

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
UNICAMP**

Instituto de Química

**“BLENDAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E POLI(VINIL
PIRROLIDONA): ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE FASES.”**



**Silvana Navarro Cassu
Dissertação de mestrado**

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Felisberti

**Campinas
1995**



Em. 00077261-1

UNIDADE	ICQ
N.º CHAMADA:	17
V.	
PROC.	25903
PROC.	433/95
C	<input type="checkbox"/>
E	<input checked="" type="checkbox"/>
A	<input type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	06/10/95
N.º CPD	

Cassu, Silvana Navarro

"Blendas de poli(alcool vinílico) e poli(vinil pirrolidona) estudo do comportamento de fase T/UNICAMP/C278b
DEVOLVE NONE LEIT. (25903/95)

*Aos meus pais Amadeu e Lídia.
À minha irmã Renata.
Ao Fernando.*

Agradecimentos

Agradeço:

À Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Felisberti pela orientação, colaboração e amizade.

Ao Prof^º. Dr. Celso Ulysses Davanzo pelo empréstimo de equipamentos, pela atenção e colaboração neste trabalho.

Aos Prof^{ºs}: Drs. Marco Aurélio De Paoli, Fred Fujiwara, Walter Martins, Inez Valéria Pagotto Yoshida e Oswaldo Alves, pelo empréstimo de equipamentos.

À Telebras pela utilização de equipamentos.

À Cássia, Renata e Helena, pelas análises e pela amizade.

Ao pessoal da biblioteca, do desenho, e das oficinas.

Aos alunos da Prof^ª. Maria Isabel Felisberti.

Aos alunos da Prof^ª. Inez Valéria Pagotto Yoshida.

Ao Maurício, por toda força e amizade.

Ao CNPq, à FAPESP e à Faep pelo suporte financeiro.

A todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho.

Índice:

	pag
Resumo	01
Abstracts	02

1-Introdução

1.1 Blendas Poliméricas	03
1.2 Poli(Álcool Vinílico) (PVAL)	05
1.3 Pol(Vinil Pirrolidona) (PVP)	08
1.4 Estudos sobre blendas PVAL/PVP	12
1.5 Miscibilidade	14
1.6 Determinação experimental de miscibilidade	18
1.7 Relaxações primárias e secundárias	23
1.8 Dependência da temperatura de transição vítrea (T _g) com a composição	26

Objetivos

29

Parte Experimental

2.1 Material utilizado	30
2.2 Preparo das blendas	30
2.3 Caracterização das blendas	31
2.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura	

2.3.1(a) Estudo da dependência da Tg em função da composição	31
2.3.1(b) Cristalização isotérmica	31
2.3.2 Análise Dinâmico-Mecânica	
2.3.2(a) Análise Dinâmico-Mecânica a frequência constante	34
2.3.2(b) Análise Dinâmico-Mecânica a frequência variada	34
2.3.3 Estudos dilatométricos	35
2.3.4 Espectroscopia	35

Resultados e Discussão

3.1 Resultados de DSC	
3.1.1 Análise das curvas de DSC	37
3.1.2 Dependência da largura da transição vítrea com a composição	50
3.1.3 Dependências da Tg com a composição	55
3.1.4 Depressão do ponto de fusão	62
3.2 Resultados de FTIR-ATR	71
3.3 Resultados de DMA	76
3.3.1 Resultados obtidos a frequência variada	77
3.3.2 Resultados obtidos a frequência fixa	84
3.3.3 Comportamento do módulo de armazenamento (E') nos homopolímeros	95
3.4 Conclusões	103

4 Bibliografia

Referências	105
-------------	-----

Resumo

O comportamento de fases das blendas de Poli (Álcool Vinílico) (PVAI) e Poli(Vinil Pirrolidona) (PVP) foi analisado através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), infravermelho com transformada de Fourier por reflectância atenuada total (FTIR-ATR) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Analisou-se a influência da massa molar do PVP ($M_w = 10.000$ e 360.000 g/mol) e do grau de hidrólise do PVAI (88 e 99% hidrolisados) sobre o comportamento do sistema. As blendas foram preparadas a partir de soluções dos polímeros em água, e posterior evaporação do solvente. O PVAI é um polímero semicristalino e suas blendas com PVP apresentam grau de cristalinidade dependente da composição das misturas. Através de DSC e DMA observou-se apenas uma transição vítrea para as blendas analisadas, independentemente da massa molar do PVP, ou do grau de hidrólise do PVAI e da composição das blendas. A dependência da temperatura de transição vítrea (T_g) com a composição das blendas é complexa e é descrita apenas parcialmente pela equação de Gordon-Taylor para as blendas contendo PVP de maior massa molar. A variação da capacidade calorífica (Δc_p) na transição vítrea, bem como a largura da transição, são fortemente dependentes da composição das blendas, refletindo as diferenças de densidades de interações por pontes de hidrogênio em função da composição. O critério estabelecido para a avaliação da miscibilidade das blendas foi a depressão do ponto de fusão da fase PVAI cristalina em função da composição, obtendo-se valores do parâmetro de interação polímero-polímero, χ_{12} , negativos para as blendas analisadas, indicando miscibilidade no sistema. A miscibilidade neste caso, é atribuída a formação de pontes de hidrogênio entre grupos carbonila do PVP e hidroxila do PVAI. Através de dados de FTIR-ATR, verificou-se o deslocamento da banda relativa à carbonila do PVP, quando na presença do PVAI, assim como da banda de hidroxila do PVAI, quando na presença de PVP, indicando interações entre estes grupos. Os resultados de DMA, mostram que as blendas possuem relaxações secundárias, as quais foram atribuídas à reorganização de pontes de hidrogênio, presentes no sistema. Através dos dados de DMA pôde-se também analisar o efeito do PVP de diferentes massas molares, bem como do PVAI de diferentes graus de hidrólise, sobre o comportamento viscoelástico das blendas, notando-se que o PVP de alta massa molar e o alto grau de cristalinidade, presente nas blendas que contem altos teores de PVAI, atuam como reforço para as propriedades mecânicas na faixa de temperatura intermediária a transição vítrea e a fusão, enquanto que o PVP de baixa massa molar, apesar de ser mais rígido que o PVAI, atua no sentido contrário favorecendo os movimentos de reptição.

