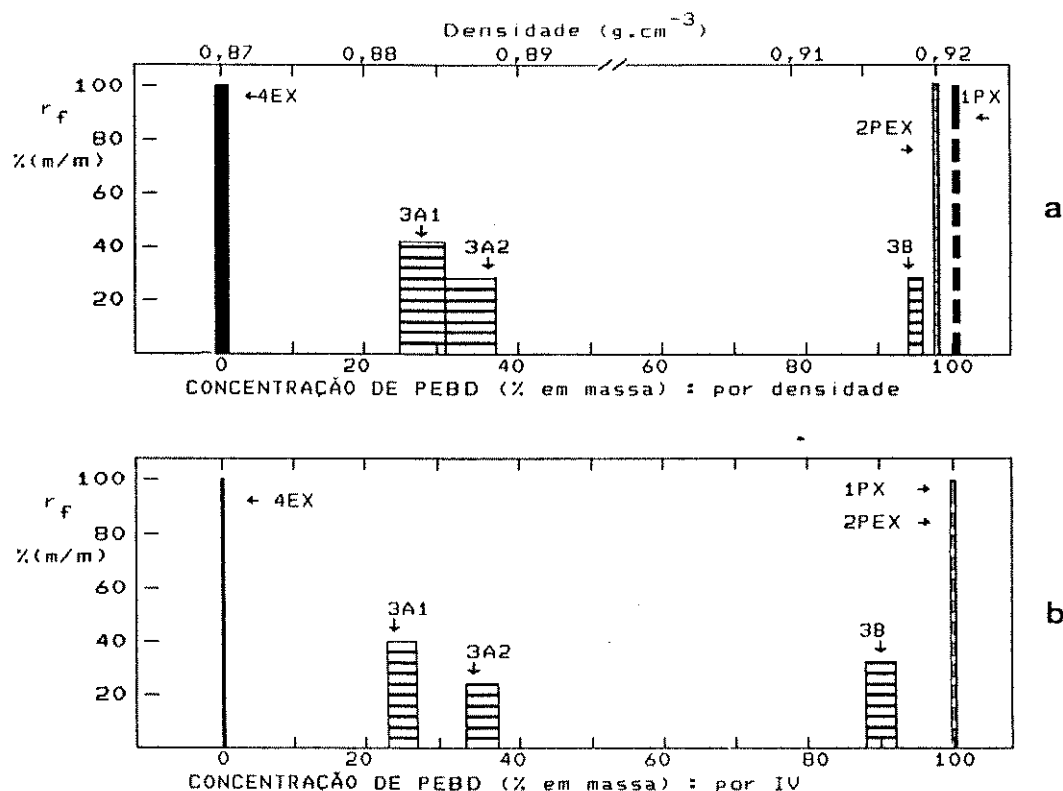


Figura 4.13: Distribuição de densidades e de composição nas dispersões 1PX, 2PEX e 3PEX.

(a) concentração determinada por densidade.

(b) concentração determinada por espectrofotometria no IV.

r_f : quantidade percentual da fração relativa à massa total da dispersão no gradiente de densidade (estimada visualmente ou por balanço de massa).

- 1PX - obtida por resfriamento de PEBD em xileno.
- ▨ 2PEX - obtida por resfriamento de PEBD/EPDM (50/50) em xileno.
- 3PEX { (3A1, 3A2, 3B) obtida por resfriamento de PEBD/EPDM (50/50) em xileno seguido de adição de não solvente.
- 4EX "sólido" obtido por resfriamento de EPDM em xileno seguido de adição de não solvente.

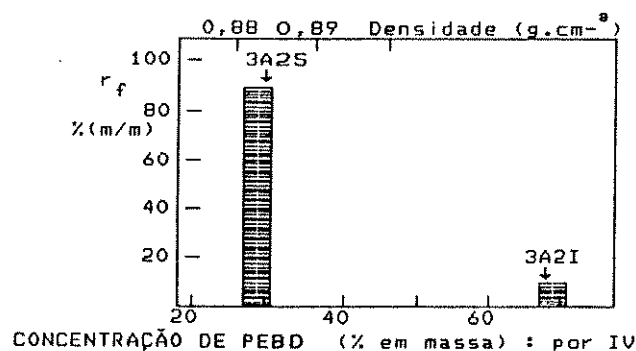


Figura 4.14: Distribuição de composição química na fração 3A2

r_f : quantidade percentual da fração 3A2S (ou 3A2I) relativa à massa total da fração 3A2 (estimada visualmente).

- 3A2S e 3A2I - frações que se separaram durante o processo de lavagem de 3A2

dades é mais uniforme que a anterior e a composição varia entre 94 a 96% de PEBD. As composições médias das frações 3A e 3B determinadas por IV foram respectivamente $29 \pm 2\%$ e $90 \pm 2\%$ de PEBD.

Tendo em vista que o EPDM não precipita durante o resfriamento podemos dizer que na obtenção da dispersão 3PEX, o PEBD precipitou primeiro, por resfriamento, em seguida o EPDM precipitou por adição de não solvente.

A figura 4.14 mostra a distribuição de composição química na fração 3A2. Esta, durante a operação de lavagem (figura 4.9), subdividiu-se nas frações 3A2S e 3A2I, na proporção de 90/10 (m/m). Suas concentrações são $29 \pm 2\%$ e $69 \pm 2\%$ de PEBD (por IV), respectivamente. A fração 3A2 portanto é formada por agregados de partículas, os quais se separam quando são submetidos a uma ação mecânica. Mesmo após essa separação, a concentração média de PEBD em 90% desta fração fica em torno de 29%.

4.2.8 Caracterização e análise das frações por difração de raios X.

Os difratogramas de raios X das frações 1PX (100%PEBD), 3A (29%PEBD) e 3B (90% PEBD), em forma de pó, foram registrados após diferentes tempos de envelhecimento das amostras. Estes são indicados nas figuras 4.15 e 4.16. Na figura 4.15 apresentamos também os difratogramas do PEBD e EPDM utilizados nos experimentos.

As frações 1PX(100% PEBD), 3A(29% PEBD) e 3B(90% PEBD), envelhecidas por 30 dias, contêm cristais de polietileno nas formas ortorrômbica e "pseudo-monoclínica". A intensidade I_{110} da forma "pseudo-monoclínica" relativa à intensidade I_{110} da forma ortorrômbica é maior na fração 3A do que nas frações 3B e 1PX (figuras 4.16 a, c e 4.15b, respectivamente). Isto demonstra que a cristalização do PEBD na presença de grandes quantidades de EPDM é sensivelmente influenciada por este, ocorrendo a formação de uma

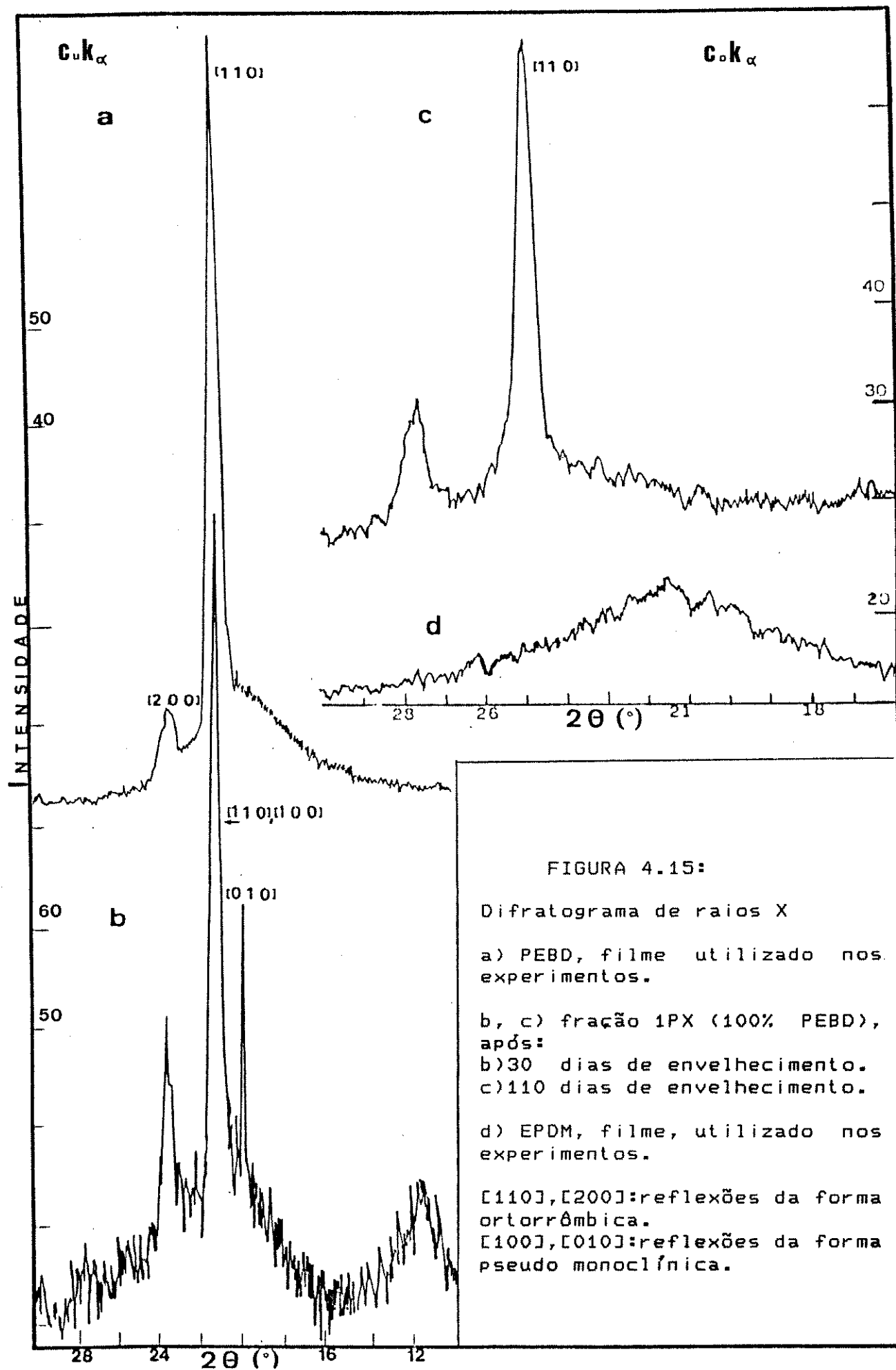


FIGURA 4.15:

Difratograma de raios X

a) PEBD, filme utilizado nos experimentos.

b, c) fração 1PX (100% PEBD), após:

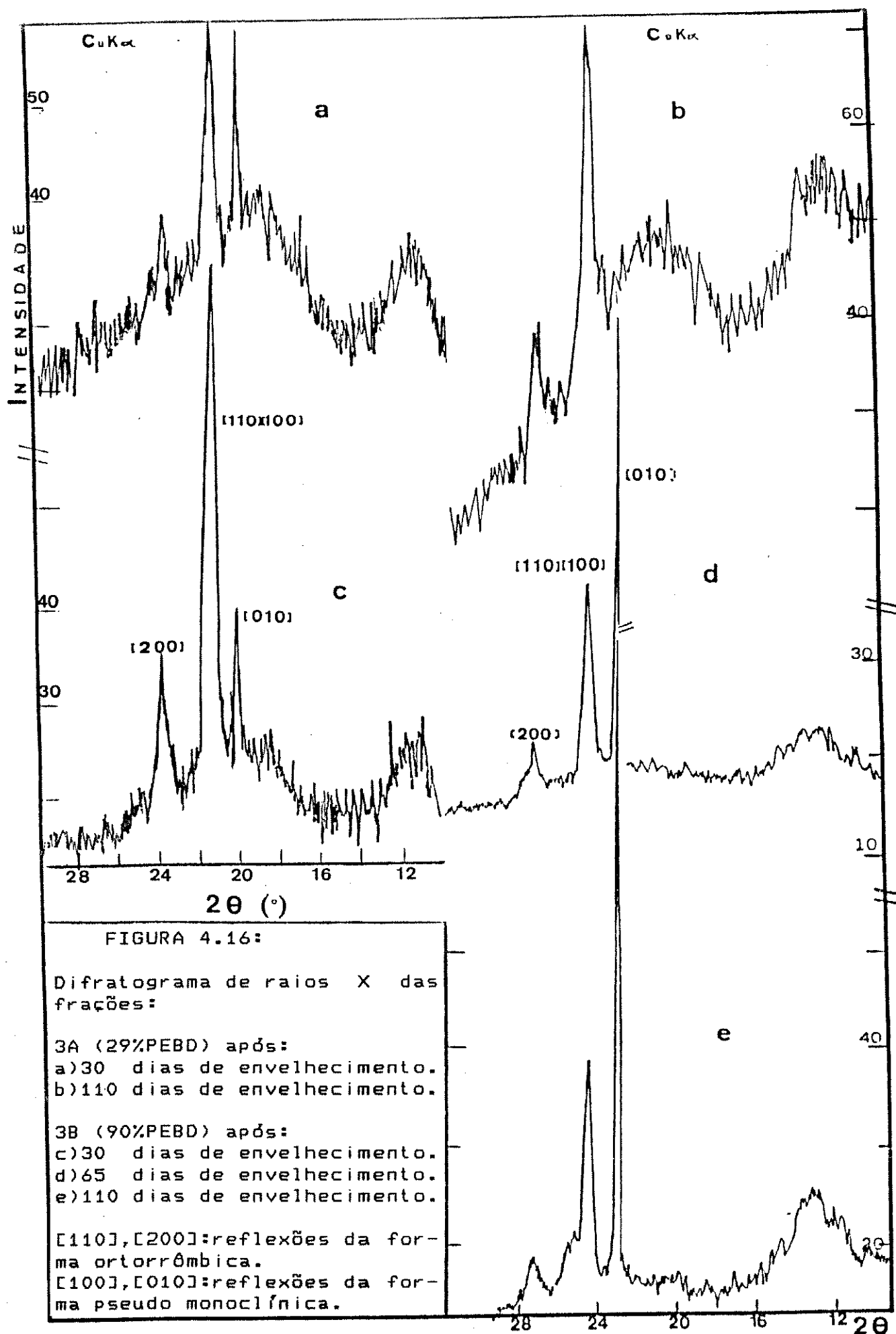
b) 30 dias de envelhecimento.

c) 110 dias de envelhecimento.

d) EPDM, filme, utilizado nos experimentos.

$[110]$, $[200]$: reflexões da forma ortorrômbica.

$[100]$, $[010]$: reflexões da forma pseudo monoclinica.



maior quantidade da fase metaestável "pseudo-monoclínica" do que quando a cristalização ocorre na ausência de EPDM ou em condições de menor teor deste.

Com o posterior envelhecimento das frações 1PX (100%PEBD) e 3A (29%PEBD) ocorre a recristalização completa da forma "pseudo-monoclínica" para forma a ortorrômbica (figuras 4.15c e 4.16 b). Na fração 3B (90% PEBD), por outro lado, a quantidade de cristais da forma "pseudo-monoclínica" aumenta indicando a cristalização da porção amorfa nesta forma (figura 16 d e e). Desta maneira, o EPDM, na proporção existente nessas partículas, contribui para a lenta cristalização na forma metaestável.

4.3. CONCLUSÃO :

A precipitação de EPDM em um meio contendo partículas de PEBD leva à formação de partículas coloidais que são misturas de PEBD e EPDM. Em aproximadamente 63% do precipitado a concentração média de PEBD é de 29% ; 3% é constituído de partículas de concentração igual a 69% de PEBD e em 34% a concentração é de 90% de PEBD. Desde que os polímeros só se misturam nas proporções acima e não nas intermediárias, acreditamos que a mistura ocorre entre frações específicas de cada um dos polímeros.

A precipitação do EPDM isoladamente em xileno dá origem a partículas que coalescem formando uma estrutura gelatinosa maciça. Comparando com a precipitação na presença do PEBD concluímos que o PEBD age como um estabilizante impedindo a coalescência das partículas de EPDM.

Os precipitados recristalizam lentamente e o desenvolvimento dos cristais de PEBD depende consideravelmente da quantidade de EPDM presente.

Evidentemente, como consequência da precipitação de EPDM sobre o PEBD anteriormente precipitado, a separação completa dos dois por centrifugação em gradientes de densidade não é obtida. Desta forma, não se consegue o fracionamento por precipitação em um único estágio, seguido de separação em gradientes de densidade.

As concentrações determinadas pelas densidades e por espectrofotometria no IV são concordantes entre si dentro de uma faixa que varia entre -3 a 5% de PEBD. Isto mostra que a centrifugação em gradientes de densidade é uma técnica que permite a determinação da curva de distribuição de composição química de partículas coloidais de uma forma simples e prática. Esta técnica pode ser utilizada, por exemplo, na avaliação da distribuição de composição química em misturas de latexes de polímeros com borraça, coaguladas; na separação das partículas que foram coaguladas mas apresentam uma distribuição de composição muito diferente das demais e na determinação do grau de mistura nestes latexes.