POLY(VINYL ALCOHOL) AND POLY(VINYL PIRROLIDONE) BLENDS: PHASE BEHAVIOR STUDIES.

Author: Silvana Navarro Cassu

Supervisor: Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Felisberti

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

The phase behavior of the blends of poly(vinyl alcohol), PVAI, and poly(vinyl pirrolidone), PVP, were studied by differential scanning calorimetry, DSC, infrared spectroscopy using Fourier transform- attenuated transmission reflectance, FTIR-ATR and dynamic-mechanical analyser, DMA. The molecular weight influence of PVP and hydrolysis degree of PVAI were studied with respect to the phase behavior.

The samples were prepared by casting of PVAI and PVP, on Petri plates. PVAI is a crystalline polymer whose blends with PVP show a crystallinity degree which is dependent on the mixture composition. DSC and DMA results show a single glass transition temperature, which occurs at an intermediate temperature in relation to T_g of the pure polymers for all compositions studied, independently of the molecular weight of PVP or the hydrolysis degree of PVAI. The dependence between the T_g and the blends composition is complex and partially described by the Gordon-Taylor equation. The Δc_p in the glass transition, as well as the glass transition width, are strongly dependent on the blends composition.

The melting point depression was the criterion used to evaluate the miscibility of the blends. The PVAI crystalline phase is a function of the blends composition. The value of the polymer-polymer interaction parameter was negative for all blends. The miscibility is assigned to intermolecular hydrogen bonding interaction in the system.

From FTIR-ATR results, a shift of the band assigned to the PVP carbonyl is observed when the PVAI is present meanwhile the PVAI hydroxyl band is also dislocated, indicating interactions between these groups.

DMA results show secondary relaxations in the blends which were attributed to the hydrogen bonding reorganization. Studies of the influence of the molecular weight of PVP and hydrolysis degree of PVAI in the blends on the viscoelastic behavior showed that high molecular weight PVP acts as a reinforcement to the mechanical properties in a region between the glass transition and the melting, while low molecular PVP, in spite of being more rigid than PVAI, acts favouring its flowing.

1-INTRODUÇÃO

1.1 Blendas Poliméricas

O estudo de novos materiais poliméricos levou ao desenvolvimento de blendas poliméricas, entre outros, devido ao tempo e ao custo envolvidos nesse processo os quais são muito inferiores àqueles necessários para o desenvolvimento de novos polímeros [1]. Uma blenda é uma mistura física de pelo menos dois polímeros ou copolímeros [2,3].

Uma das principais vantagens das blendas, é a obtenção de materiais com propriedades completamente diferentes daquelas apresentadas pelos homopolímeros e copolímeros que as constituem. Um exemplo é o poliestireno de alto impacto (HIPS), que é obtido pela polimerização de estireno na presença de copolímero estireno-butadieno (SBR) ou polibutadieno [3]. O poliestireno é um material quebradiço, enquanto que o copolímero SBR é muito flexível. O HIPS é também um material rígido, apresentando alto valor de módulo, mas alta resistência ao impacto com relação ao PS, como consequência da alta capacidade de absorção de energia mecânica pela fase de SBR dispersa na matriz de poliestireno [4, 5].

Outras propriedades que podem ser alteradas pelo processo de mistura de polímeros são: a estabilidade térmica, a processabilidade, as propriedades ópticas e estabilidade à degradação, entre outras [3, 6].

As blendas poliméricas podem ser obtidas através de mistura mecânica sob fusão; pela dissolução dos polímeros em um co-solvente, e posterior evaporação deste; através de polimerização *in situ*, onde um monômero é polimerizado na presença de um polímero; ou ainda pela mistura de látex [3, 6].

Um aspecto importante e determinante das propriedades de blendas é a miscibilidade. Existe uma certa controvérsia na definição de miscibilidade em blendas poliméricas. Segundo Ultracki [3], as blendas são definidas em duas classes distintas: blendas miscíveis, quando apresentam homogeneidade a nível molecular, associada a valores negativos de energia livre de mistura (ΔG_m); blendas imiscíveis, quando o material final apresenta duas ou mais fases, apresentando valores positivos de (ΔG_m).

Takayanagi e cols. [7] e Olabisi [8] classificam os diferentes tipos de blendas em quatro casos, segundo o critério de transição vítrea e tempos de relaxações. Esses autores consideram além dos casos descritos acima, a situação onde existem estruturas com duas fases ou mais, sendo cada uma delas constituída de uma mistura miscível com concentração distinta e finita de cada componente. Este tipo de mistura é classificada como parcialmente miscível. E um quarto tipo de estrutura multifásica, em que se observa somente uma transição vítrea, porém ocorrendo a uma faixa de temperatura mais ampla que aquelas observadas em sistemas de uma única fase [7, 8]. Este comportamento é atribuído à presença de microheterogeneidades, ou seja, à presença de diferentes microambientes com dimensões da ordem de poucos segmentos de cadeia.