Os resultados acima sugerem que misturas íntimas de PEBD com EPDM, na proporção (no caso presente) de 29:71 e 90:10 podem ser obtidas por precipitação em solução, como foi descrito, ou mesmo por precipitação do EPDM num meio contendo partículas finalmente dispersas de PEBD. Tais misturas poderiam ser usadas por exemplo, na formulação de poliblendadas, em cujo estágio inicial de mistura não seja desejável submeter os polímeros à ação do cisalhamento. Neste caso, tem-se observado que durante a operação de mistura, o EPDM reticula parcialmente (127). Este tipo de mistura por precipitação poderia ser usada como método alternativo para misturar pares de polímeros cujas viscosidades, a temperaturas próximas ao ponto de fusão, são muito diferentes entre si e que por isso não misturam bem em extrusoras ou misturadores de rolos (117b).

CONCLUSÃO GERAL

O resfriamento de soluções binárias e ternárias de PP e PEAD em decalina, sob agitação, dá origem a três fases líquidas. Uma fase concentrada espessa (gel) se forma em decorrência da agitação portanto, do cisalhamento aplicado à solução. Na separação destas fases ocorre o fracionamento do PP e do PEAD de acordo com:

i) a massa molar e/ou estrutura molecular (sequências da unidade monomérica com uma arrumação regular "cabeça-cauda" e taticidade), no caso do PP.

ii) a massa molar e/ou ramificação das cadeias, no caso do PEAD.

iii) a natureza química das espécies, no caso das misturas de PP com PEAD.

As espécies de maior massa molar e mais estereoregulares são mais afetadas pelo cisalhamento que as espécies de menor massa molar ou de estrutura molecular menos uniforme. Isto sugere que, nos trabalhos sobre efeitos de cisalhamento sobre diagramas de fase, deve-se tomar cuidado com a possibilidade de estar ocorrendo a separação de fase de somente algumas frações e não de toda a amostra.

A agitação induz a separação de fase não só durante a precipitação do PP e do PEAD como também em uma dispersão de ambos, recém formada. No primeiro caso, a precipitação do PEAD é mais facilmente induzida do que a do PP. No caso da dispersão, as frações de PP mais estereoregulares são mais afetadas pela agitação do que o PEAD. Nas precipitações a baixas velocidades de agitação ou sem agitação não ocorre o fracionamento da mistura.

As frações recolhidas da fase gel, que foi induzida pela agitação, são mais orientáveis e cristalinas que as recolhidas da fase dispersa e em um meio não-solvente formam fibras. Os filmes formados com essas fibras e com a fração dispersa, após fusão e rápida recristalização, dão tipos distintos de cristais metaestáveis de PP da forma α . Esta distinção consiste no seguinte: com as fibras obtém-se cristais mais ordenados com relação à arrumação "up" e "down" das cadeias do que com a fração dispersa. As diferenças observadas são devidas à natureza distinta das espécies presentes em cada fração, como também, são decorrentes do efeito da agitação sobre a cristalização. Desta forma, a precipitação sob agitação poderia ser usada para obter frações de polímeros adequadas a usos especiais, em que essas características fossem desejáveis.

A fração fibrosa e a dispersa, assim como os filmes formados com essas frações, recristalizam lentamente. Em ambas, parte do PEAD cristaliza na forma ortorrômbica mas, há também a formação de material não cristalino, que passa a "pseudo-monoclinico" e em seguida a ortorrômbico. Isto é importante no caso de formação de filmes, membranas e revestimentos, porque esta recristalização pode gerar problemas de instabilidade dimensional, se não for devidamente cuidada.

Concluímos que a solubilidade de diferentes frações de PP e PEAD em decalina depende do grau de cisalhamento a que estas foram submetidas. Isto é atribuído ao efeito da extensão das cadeias poliméricas sobre os respectivos potenciais químicos em solução. Os resultados obtidos podem em parte ser explicados com base no formalismo termodinâmico da flexibilidade reduzida de uma cadeia (51), porém, a formação de três fases líquidas só é prevista por Wolf (62) através do formalismo da energia livre armazenada.

Com relação aos estudos realizados com as dispersões de PEBD e EPDM obtidas por precipitação concluiu-se que:

i) A centrifugação em gradientes de densidade é uma técnica adequada para a avaliação da distribuição de densidades e de composição química em dispersões e para a separação das partículas, de acordo com a sua composição.

ii) A precipitação a partir de solução pode ser utilizada como método alternativo para se obter misturas íntimas destes polímeros sem submetê-los a cisalhamento intensivo.

iii) A cristalização de PEBD na presença de EPDM é sensivelmente influenciada por este e depende do teor de EPDM nas misturas. Na formação de blendas em que predomina o PEBD deve-se estar atento à possibilidade de recristalização de grande parte da porção amorfa na forma metaestável "pseudo-monoclínica" pois esta recristalização pode modificar as propriedades finais do produto.

A precipitação de poliolefinas a partir de solução portanto, leva à formação simultânea de precipitados com características morfológicas, conformacionais e constitucionais diferentes entre si.

PERSPECTIVAS

A maioria dos estudos sobre a miscibilidade polímero-polímero ou polímero-solvente foi feita em condições de equilíbrio. Contudo, são poucos os trabalhos em condições fora do equilíbrio. O entendimento do efeito do fluxo sobre a miscibilidade de polímeros é importante na pesquisa fundamental pois permite a correlação entre a deformação e as interações a nível molecular com o comportamento reológico. Esse entendimento também é útil no caso de formulação de blendas e nos processos tecnológicos em que solventes e plastificantes são usados como meio de reduzir ou controlar a viscosidade.

Algumas propostas de trabalhos futuros são as seguintes:

6.1. Aperfeiçoar os experimentos de precipitação sob cisalhamento utilizando equipamentos que permitam : i) a medida direta e melhor controle da taxa ou tensão de cisalhamento aplicada ; ii) detecção do início da turvação ; iii) controle programado da velocidade de resfriamento.

6.2. Estudar a dependência da temperatura de precipitação com a massa molar e estrutura molecular a diferentes taxas ou tensões de cisalhamento, a partir da medida da turbidez e/ou da viscosidade em função da temperatura.

6.3. Estudar os efeitos do cisalhamento sobre a separação de fase em sistemas polímero-polímero e polímero-solvente contendo grupos funcionais que permitam o estabelecimento de interações específicas.

6.4. Construir diagramas de fase de sistemas ternários, poliolefina A-poliolefina B-solvente em condições estáticas e sob cisalhamento.

APÊNDICE A

Conversão do registro em transmitância para absorbância
no intervalo de 1500 a 1300 cm^{-1} .

A figura A1 mostra o gráfico de transmitância (%T) versus número de onda obtido a partir de pontos das curvas da figura 2.13. O registro obtido foi então convertido para absorbância versus número de onda (figura A2). Utilizamos o computador VAX11 para calcular e regraficar os pontos.

A área sob a curva de absorbância x número de onda foi determinada por integração numérica (utilizando-se a sub-rotina D010AF da livreria NAG) e mecânica (com planímetro). Para avaliar o erro introduzido no valor da área devido à conversão do registro foram feitos dois testes:

i) determinou-se, com planímetro, a área do registro dado em transmitância pelo espectrofotômetro e pelo computador. Os resultados foram respectivamente: $7,515 \pm 0,045 \text{ cm}^2$ e $7,560 \pm 0,006 \text{ cm}^2$ para a curva de maior área da fração 2.2D e $3,735 \pm 0,045 \text{ cm}^2$ e $3,780 \pm 0,006 \text{ cm}^2$ para a curva de menor área da fração 2.1D. Os resultados são concordantes dentro da faixa de reprodutibilidade da medida. A superposição dos dois registros de todas as frações foi testada e confirmada.

ii) considerando-se que na leitura da transmitância (%T), a estimativa do desvio absoluto é de $\pm 0,05$, avaliou-se o desvio padrão da área sob a curva A x número de onda da seguinte forma: calculou-se as absorbâncias a partir de T e de $T - 0,05$; as duas curvas em função do número de onda foram traçadas. As áreas obtidas, por integração numérica, para a fração 2.2F foram: $9,427 \pm 0,020 \text{ cm}^{-1}$ e $9,425 \pm 0,020 \text{ cm}^{-1}$; $4,757 \pm 0,007 \text{ cm}^{-1}$ e $4,758 \pm 0,007 \text{ cm}^{-1}$.

Concluiu-se que o erro de medida da área é maior do que o erro introduzido na conversão do registro. Desta forma a análise

estatística dos resultados foi feita com base na reprodutibilidade da medida de área. As áreas determinadas por integração numérica e integração mecânica (média de três determinações) foram dadas na tabela 2.V.

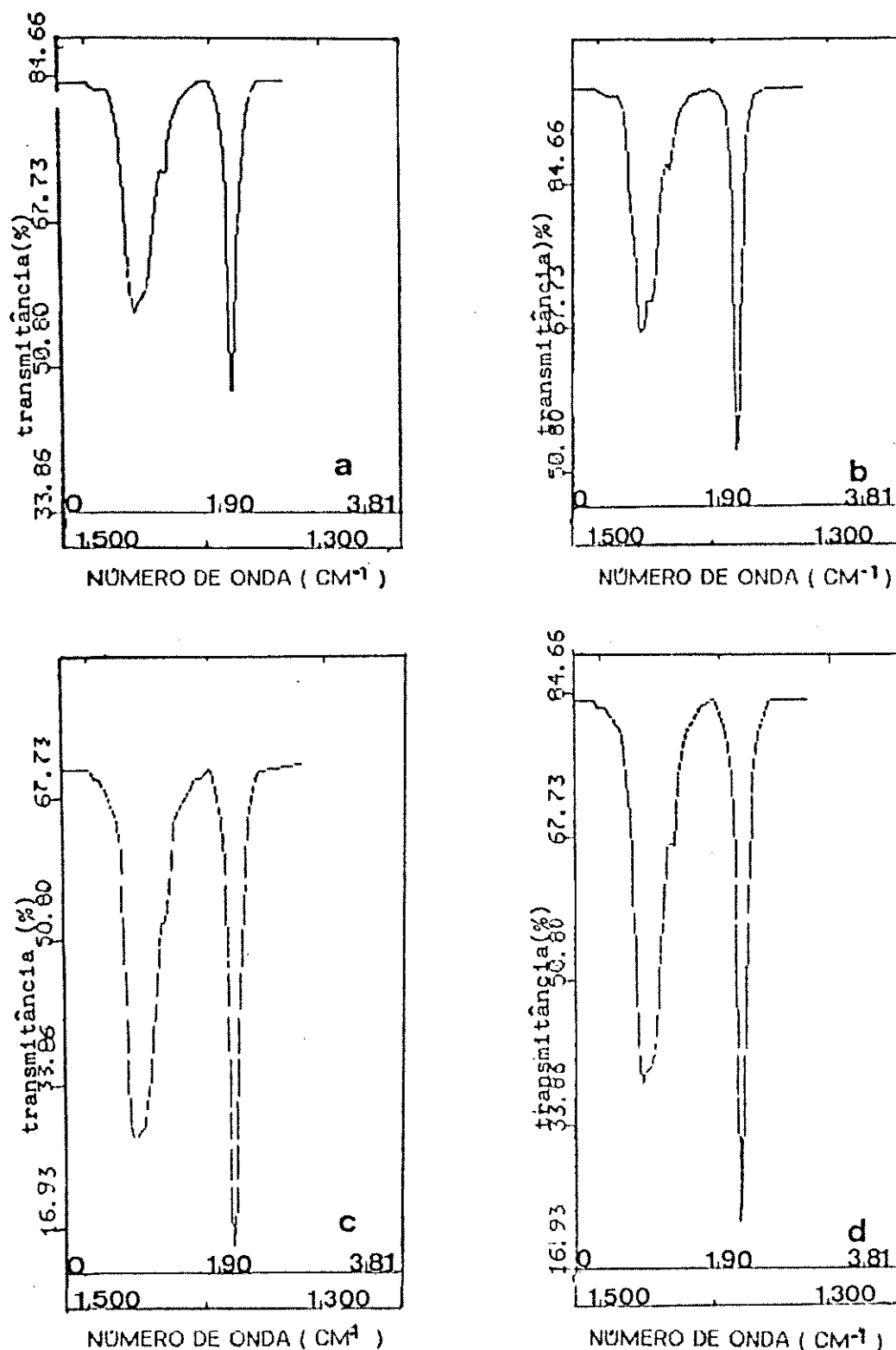


FIGURA A1:Transmitância X Nº de Onda das frações de PP
(a) 2.1D (b) 2.1F (c) 2.2D (d) 2.2F

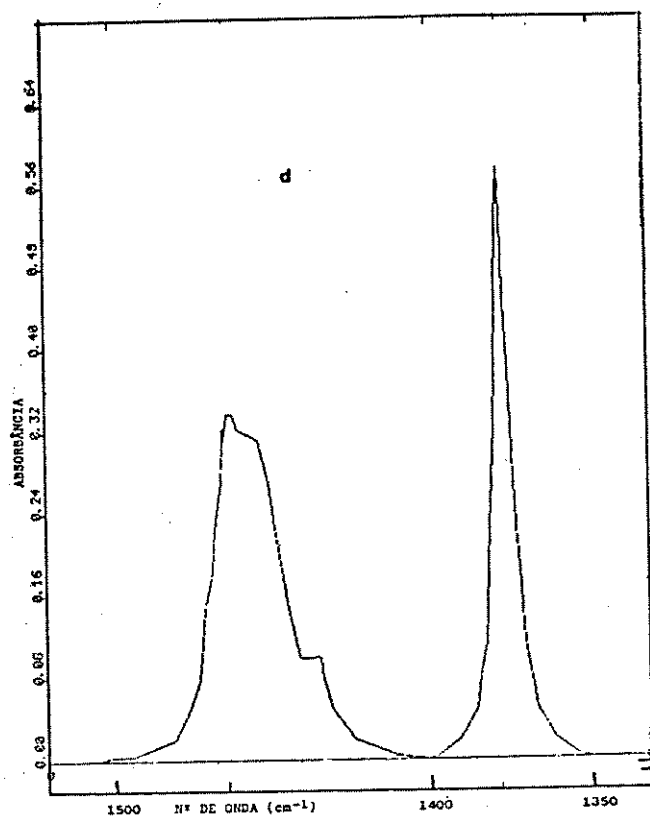
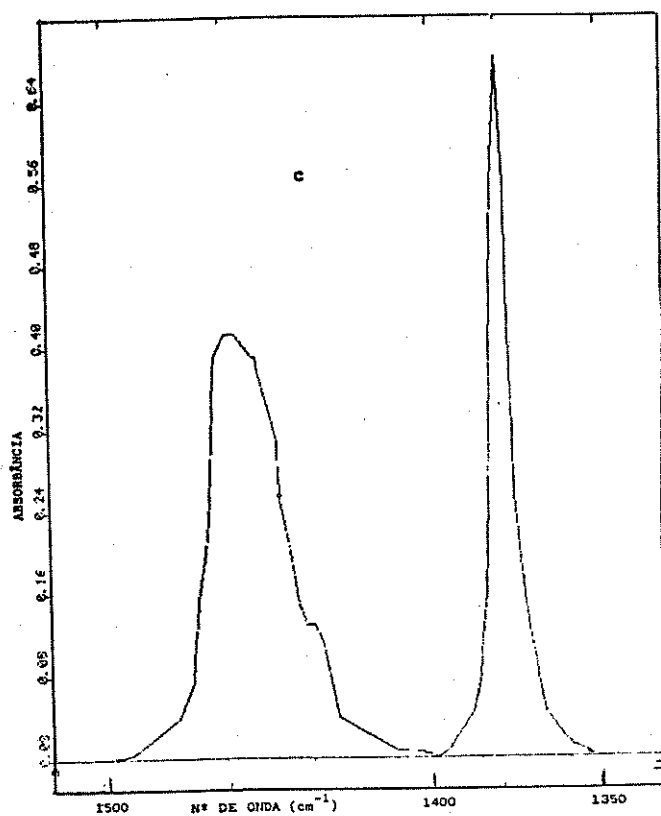
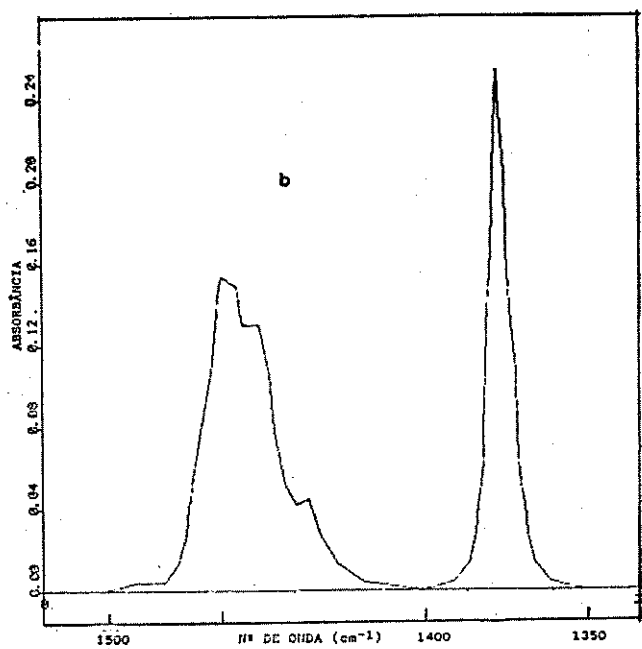
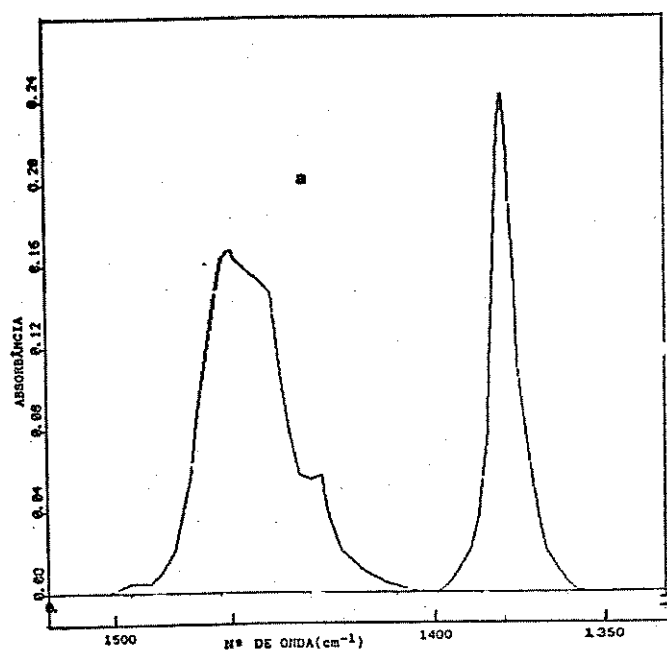