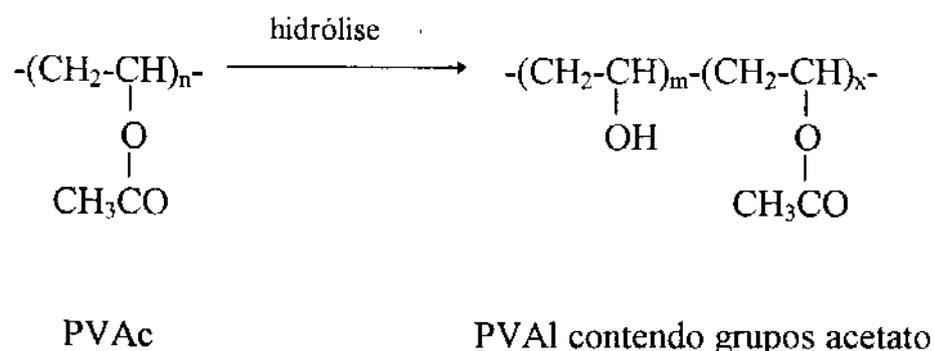
A miscibilidade em blendas poliméricas é atribuída a interações específicas entre os componentes que as constituem, que geralmente conferem um valor negativo a energia livre de mistura (ΔG_m). Os tipos mais frequentes de interações são: através de pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, através de elétrons π e por forças eletrostáticas [9].

1.2 Poli (álcool vinílico) (PVAI)

O poli (álcool vinílico) (PVAI), é produzido pela hidrólise do poli (acetato de vinila) (PVAc), uma vez que o monômero álcool vinílico não existe no estado livre [10].

O PVAc é convertido em PVAI por hidrólise direta ou alcoólise catalisada. A reação pode ser catalisada por ácidos fortes tais como ácido sulfúrico ou clorídrico ou bases fortes, como hidróxido de sódio, alcoolatos de sódio, ou hidróxido de potássio. Em escala industrial a alcoólise alcalina é geralmente empregada [10].

A alcoólise catalisada por base é uma reação extremamente rápida. O PVAI obtido através dessa reação, é insolúvel na mistura reacional, que contém álcool e acetato alcalino, ocorrendo dessa forma um aumento dramático na viscosidade da mistura, seguido pela precipitação de um gel de PVAI intumescido, que pode ser separado no final da reação. O grau de hidrólise do PVAI é controlado pelo tempo de residência, concentração de catalisador, temperatura e aditivos. A reação de hidrólise do PVAc é esquematizada abaixo [10]:



cristalinidade, por sua vez, influência a solubilidade, a sensibilidade à água, o módulo de tração, as propriedades de transporte relativas ao oxigênio, e as propriedades térmicas desse polímero [10].

A temperatura de fusão (T_m) depende da perfeição e do tamanho dos cristais, variando de 220 a 267°C, no caso do PVAI completamente hidrolisado. A determinação exata da T_m através de técnicas térmicas, como o DSC, é dificultada pela decomposição do material, que se inicia a aproximadamente 130°C [10].

O PVAI completamente hidrolisado de alta massa molar apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) a aproximadamente 85°C, enquanto que em materiais com menor grau de hidrólise, 87 a 89% hidrolisados, este valor esta em torno de 58°C [10].

O PVAI é solúvel em solventes altamente polares e hidrofílicos, tais como água, dimetilsulfóxido (DMSO) e dimetilformamida (DMF). A solubilidade em água depende do grau de polimerização e do grau de hidrólise, como pode ser observado na figura 1. Os grupos hidroxila presentes no PVAI propiciam a formação de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares, o que causa a cristalização desse polímero e portanto reduz sua solubilidade em água. Os grupos acetato residuais presentes no PVAI parcialmente hidrolisado, concorrem com grupos hidroxila na formação de ligações por pontes de hidrogênio, interferindo na cristalização das cadeias de PVAI e portanto diminuindo o grau de cristalinidade e aumentando a solubilidade desses materiais [10].

A excelente resistência química e as propriedades físicas do PVAI têm estendido amplamente seu uso industrial. Este polímero é um excelente adesivo, sendo que sua resistência à solventes, óleos e graxas, é igualada por

poucos polímeros. Apresenta ótimas propriedades como agente emulsificante devido a sua baixa tensão superficial [10].

A principal utilização do PVAI está na obtenção de fibras [11-14] e adesivos na polimerização por emulsão, na produção de polibutiral, na indústria têxtil e de papel. Um volume significativo desse polímero é utilizado em cimentos, filmes solúveis em água, embalagens solúveis em água para pesticidas, herbicidas e fertilizantes, emulsificante em cosméticos, e ligantes de solo para controle de erosão, entre outras [10].

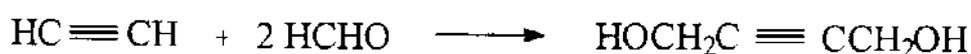
1.3 Poli (vinil pirrolidona) (PVP)

As polivinilamidas e as polivinilimididas são conhecidas desde 1930. São polímeros altamente polares e anfóteros, sendo que os derivados de estruturas cíclicas são os mais importantes. A poli (N-vinil-2-pirrolidinona), também conhecida por polivinilpirrolidona, povidona ou PVP, é o único polímero dessa classe disponível em quantidades comerciais [15].

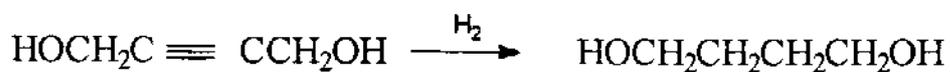
A poli(N-vinil-2-pirrolidinona), exibe uma combinação única de propriedades incluindo solubilidade em água e em solventes orgânicos, baixa toxicidade, alta habilidade de complexação, formação de filmes, e capacidade de aderência em um grande número de substratos [15].

A síntese do monômero N-vinil-2-pirrolidinona foi feita pela primeira vez na Alemanha pela BASF, em meados de 1930. O método de síntese foi desenvolvido por Walter Reppe, a partir de acetileno, em cinco etapas [15]:

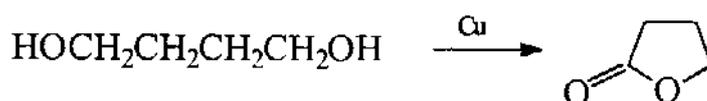
1)



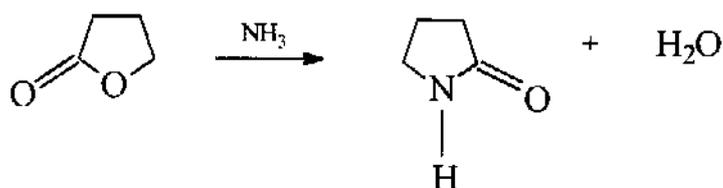
2)



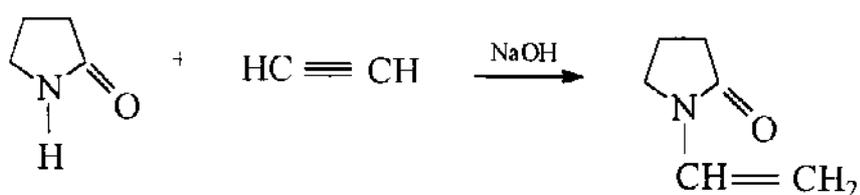
3)



4)



5)



Este ainda é o método mais utilizado na síntese industrial. Outros métodos incluem: a desidratação catalítica do hidroxietilpirrolidinona sobre superfície catalítica de cério, zircônio ou lantânio; tratamento de 2-pirrolidinona com

acetato de vinila ou vinil éter na presença de acetato de mercúrio ou complexo de $\text{PdCl}_2\text{-LiCl}$; tratamento de 2-pirrolidinona com vinil éter usando um complexo de haleto de paladium-nitrila; reação de 2-pirrolidinona com etileno sobre superfície catalítica de PdCl_2 ; dissociação catalítica de alcóxialquilpirrolidinona, usando óxidos metálicos (Al, Be, Zr, W) e fosfatos metálicos (Ca, Al, B, W) como catalisadores [15].

Na ausência de um iniciador, o monômero 2-vinilpirrolidinona puro é razoavelmente estável no escuro à temperatura ambiente. Porém, a temperaturas elevadas, bem como durante prolongada exposição a luz, ocorre a polimerização. Na presença de ar o monômero forma um peróxido, que atua como catalisador de polimerização [15].

A polimerização do monômero pode ocorrer de duas maneiras: polimerização em massa e polimerização em solução. Na polimerização em massa, iniciada por peróxido, o iniciador é introduzido ao meio reacional a 100°C . A reação de polimerização exotérmica se inicia por volta de 130°C , podendo a temperatura se elevar até 210°C . O polímero obtido é um sólido amarelo de massa molar em torno de 30.000g/mol de difícil purificação. A polimerização em solução pode ser feita por mecanismo de radical livre ou iônico, sendo que o último gera um produto de baixa massa molar e sem importância prática. Na polimerização através do mecanismo radicalar, o calor de reação pode ser controlado e o produto final apresenta estreita distribuição de massa molar [15].

A poli(vinil pirrolidona) pode interagir fortemente por interações do tipo dipolo-dipolo, ou ainda por interações do tipo pontes de hidrogênio, já que é uma base forte de Lewis, podendo atuar como acceptor de prótons. Esta característica permite a miscibilidade desse polímero com polímeros que atuam

como doadores de prótons ou possuam grupos polares capazes de interações dipolo-dipolo tais como: poli(fluoreto de vinilideno), poli(álcool vinílico), poli(p-hidroxiestireno), polibutiral, poli(éter de bisfenol A), poli(metacrilato de hidroxietileno), poli(metacrilato de hidroxipropila) e copolímero de estireno-álcool alílico [16].

A poli(vinil pirrolidona) é constituída de grupos metilênicos hidrofóbicos e grupos imida fortemente hidrofílicos. Como consequência do balanço hidrofóbico-hidrofílico, este polímero é solúvel em uma grande variedade de solventes orgânicos, bem como em água.

O caráter hidrofílico da poli(vinil pirrolidona), confere a este polímero alta higroscopicidade, sendo que a quantidade de água absorvida é aproximadamente independente da massa molar. O conteúdo de água em equilíbrio varia com a umidade relativa do ambiente e é aproximadamente um terço desse valor. Cerca de 0,5 mol de água esta associado a cada unidade monomérica através de interações por pontes de hidrogênio, sendo este comportamento similar à hidratação de proteínas [15].

Este polímero possui baixa sensibilidade ao calor, sendo estável até 130°C por curtos períodos de tempo. A 150°C na presença de ar, a solubilidade é reduzida e há o aparecimento de uma coloração amarelada e depois de extenso período de tempo o polímero torna-se completamente insolúvel.

A poli(vinil pirrolidona) é de ampla aplicação sendo empregada em formulações de detergentes, emulsões, suspensões e pigmentos. Sua capacidade de complexação é utilizada na indústria têxtil para melhorar a fixação de corantes. Na indústria farmacêutica e na indústria agrícola é usada para dissolução e liberação de drogas e produtos químicos. Na indústria alimentícia é utilizado como agente clarificante de cerveja e vinho. Sua

aplicação em elastômeros, plásticos e borrachas confere maior processabilidade a estes materiais. Este polímero é ainda utilizado na indústria de papel e celulose, na formulação de cosméticos e cerâmicas, em processos eletroquímicos e fotoquímicos, no tratamento de água, em metalurgia, fotografia e litografia[16]. A poli(vinil pirrolidona) misturada ao poli(álcool vinílico) vem sendo utilizada na obtenção de membranas [17, 18] e fibras [14].