FIGURA A.2: Curva de Absorbância versus nº de Onda da frações do PP
(a) 2.1D (b) 2.1F (c) 2.2D (d) 2.2F

APÊNDICE B.

Amostras usadas como padrões

Os espectros no infravermelho de misturas de precipitados de PEBD e EPDM utilizadas na construção da curva de calibração da figura 4.12 são dados na figura B1.

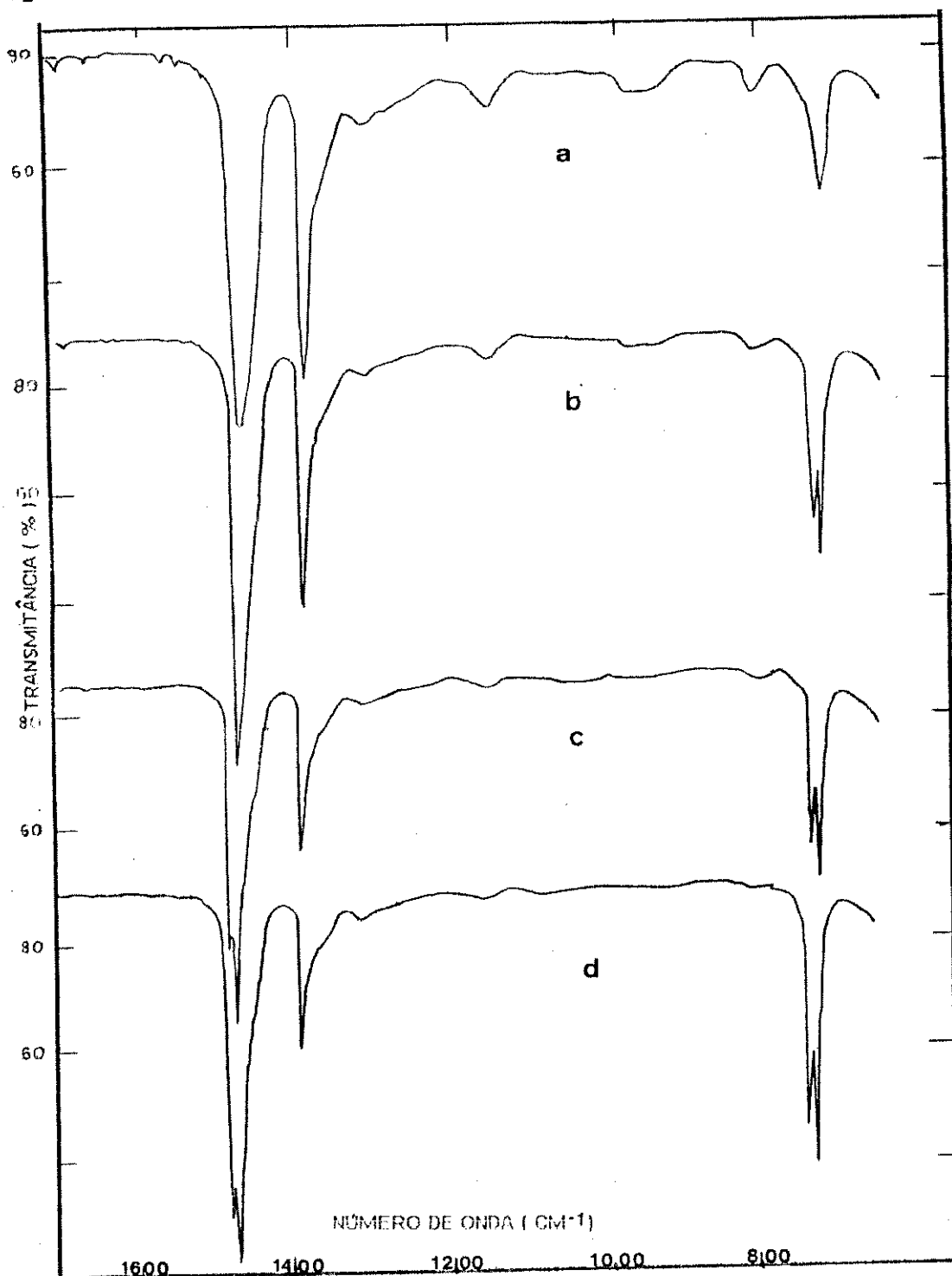


FIGURA B1: Espectro no infravermelho de padrões
(a) 0% (b) 29,9% (c) 49% (d) 69,5% de PEBD.(m/m)

REFERÊNCIAS

- 1-SHARPLES, A.. Introduction to polymer crystallization, London, Edward Arnold, (1966), pg 23,89.
- 1a-SMITH, C.G., MAHLE, N.H., PARK, W.R.R., SMITH, P.B. and MARTIN, S.J.. Analysis of high polymers. Anal. Chem. **57**, n95, 254R-267R (1985)
- 2-CANTOW, M.J.R.. Polymer fractionation, New York, Academic Press (1967)
- 3-TUMG, L.H., Recent advances in polymer fractionation. J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. **C6(1)**, 51-84 (1971).
- 3a-KOLIADIMA, A. and KARAIKAKIS, G.. Sedimentation field-flow fractionation: A new methodology for the concentration and particle size analysis of dilute polydisperse colloidal samples. J. Liq. Chromatogr. **11(14)**, 2863-2883 (1988).
- 4-GIDDINGS, J.C., SMITH, L.K. and MYERS, M.N.. Programmed thermal field-flow fractionation. Anal. Quim. **48**, n911, 1587-1592 (1976).
- 5-NAKAZAWA, A. and HERMANS, J.J.. Study of compositional distribution in a styrene-methyl-acrylate copolymer by means of density-gradient centrifugation. J. Polym. Sci. A2, **9**, 1871- 1885 (1974).
- 6-STACY, C.J.. Determination of compositional heterogeneity in butadiene-styrene copolymers by density gradient ultracentrifugation. J. Appl. Polymer Sci. **21**, 2231 (1977).
- 7-TAGER, A.. Physical Chemistry of Polymers, Moscow, Mir Publishers, traduzido do russo por David Sobolev, (1972) pg 334, 160, 261.
- 8-CARPENTER, D.K.. Solution properties. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, **12**, New York, John Wiley Inc, 632 (1970)
- 9-FLORY, P.J.. Principles of Polymer Chemistry, New York, Cornell University Press, (1953), pg. 495-511.
- 10-HILDEBRAND, J.H., PRAUSNITZ, J.M. and SCOTT, R.L.. Regular and related solutions. The solubility of gases, liquids and solids,

New York, Van Nostrand Reinhold Company (1970), pg 1-7, 73-75.

11-BOVEY, F.A. and WINSLOW, F.H.. Macromolecules an introduction to polymer science, New York, Academic Press (1979), pg.281.

12-KRAUSE, S.. Polymer compatibility, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. C7(2), 251-314 (1972).

12a-HUGGINS, M.L. and OKAMOTO, H.. Theoretical considerations. In referência (2), Cap A, pg 1-27.

13-KONINGSVELD, R. and STAVERMAN, A.J.. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer solutions. I. Statement of the problem and description of methods of calculation. J. Polym. Sci. A2.6, 305-323 (1968).

14-Id. Ibid.. II. The critical state. J. Polym. Sci. A2.6, 325-347 (1968).

15-Id. Ibid.. III. Cloud-point curves. J. Polym. Sci. A2.6, 349-366 (1968).