1.4 Estudos sobre blendas PVAI/PVP

O sistema PVAI/PVP, tem sido muito estudado nas duas últimas décadas. Eguiazábal e cols. [9], estudaram a miscibilidade do sistema PVAI/PVP em função do grau de hidrólise do PVAI através da técnica de DSC. Os resultados calorimétricos indicaram que há miscibilidade entre o PVAI ($M_n=99.000$ g/mol) e o PVP ($M_n= 40.000$ g/mol) nos casos onde o grau de hidrólise do PVAI é igual ou maior a 70%. Abaixo deste valor as blendas se mostraram parcialmente miscíveis ou imiscíveis.

Através de estudos de raio-X a baixos ângulos (SAXS) feitos em blendas de PVAI (97,5 a 99,5% hidrolisado) e PVP ($M_n= 25.000$ g/mol), submetidas a annealing, Zang e Yin [19], verificaram uma forte dependência do grau de cristalinidade destas amostras com o tempo de annealing. Através desta mesma técnica foi possível a detecção de uma interface cristalina-amorfa entre as lamelas da ordem de 20 a 25 Å.

Nishio e cols. [20] analisaram blendas de PVAI (99,7% hidrolisado e $M_n=78.000$ g/mol) e PVP ($M_n= 24.500$ g/mol) através de DSC, observando a existência de uma única transição vítrea a temperaturas intermediárias àquelas encontradas para os homopolímeros, e dependente da composição. Nishio e

cols.[20] observaram que a T_g , não varia de forma monótona com a composição, mas exibe um valor máximo à fração de volume crítico de PVP de 0,70, determinada de acordo com a teoria de Kovacs. O parâmetro de interação χ_{12} , foi calculado através da equação de Flory-Huggins [21], que descreve a depressão de ponto de fusão com a diluição do componente polimérico cristalizável. Utilizando valores de fusão fora do equilíbrio calcularam os valores do parâmetro de interação polímero-polímero, χ_{12} , e da densidade de energia de interação entre os dois polímeros, B, encontrando os valores de -0,61 e -7,1 cal/cm³, respectivamente. Quando valores de temperatura de fusão no equilíbrio (determinadas através do procedimento de Hoffman-Weeks [22]) foram utilizadas nos cálculos, os valores de χ_{12} e B obtidos foram de -0,35 e -3,9 cal/cm³.

Ping e cols. [23] também encontraram um valor negativo do parâmetro B (-7,6 cal/cm³) nos casos de blendas de PVAI (99,9% hidrolisado, $M_n=115.000$ g/mol) e PVP ($M_n= 360.000$ g/mol), utilizando valores de temperatura de fusão fora do equilíbrio obtidos através do DSC.

Feng e Feng [24], utilizando a técnica de RMN de ângulo mágico com polarização cruzada de ¹³C, ¹³CCP/MAS, analisaram blendas de PVAI (98,5% hidrolisado e $M_n= 25.000$ g/mol) e PVP ($M_n= 360.000$ g/mol), observando que as blendas são miscíveis a nível molecular em toda a faixa de composição, e que a interação entre o PVAI e o PVP ocorre através de pontes de hidrogênio. Resultados similares foram obtidos por Zang e cols. [25] através de RMN de estado sólido de ¹³C.

Nos casos citados acima as blendas foram obtidas a partir da mistura de soluções dos dois polímeros em água, e subsequente evaporação do solvente.

1.5 Miscibilidade

Quando dois polímeros são misturados, o resultado mais provável é o aparecimento de duas fases. O motivo para este comportamento pode ser entendido através de considerações termodinâmicas [1].

Um critério necessário, mas não suficiente para que ocorra a miscibilidade é que a energia livre de mistura ΔG_m seja negativa. Mesmo com valores negativos de ΔG_m a miscibilidade será dependente dos processos de mistura utilizados [3].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

onde ΔH_m e ΔS_m são as variações de entalpia e entropia que ocorrem na mistura, respectivamente, e T é a temperatura absoluta [1].

A entropia combinatorial de mistura polímero-solvente, a qual pode ser aplicada também à mistura polímero-polímero, descrita por Flory [26] e Huggins [27] é dada pela equação:

$$\Delta S_m = -R(V/V_f)\{\phi_1/m_1 \ln\phi_1 + \phi_2/m_2 \ln\phi_2\} \quad (2)$$

onde V é o volume molar total dos dois componentes, V_r é o volume molar da menor unidade repetitiva, ϕ_i é a fração de volume e m_i é o grau de polimerização do componente i .

Assim, para polímeros de alta massa molar m_i tenderá ao infinito, portanto ϕ_1 e ϕ_2 tenderão a zero, de forma que a entropia de mistura para polímeros é praticamente nula [6].

O calor de mistura, ΔH_m , pode ser entendido como a variação de energia envolvida na quebra dos contatos entre moléculas iguais 1-1 e 2-2, para formar um contato entre as diferentes moléculas 1-2:

$$\Delta H_m = VZW\phi_1\phi_2 / V_s \quad (3)$$

W é a variação de energia envolvida na formação do par 1-2 com relação a energia gasta nas quebras dos pares 1-1 e 2-2; Z é o número de coordenação; V é o volume total e V_s é o volume de um segmento. Em termos de parâmetro de interação de Flory-Huggins [21], o ΔH_m pode ser expresso do seguinte modo:

$$\Delta H_m = RTn_1\phi_2\chi_{12} \quad (4)$$

Nesta equação n_1 é o número de moles do componente 1, R é a constante universal dos gases e χ_{12} é o parâmetro de interação polímero-polímero [21].

Como pode ser observado através da equação (4), em casos onde os valores de massa molar são altos, o ΔH_m e conseqüentemente o ΔG_m , serão negativos se o parâmetro de interação polímero-polímero for negativo. Segundo a teoria de misturas de polímero-solvente de Flory-Huggins [21], valores

negativos de χ_{12} implicam em interações específicas entre os polímeros ou entre o polímero e o solvente que compõe o sistema, implicando portanto em miscibilidade do sistema. Se não houver interações específicas entre os constituintes das blendas, então o valor de χ_{12} deve variar de zero a valores positivos, indicando miscibilidade parcial e imiscibilidade, respectivamente [20].

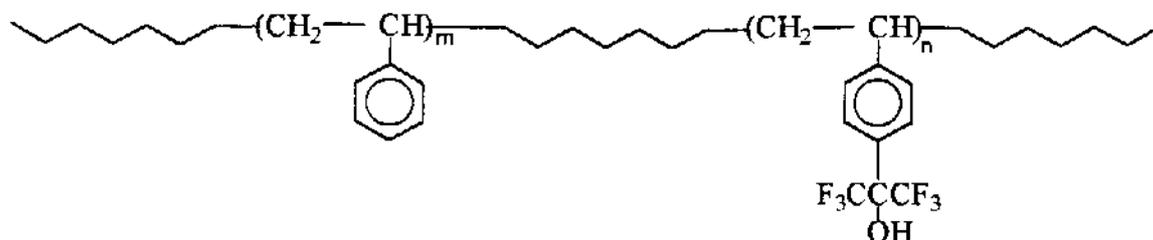
De acordo com as equações (2), (3) e (4) existem três circunstâncias possíveis, onde haverá miscibilidade entre diferentes polímeros:

- 1) De acordo com a equação (2), quando a massa molar dos polímeros envolvidos é pequena, como no caso de oligômeros, a entropia combinatorial não será desprezível e portanto contribuirá favoravelmente com a energia livre de mistura.
- 2) Através da equação (3) observa-se que se a variação de entalpia envolvida na mistura de diferentes polímeros for desfavorável, porém muito pequena, a mistura será favorecida, como é o caso de dois copolímeros que apresentam pequena variação em suas composições.
- 3) Pela equação (4) pode-se notar que quando os polímeros apresentam um valor de parâmetro de interação negativo, e portanto interações específicas favoráveis, então ocorrerá miscibilidade no sistema [6].

Em geral, a miscibilidade em blendas poliméricas é atribuída a interações específicas, e as formas mais comuns são descritas a seguir.

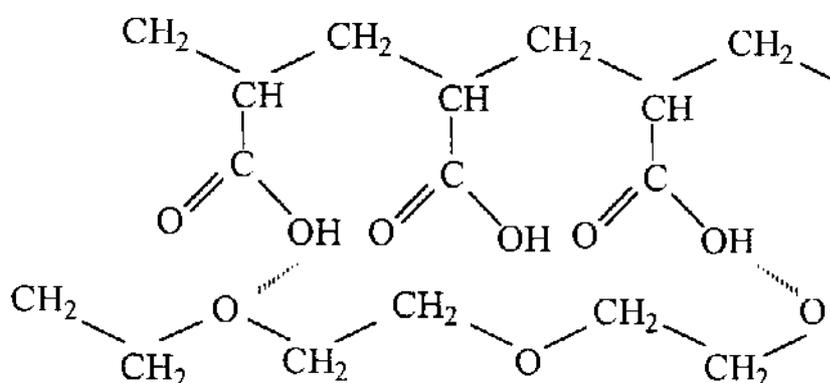
Interação por pontes de hidrogênio é uma das formas mais eficientes de interações específicas, para promover a miscibilidade de um sistema. Assim, blendas imiscíveis de poliestireno com, por exemplo, poli(metacrilatos de alquila) e poli(acetato de vinila) podem tornar-se miscíveis pela introdução de

grupos carbinol dimetil hexafluoro no anel fenila das unidades estirênicas, formando o polímero MPS, com estrutura:



Esta miscibilidade é consequência das interações por pontes de hidrogênio entre grupos carbonila e hidroxila, como confirmado por medidas de FTIR, em que se observa um deslocamento do pico relativo ao estiramento OH nas blendas em relação ao MPS [28].

Em alguns casos as interações através de pontes de hidrogênio são bem definidas, e consegue-se reprodutibilidade estequiométrica em complexos polímero-polímero, tipicamente na razão 1:1. Um exemplo deste caso é a mistura do poli(ácido acrílico) (PAA) com poli(óxido de etileno) (PEO), que pode ser representada como segue [28]:



Interações do tipo iônico-dipolar são interações do tipo ion-ion, ion-dipolo, dipolo-dipolo, que podem causar miscibilidade em pares poliméricos não miscíveis pela utilização de um compatibilizante que provoque este tipo de interação [28].

Interações entre elétrons π ocorrem em sistemas que contêm anéis aromáticos, como por exemplo no par poliestireno-poli(óxido de 2,6-dimetilfenila).

Interações envolvendo a formação de complexos por transferência de carga são suficientemente fortes para induzir à miscibilidade entre grupos aceptor e doador apropriados que estejam incorporados nos componentes da mistura [28].