16-JOHNSON, J.F., CANTOW, M.J.R. and PORTER, R.S.. Fractionation. In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 17, New York, John Wiley and Sons., 231-260 (1970).

17-HONG, K.M. and NOOLANDI, J.. Theory of interfacial tension in ternary homopolymer-solvent systems. Macromol. 14, 736-742 (1981)

18-KONINGSVELD, R., KLEINTJENS, L.A. and SCHOFFELEERS, H.M.. Pure Appl. Chem. 39, 1, (1974). In Polymer-polymer miscibility, OLABI-SI, O., ROBESON, L.M. and SHAW, M.T.. New York, Academic Press, (1979) pg.164.

19-SUZUKI, H., KAMIDE, K. and SAITOH, M.. Lower critical solution temperature study on cellulose diacetate-acetone solutions. Eur. Polym. J. 18, 123-130 (1982).

20-KLEINTJENS, L.A., KONINGSVELD, R. and GORDON, M.. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems. 18. Effect of short-chain branching. Macromol. 13, 303-310 (1980).

21-MAY, J.A. Jr and SMITH, W.B.. Polymer studies by gel permeation

- chromatography. II. The kinetic parameters for styrene polymerizations. J. Phys. Chem. **72**, nº 1, 216-221 (1968).
- 22-BURKE, J. J and OROFINO, T. A. Nylon 66 polymers. I. Molecular weight and compositional distribution. J. Polym. Sci. A2, **7**, 1-25 (1969).
- 23-BILLMEYER, F. W. JR. Textbook of polymer science, 2. ed., New York, Wiley-Interscience (1971) pg 47.
- 24-KRIGBAUM, W. R., KURZ, J. E. and SMITH, P. The conformation of polymer molecules IV. Poly(1-butene). J. Phys. Chem. **65**, 1984 (1961).
- 25-ELLIOTT, J. H. Fractional solution. In referêcia (2), Cap B. 2, pg 67.
- 26-LOVRIC, I. L. Fractionation of styrene-acrylonitrile copolymers. J. Polym. Sci. A2, **7**, 1357-1366 (1969).
- 27-KONINGSVELD, R. and STAVERMAN, A. J. Polymer fractionation. J. Polym. Sci. A2, **6**, 367-381 (1968), Id. ibid., 383-406.
- 28-FUCHS, O. and SCHMIEDER, W. Chemical inhomogeneity and its determination. In referêcia (2), cap D, pg 353.
- 29-KUHN, R. Characterization of polymer blends, block copolymers, and graft copolymer by fractionation procedures using demixing solvents. In Polymer Alloys III, KLEMPNER, D. and FRISCH, K. C. Polym. Sci. Techn. **20**, New York, Plenum Press (1983).
- 30-RENDON, J. L. and CALCAGNO, M. A new plot to estimate protein molecular weight by density gradient ultracentrifugation. Experientia **41**, 382-383 (1985).
- 31-COSTA, M. C. P. Centrifugação e osmocentrifugação em gradientes de densidade: Aplicação ao fracionamento e caracterização de partículas e Formação de uma nova classe de estruturas dissipativas -Tese de Doutorado .Campinas, 1989, 162p.
- 32-WINKLER-H, A. A. and GALEMBECK, F. Osmocentrifugation in density gradients: Application to polymer latex separation. J. Appl. Polym. Sci. **34**, 853 (1987)
- 33-COSTA, M. C. P. and GALEMBECK, F. Polystyrene latex fractionation

- and particle-size determination: the use of density gradients in a low-speed centrifuge. Colloids and Surfaces 33, 175 (1988).
- 34-HAMADA, F., WUNDERLICH, B., SUMIDA, T., HAYASHI, S. and NAKAJIMA, A.. Density and heat of fusion of folded-chain polyethylene crystals. J. Phys. Chem. 72, n91, 178-185 (1968).
- 35-BUCHDAHL, R., ENDE, H.A. and PEEBLES, L.H.. Detection of structural differences in polymers in a density gradient established by ultracentrifugation. J. Phys. Chem. 65, 1468-1469 (1961).
- 36-McCORMICK, H.W., Sedimentation, Na referência (2), cap C.2, pg 280.
- 37-MESELSON, M., STAHL, F.W. and VINOGRAD, J.. Equilibrium sedimentation of macromolecules in density gradients, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 43, 581-588 (1957).
- 38-PRICE, C.A.. Centrifugation in density gradients. New York, Academic Press, (1982), cap 5, pg 114.
- 39-NUNES, S.P. and GALEMBECK, F.. Percoll and ficoll self-generated density gradients by low-speed osmocentrifugation. Anal. Biochem. 14, 48 (1985).
- 40-RANGEL-NAFAILE, C., METZNER, A.B. and WISSBRUN, K.F.. Analysis of stress-induced phase separations in polymer solutions. Macromol. 17, n96, 1187- 1195 (1984).
- 41-MATSUO, T., PAVAN, A., PETERLIN, A. and TURNER, D.T.. Time-dependent changes of viscosity in dilute polymer solutions. J. Coll. and Inter. Sci. 24, 241- 251 (1967).
- 42-HILL, M.J. and KELLER, A.. Further studies on polyethylene crystallized under stress: Morphology, calorimetry, and stress relaxation. J. Macromol. Sci.-Phys. B5(3), 591- 616 (1971).
- 43-WILLIAMSON, R.B. and BUSSE, W.F.. Intercluster links- A mechanism for flow-induced crystallization of polymer melts. J. Appl. Phys. 38, n9 11, 4187- 4196 (1967).

- 44-KELLER, A. and MACHIN, M.J.. Oriented crystallization in polymers. J. Macromol. Sci. (Phys.) B1(1), 41 -91 (1967).
- 45-JAMES, D.F. and SARINGER, J.H.. Extensional flow of dilute polymer solutions. J. Fluid. Mech. 97, part 4, 655- 671 (1980).
- 46-WIKJORD, A.G. and JOHN MANLEY, R.ST.. The morphology of fibrillar polyethylene crystals. J. Macromol. Sci. (Phys.) B2(3), 501-537 (1968).
- 47-RIETVELD, J. and Mc HUGH, A.J.. Flow induced fibrillar formation process in Poiseuille flow. J. Polym. Sci., Polym. Lett. ed. 21, 919- 926 (1983).
- 48-YEH, G.S.Y. and GEIL, P.H.. Strain-induced crystallization of polyethylene terephthalate. J. Macromol. Sci. (Phys.) B1(2), 251-277 (1967).
- 49-YAMAMOTO, M. and WHITE, J.L.. Theory of deformation and strain-induced crystallization of an elastomeric network polymer. J. Polym. Sci. A2, 9, 1399- 1415 (1971).
- 50-AL-JISHI, R. and TAYLOR, P.L.. Theory of the phase transition under stress in poly (butylene terephthalate). Macromol. 21, 2240- 2243 (1988).
- 51-VRAHOPOULOU-GILBERT, E. and MCHUGH, A.J.. Thermodynamics of flow-induced phase separation in polymers. Macromol. 17, no 12, 2657- 2663 (1984).
- 52-PELZBAUER, Z. and St-JOHN MANLEY, R.. Crystallization of poly (ethylene oxide) from stirred solutions. J. Macromol. Sci. (Phys.) B4(4), 761- 774 (1970).
- 53-WIKJORD, A.G. and JOHN MANLEY, R.ST.. Fibrillar crystals of isotactic polystyrene. I . Morphological aspects. J. Macromol. Sci. (Phys.) B4(2), 397- 412 (1970).
- 54-KELLER, A. and WILLMOUTH, F.M.. Some macroscopic properties of stirring-induced crystals of polyethylene. J. Macromol. Sci.

(Phys.) B6(3), 493- 538 (1972).

- 55-PENNINGS,A.J..Fractionation of polymers by crystallization from solutions II. J. Polym. Sci. C16, 1799- 1812 (1967).
- 56-RIJKE,A.M. and MANDELKERN,L..Melting behavior of linear polyethylene crystallized by solution stirring. J.Polym.Sci.A2 (8), 225- 242 (1970).
- 57-PENNINGS,A.J. and PIJPERS,M.F.J..On the kinetics of crystallization of polymers from stirred solutions. Macromol. 3, 261- 262 (1970).
- 58-KATSAROS,J.D. ,MALONE,M.F. and WINTER,H.H..Extensional flow induced miscibility in a polymer blend. Polymer Bulletin, 16, 83- 88 (1986).
- 59-KOBAYASHI,K. and NAGASAWA,T..Crystallization of sheared polymer melts. J. Macromol. Sci.(Phys.) B4(2), 331- 345 (1970).
- 60-KELLER,A. ,MULLER,A.J. and ODELL,J.A..Entanglements in semi-dilute solutions as revealed by elongational flow studies. Progr. in Coll. and Polym. Sci.75, 179 - 200 (1987).
- 61-VER STRATE,G. and PHILIPPOFF,W.. Phase separation in flowing polymer solutions.J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.12,267-275 (1974)
- 62-WOLF,B.A..Thermodynamic theory of flowing polymer solutions and its application to phase separation. Macromol.17,n24, 615- 618 (1984).
- 63-MENDELSON,R.A..Melt viscosity in Encyclopedia of Polymer Science and Technology,vol 8, New York, John Wiley,(1968), pg 587.
- 64-WESTOVER,R.F..Melt extrusion ,in Encyclopedia of Polymer Science and Technology,vol 8, New York, John Wiley,(1968), pg533.
- 65-RODRIGUEZ,F.. Principles of Polymer Systems, New York, Mc Graw-Hill Book Company ,2^a ed., (1982), pg187,156.
- 66-ELIAS,H.G..Macromolecules-structure and properties,vol.1 2^a ed, New York, Plenum Press (1984), pg445.

- 67-MARRUCI, G..The free energy constitutive equation for polymer solutions from the dumbbell model. Trans. Soc. Rheol. **16:2**, 321-330 (1972).
- 68-VANOENE, H..Rheology of polymer blends and dispersions, in Polymer Blends, vol I, PAUL, D.R. and NEWMAN, S. New York, Academic Press, cap 7. (1978), pg346.
- 69-WOLF, B.A. and KRAMER, H..Phase separation of flowing polymer solutions studied by viscosity and by turbidity. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. **18**, 789- 794 (1980).
- 70-PISTOOR, N. and BINDER, K..Scattering function and the dynamics of phase separation in polymer mixtures under shear flow. Coll. Polym. Sci. **266**, 132- 140 (1988).
- 71-FREDRICKSON, G.H..Nonequilibrium structure of the homogeneous phase of block copolymers under steady flow. J. Chem. Phys. **85**, 5306- 5313 (1986).
- 72-RICHARDS, R.B..Trans. Faraday Soc. **42**, 10(1946), na referência 2, pg64
- 73-NAKAJIMA, A. and FUJIWARA, H..Phase relationships and thermodynamic interactions in isotactic polypropylene-diluent systems. J. Polym. Sci. A2 (**6**), 723- 733 (1968).
- 74-NAKAJIMA, A. and SAIJYO, A..Unperturbed chain dimensions of isotactic polypropylene in theta solvents. J. Polym. Sci. A2, **6**, 735-744 (1968).
- 75-KAKUGO, M., MIYATAKE, T., NAITO, Y. and MIZUNUMA, K..Microtacticity distribution of polypropylene prepared with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. Macromol. **21**, 314- 319 (1988).
- 76-SLONAKER, D.F., COMBS, R.L. and COOVER, H.W. Jr..Melting point and composition distribution of polyolefins by fractionation. J. Macromol. Sci. (Chem.) A1(**3**), 539-557 (1967).
- 77-SALOVEY, R. and HELLMAN, M.Y..On the fractionation of linear polyethylene. J. Polym. Sci., Polym. Lett. **5**, 647- 651 (1967).

- 78-PAPKOV, S.P. and KALASHNIK, A.T.. Mechanisms and kinetics of the phase transitions in rigid chain polymers. Review. Polym. Sci. USSR. 26, no 11, 2505- 2517 (1984).
- 79-AFREMOW, L.C., ISAKSON, K.E., NETZEL, D.A., TESSARI, D.J. and VAN-DEBERG, J.T.. Infrared spectroscopy its use in the coatings industry, Philadelphia, Federation of societies for Paint Technology. pg240.
- 80-KAKUDO, M. and KASAI, N. X-RAY diffraction by polymers, Tokyo, Kodansha Ltda. (1972) pag. 361, 296.
- 81-HASLAM, J., WILLIS, H.A. and SQUIRRELL, D.C.M., Identification and analysis of plastics, London Iliffe Books, 2^a ed, (1972), 650, 391.
- 82-CORRADINI, P. X-RAY Diffraction In Encyclopedia of Polymer Science and Tecnology, vol 15, New York, John Wiley, (1971), pp 87.
- 83-OLABISI, O., ROBESON, L. M. and SHAW, M. T., Polymer- Polymer Miscibility, New York, Academic Press (1979), pg.140, 160, 339.
- 84- Catálogo de reagentes da Aldrich, (1989).
- 85-WEAST, R.C.. Handbook of Chemistry and Physics. C.R.C. Press, 62ed.
- 86- TADOKORO, H., KOBAYASHI, M., UKITA, M., YASUFUKU, K. and MURAHASHI, S.. Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. V. Isotactic polypropylene and its deuteroderivatives. J. Chem. Phys. 42, no 4 1432- 1449 (1965)
- 87-DRUSHEL, H.V. and IDDINGS, F.A.. Infrared spectrophotometric analysis of ethylene -propylene copolymers, Anal. Chem. 35, no 1, 28-33 (1963).
- 88-AVRAM, M. and MATEESCU, G.H.. Infrared spectroscopy, New York, Wiley- Interscience, (1972), pg.118.
- 88a- HINCEN, J.D.. Practical statistics for chemical research.
- 88b-BAJPAI, A.C., MUSTOE, L.R., WALKER, D.. Matemática para engenharia, São Paulo, Hemus (1980) pp 686.

- 89-MIYAMOTO T. and INAGAKI, H. Structural and steric isomerism of polypropylenes, J. Polym. Sci. A2 (7), 963-981 (1969).
- 90 NATTA, G., VALVASSORI, A., CIAMPELLI, F. and MAZZANATI, G.. Some remarks on amorphous and atactic α -olefin polymers and random ethylene-propylene copolymers. J. Polym. Sci. A3, 1-10 (1965).
- 91-KRIMM, S., LIANG, C.Y. and SUTHERLAND, G.B.B.M.. Infrared spectra of high Polymers. II. Polyethylene. J. Chem. Phys. 25, n23, 549-562 (1956).
- 92-MORROW, D.R. and NEWMAN, B.A.. Crystallization of low-molecular-weight polypropylene fractions. J. Appl. Phys. 39, n211, 4944-4950 (1968).
- 93-GOIKHMAN, A.Sh., KIRICHENKO, V.I., BUDNITSKII, G.A., KOROLENKO, M.P. and MATSIBORA, N.P.. X-RAY diffraction measurements of the crystallinity of polypropylene fibres, Polym. Sci. U.S.S.R., 26, n24, 974-981 (1984).
- 94- TURNER-JONES, A. and COBBOLD, A. J.. The β -Crystalline form of isotactic polypropylene, J. Polym. Sci., Polym. Lett. 6, 539-546 (1968).
- 95-KEITH, H.D., PADDEN Jr, F.J., WALTER, N.M. and WYCKOFF, H.W.. Evidence for a second crystal form of polypropylene, J. Appl. Phys., 30, n210, 1485- 1488 (1959).
- 96-ALEXANDER, L.E., X-ray diffraction methods in polymer science, New York ,Wiley-Interscience, (1969) pg 172.
- 97-CORRADINI, P., PETRACCONE, V. and PIROZZI, B.. The role of intermolecular interactions in determining the mode of packing of crystalline polymers, Eur. Polym. J. 19, n24, 299-304 (1983).
- 98-MORROW, D.R.. Polymorphism in isotactic polypropylene, J. Macromol. Sci.-Phys., B3(1), 53-65 (1969).
- 99-VARGA, J., MENCZEL, J. and SOLTÍ, A. . Calorimetric study of the crystallization and melting of polypropylene, J. Polym.

- Sci. U.S.S.R., 26, n912, 2763-2773 (1984).
- 100-PAE, K.D., T- α Solid-solid transition of isotactic polypropylene, J. Polym. Sci. A2, 6, 657-663 (1968).
- 101-ROSA, C. DE, GUERRA, G., NAPOLITANO, R., PETRACCONE, V. and PIROZZI, B. Conditions for the α_1 - α_2 transition in isotactic polypropylene samples. Eur. Polym. J. 20, n910, 937-941 (1984).
- 102-SAUER, J.A. and PAE, K.D.. Structure and behavior of pressure-crystallized polypropylene. J. Appl. Phys. 39, n911, 4959- 4968 (1968).
- 103-PADDEN, F.J. Jr. and KEITH, H.D.. Spherulitic crystallization in polypropylene, J. Appl. Phys. 30, n910, 1479-1484 (1959).
- 104-GUILLET, J. and VERNEY, V. . Calandrage du polypropene, Eur. Polym. J. 20, n98, 773-778 (1984).
- 105-GUERRA, G., PETRACCONE, V., CORRADINI, P., DE ROSA, C., NAPOLITANO, R. and PIROZZI, B.. Crystalline order and melting behavior of isotactic polypropylene (α -Form), J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 1029-1039 (1984).
- 105a-NAPOLITANO, R., PIROZZI, B. and VARRIALE, V.. Temperature dependence of the thermodynamic stability of the two crystalline α forms of isotactic polypropylene. J. Polym. Sci. B (28), 139- 147 (1990).
- 106-GIENIEWSKI, C. and MOORE, R.S., Deformation and structure of cylindrical "spherulites" in transcrystalline polyethylene. Detection and characterization of pseudomonoclinic crystalline component. Macromol. 2, n94, 385-394, (1969).
- 107-TEARE, P.W. and HOLMES, D.R.. Extra reflections in X-ray diffraction pattern of polyethylenes and polymethylenes, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. XXIV, n9107, 496-499 (1957).
- 108-MILLER, R.L. Crystallinity in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4, New York, John Wiley Son., 481-484 (1970).