1.6 Determinação experimental de miscibilidade

A miscibilidade em sistemas poliméricos pode ser estudada através de uma grande variedade de técnicas. O comportamento da transição vítrea com a composição das blendas é um critério para miscibilidade comumente utilizado, podendo ser acompanhado por DSC, DMA, medidas de relaxação dielétrica e métodos dilatométricos, entre outros [6, 8]. São utilizadas também técnicas como espectroscopia IV e Raman, RMN H^1 e ^{13}C RMN-MAS [23-25], espalhamento de neutrons, espalhamento de raio-X [13,14], ensaios mecânicos e microscopia óptica e eletrônica para se decidir sobre miscibilidade em blendas poliméricas. Em misturas de polímeros cristalinos e amorfos ou entre polímeros cristalinos, medidas de depressão da temperatura de fusão podem ser utilizadas para a determinação de miscibilidade [20, 23, 29-33]. Em geral a

utilização de uma única técnica não é suficiente para concluir se realmente há miscibilidade em um determinado sistema.

A técnica de DSC é uma das mais simples e mais utilizadas na caracterização de materiais. No caso de polímeros, é possível determinar através desta técnica a temperatura de transição vítrea (T_g), a capacidade calorífica (C_p) e a sua variação na região de transição vítrea (ΔC_p), a temperatura e a entalpia de fusão, T_m e ΔH_m , entre outras [34, 35].

Através de medidas de DSC, nos casos de blendas poliméricas onde a miscibilidade é esperada, deve-se observar uma única transição vítrea, que deve ocorrer a temperaturas intermediárias àquelas encontradas nos homopolímeros que a constituem [8].

O estudo do processo de fusão e de cristalização de blendas que contêm pelo menos um componente cristalizável, pode fornecer informações importantes sobre a miscibilidade e as interações presentes neste sistema, desde que a temperatura de fusão não sofra influência de fatores cinéticos ou morfológicos [36]. Os fatores cinéticos estão associados à formação de cristais a temperaturas menores que a temperatura de fusão de equilíbrio (T_{me}). Este efeito pode ser eliminado pelo procedimento de Hoffman-Weeks [22], no qual uma amostra é submetida a cristalizações isotérmicas, e subsequente fusão da amostra, determinando-se então a temperatura de fusão de equilíbrio, T_{mc} . Os efeitos morfológicos se relacionam à perfeição e geometria dos cristais e dependem da história térmica do material [36]. Cristais imperfeitos, assim como cristais pequenos, causam a diminuição da T_{me} .

Embora as lamelas que formam os cristalitos sejam constituídas apenas pelo componente cristalino, a miscibilidade pode existir na região amorfa, e a

cristalinidade presente nas blendas não implica em separação de fases no estado fundido. Um rigoroso estudo do comportamento de fusão da blenda permite a determinação do parâmetro de interação de Flory-Huggins, χ_{12} [21]. Do mesmo modo que um diluente de baixa massa molar causa depressão do ponto de fusão em um polímero cristalino, a presença de um polímero amorfo miscível, influencia o potencial químico do polímero cristalino, implicando na depressão do ponto de fusão. A dependência da depressão do ponto de fusão com a composição de misturas poliméricas foi descrita por Scott [37]. Utilizando a teoria de Scott [37], Nishi e Wang [38] desenvolveram a equação (5), que relaciona o abaixamento da temperatura de fusão do polímero com a composição das blendas:

$$1/T_{me} - 1/T_m^\circ = - \left\{ R V_c / \Delta H^\circ V_a \left[(\ln \phi_c / m_c) + (1/m_c - 1/m_a) \phi_a \right] - \left[(R V_c / \Delta H^\circ V_a) \chi_{12} \phi_a^2 \right] \right\} \quad (5)$$

onde a e c referem-se aos componentes amorfo e cristalino, respectivamente; T_{me} é a temperatura de fusão de equilíbrio da blenda e T_m° é a temperatura de fusão de equilíbrio do polímero cristalino puro; R é a constante universal dos gases; V é o volume molar da unidade repetitiva; ΔH° é a entalpia de fusão do polímero cristalino; ϕ é a fração de volume; m é o grau de polimerização e χ_{12} é o parâmetro de interação polímero-polímero de Flory-Huggins [21].

O primeiro termo do lado direito da equação (5) corresponde à contribuição entrópica à depressão do ponto de fusão, enquanto o segundo termo corresponde à contribuição entálpica de mistura. De acordo com a teoria de Scott [37], a contribuição de entropia pode ser desprezada quando os

polímeros utilizados possuem altas massas molares. Portanto, a equação (5) é em geral usada na forma:

$$1/T_{me} - 1/T_m^{\circ} = - (Rv_c/\Delta H^{\circ}V_a)\chi \phi_a^2 \quad (6)$$

Porém, quando não é possível a obtenção de valores de temperatura de fusão de equilíbrio, T_{me} , para as blendas, pode-se estimar o valor do parâmetro de interação através da equação:

$$T_m^{\circ\prime} - T_m = - (V_c/\Delta H^{\circ})B\phi_a^2 \quad (7)$$

onde B se refere à densidade de energia de interação entre os dois polímeros e $T_m^{\circ\prime}$ é a temperatura de fusão do polímero cristalizável, porém fora do equilíbrio. A relação entre B e χ_{12} é dada pela equação:

$$B = RT_m^{\circ\prime}(\chi_{12}/\phi_a) \quad (8)$$

Outra técnica utilizada no estudo de relaxações em materiais poliméricos, tais como a transição vítrea, é o DMA [32, 39-45]

A análise dinâmico-mecânica (DMA) consiste, de um modo geral, em se aplicar uma pequena tensão mecânica oscilatória em um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este, sob variação de frequência ou de temperatura [46]. Obtém-se através desta técnica uma descrição do comportamento dinâmico-mecânico de um material durante transições termodinâmicas de primeira ordem, tais como fusão, cristalização e reticulação,

bem como transições termodinâmicas de pseudo segunda ordem, como é o caso da transição vítrea [46].