- 109-SMITH,P. and JOHN MANLEY,R.St.. Solid solution formation and fractionation in quasi-binary systems of polyethylene fractions. Macromol. 12, n93, 483-491 (1979).
- 110-TURNER-JONES,A.. The triclinic crystal form of polymethylenes and polyethylenes, J.Polym. Sci., Polym Lett. Ed. 62, n 9 174, 553- 556 (1962).
- 110a-DAWKINS,G.E.. Defense Standards Lab., Dept.Supply, Melbourne, Australie, ficha n9 024ES, file n9 16-1114.
- 111-HOLDSWORTH,P.J. and KELLER,A..X-RAY and microscope observations on the texture and stability of polyethylene crystallized under pressure: Some new observations on the triclinic crystal form. J.Macromol.Sci.-Phys., B1(3), 595-604 (1967).
- 112-HOFFMAN,J.D.,FROLEN,L.J.,ROSS,G.S. and LAURITZEN,Jr,J.I..On the growth rate of spherulites and axialites from the melt in polyethylene fractions: regime I regime II crystallization. J. Res. Nat. Bur. Stand.(U.S) 79A (Phys. and Chem.) n96, 671- 699 (1975).
- 113-INGRAM,P. and PETERLIN,A.. Morphology in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 9, New York, Jonh Wiley, (1970)250.
- 114-TAGER,A.A..Some New concepts on polymer solutions. Review, Polym.Sci. U.S.S.R. 26, n94, 729- 747 (1984).
- 115-PAUL,D.R. and NEWMAN,S.. Polymer Blends, vol1, Academic Press, New York, (1978).
- 116-WANG,L.,HUANG,B..Struture and properties of propylene-ethylene block copolymers and the corresponding blends. J.Polym.Sci.B 28, 937-949 (1990).
- 117-WALSH,D.J.,HIGGINS,J.S. and MACONNACHIE,A. . Polymer Blends and Mixtures, Marinus Nijhoff Publishers, Boston, (1985).
- 117a-MARTUSCELLI,E..Relationships between morphology, structure, composition and properties in isotactic polypropylene based

- blends, Na referência 117, pg 232.
- 117b-SHAW, M.T., Microscopy and other methods of studying blends, Na referência 117, pg 41, 47.
- 117c-GALLI, P., FOSCHINI, G. and MORO A., Ethylene-propylene rubber and polyolefin polymer blends: present situation and future trends, Na referência 117, pg 461.
- 118-TEH, J.W., Structure and properties of polyethylene-polypropylene blend. J. Appl. Polym. Sci. 28, 605- 618 (1983).
- 119-HALL, C., Polymer Materials. An Introduction for Technologists and Scientists, Mac Millan, Hong Kong, 2ª ed. pg 145 (1985).
- 120-BLY, R.M., KIENER, P.E. and FRIES, B.A., Near-infrared method for analysis of block and random ethylene-propylene copolymers, Anal. Chem. 38, nº2, 217- 220 (1966).
- 121-OLABISI, O., Polyblends in Encyclopedia of Chemical Technology, 18, 3ªed., New York, John Wiley, pg 443 (1982).
- 122-KE, B., Differential Thermal Analysis, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 5, New York, John Wiley, (1966), pg 47.
- 123-STEJSKAL, E.O., SCHAEFER, J., SEFCIK, M.D. and MCKAY, R.A., Magic angle carbon-13 nuclear magnetic resonance study of the compatibility of solid polymeric blends.. Macromol. 14, 275-279 (1981)
- 124-ELIAS, H.G., Macromolecules -Synthesis, Materials, and Technology, Vol.2, 2ªed., New York, Plenum Press, (1984).
- 125-NUNES, S.P., GALEMBECK, F. and BARELLI, N., Cellulose acetate membranes for osmosedimentation. Polymer 27, 937- 943 (1986).
- 126-NUNES, S.P., GALEMBECK, F., Preparation and characterization of cellulose acetate membranes for osmosedimentation. J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 21, 49 (1983).
- 127-SPERLING, L.H., Pure and applied research on interpenetrating polymer networks and related materials, na referência 117, pg 233.

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

d : densidade

d_{am} : densidade das amostras

d_{EPDM} : densidade do EPDM

d_{PEBD} : densidade do PEBD

DOP: :ftalato de dioctila (dioctyl phthalate)

EPDM : terpolímero de etileno-propileno-dieno (ethylene-propylene-diene terpolymer)

fração 1PX: fração do precipitado obtido com o resfriamento de uma solução de PEBD em xileno e recolhida de uma coluna líquida de gradiente de densidade.

fração 2PX: fração do precipitado obtido com o resfriamento de uma solução de PEBD e EPDM em xileno e recolhida de uma coluna líquida de gradiente de densidade.

fração 3A: fração do precipitado obtido com o resfriamento, seguido de adição de não solvente, de uma solução de PEBD e EPDM em xileno e recolhida de uma coluna líquida de gradiente de densidade.

fração 3A1 e fração 3A2: frações da fração 3A.

fração 3A2S e fração 3A2I: frações de 3A2.

fração 3B: fração do precipitado obtido com o resfriamento, seguido de adição de não solvente, de uma solução de PEBD e EPDM em xileno e recolhida de uma coluna líquida de gradiente de densidade.

fração 4EX: fração do precipitado obtido com o resfriamento, seguido de adição de não solvente, de uma solução de EPDM em xileno e recolhida de uma coluna líquida de gradiente de densidade.

$\bar{G}^s$: energia livre molar armazenada durante o fluxo.

ΔG : energia livre molar de mistura para um sistema em repouso.
 $\Delta G'$: energia livre molar de uma solução sob fluxo.
 ΔH_m : entalpia de mistura.
 I_a : intensidade integrada do halo.
 I_c : intensidade integrada dos picos cristalinos.
 I_{hkl} : intensidade do pico relativo ao plano cristalográfico hkl.
i-PP : polipropileno isotático (isotactic polypropylene).
 J_E : compliância de cisalhamento no estado estacionário.
 k : constante de Boltzmann.
 M : massa molar.
 n_1 : quantidade de moléculas de solvente.
 n_2 : quantidade de moléculas de polímero.
 N_1 : quantidade, em moles, de solvente.
 N_2 : quantidade, em moles, de polímero.
 p : constante de proporcionalidade (igual ao inverso da intensidade I_c do polímero 100% cristalino).
 P_{11} : tensão normal agindo sobre a face 1 de um cubo elementar.
 P_{12} : tensão de cisalhamento.
 P_{22} : tensão normal agindo sobre a face 2 de um cubo elementar.
PEAD : polietileno de alta densidade (HDPE, high density polyethylene)
PEBD : polietileno de baixa densidade (LDPE, low density polyethylene)
PP : polipropileno (polypropylene).
PS : poliestireno (polystyrene).
 q : constante de proporcionalidade (igual ao inverso da intensidade I_a do polímero 100% amorfo).
 $\bar{r}$: distância média relativa ao topo do gradiente.
 r_f : quantidade percentual da fração relativa à massa total da dispersão (ou da fração 3A2) no gradiente de densidade.
 R : constante universal dos gases.
 S : solvente.

ΔS_m : entropia de mistura.
 V : volume total da mistura.
 $\bar{V}_1$: volume molar do solvente.
 V_r : volume de referência (= ao volume molar do mero do polímero).
 V_s : volume de referência (= ao volume molar do solvente).
 x : grau de polimerização.
 X : fração molar.
 X_a : fração em massa do polímero amorfo.
 X_c : fração em massa do polímero cristalino.
 η : coeficiente de viscosidade.
 σ_{sh} : tensão de cisalhamento.
 σ_w : diferença entre as tensões normais ($P_{11} - P_{22}$).
 γ : deformação por cisalhamento.
 $\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento.
 ϕ_1 : fração volumétrica do solvente.
 ϕ_2 : fração volumétrica do polímero.
 χ_1 : parâmetro de interação de Flory.
 χ_{1c} : parâmetro de interação crítico.