A técnica de DMA é cerca de mil vezes mais sensível que a técnica de DSC, na detecção das diferentes relaxações, possibilitando a detecção de relaxações secundárias tais como relaxações β e γ , as quais não podem ser detectadas por DSC [46].

Também podem ser avaliados por DMA o grau de cristalinidade, a orientação molecular, a extensão da separação de fases, as mudanças morfológicas e estruturais causadas por processamento, assim como a composição de blendas e copolímeros, desde que se conheçam os componentes desses sistemas [47].

As medidas dinâmico-mecânicas podem ser obtidas por diferentes modos de solicitação, como cisalhamento, tração ou flexão [47]. O material é normalmente submetido a uma tensão senoidal e no caso de um sólido perfeitamente elástico a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão. Porém, se movimentos moleculares internos nas cadeias poliméricas ocorrem na mesma faixa de frequência imposta, o material responde de forma viscoelástica, ou seja, absorve energia mecânica, havendo um atraso na resposta de deformação com relação a tensão aplicada. Dessa forma o módulo é dividido em duas componentes: componente real, a qual esta associada ao comportamento puramente elástico, e componente imaginária associada ao comportamento viscoso [46]. A componente real é denominada de módulo de armazenamento, E' , e é uma medida de energia mecânica armazenada como energia potencial. A componente imaginária é o módulo de perda, E'' , e esta relacionada à energia dissipada na forma de calor quando o material sofre deformação [46, 47]. A razão entre a energia dissipada por ciclo e o máximo de

energia potencial armazenada durante um ciclo é denominada de fator de perda ou damping, e é conhecido como $\tan\delta$ [46, 47].

1.7 Relaxações primárias e secundárias

As propriedades dinâmico-mecânicas dos polímeros são estudadas em geral, em uma ampla faixa de temperatura (-150 a 300°C). Na figura 2 são mostradas as propriedades dinâmico-mecânicas de polímeros em função da temperatura. Na região onde a curva de módulo de armazenamento E' apresenta uma quebra brusca, da ordem de 10^3 Pa para polímeros amorfos, a curva do fator de perda, $\tan \delta$, passa por um valor máximo. Nesta região o material é dito ter um comportamento viscoelástico, onde o valor do módulo de armazenamento, E' , muda de aproximadamente 1 GPa (10^9 N/m²) no estado vítreo para cerca de 1 MPa (10^6 N/m²) no estado líquido, no caso de polímeros amorfos [47].

Na região de transição vítrea, o valor de $\tan \delta$ é alto, devido a alta conversão de energia mecânica em calor através dos movimentos micro-Brownianos das cadeias moleculares. Os movimentos micro-Brownianos estão relacionados com os movimentos de difusão cooperativos dos segmentos da cadeia principal. Esta relaxação também é chamada de transição primária (relaxação α) [47].

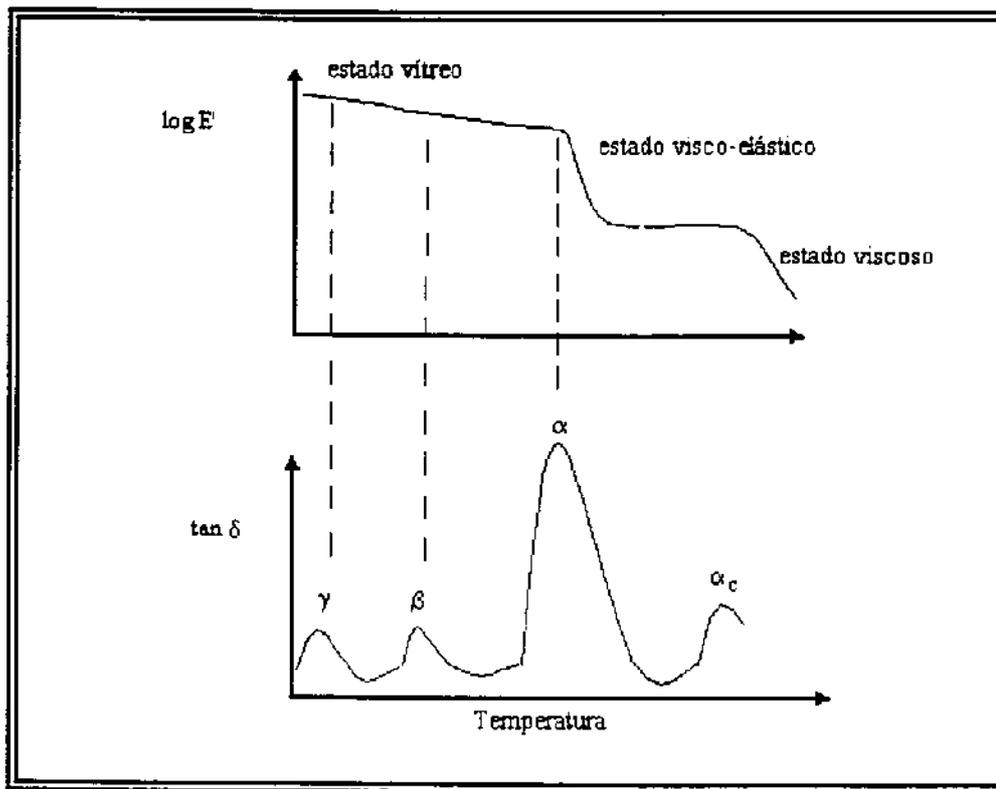


Figura 2. Curvas do módulo de E' e $\tan\delta$ em função da temperatura, para polímeros.

O módulo de perda, E'' , assumirá um valor máximo quando a dissipação de calor for máxima, ocorrendo a temperatura menores que aquelas encontrados no $\tan\delta$. A frequência de 1Hz esta temperatura é muito próxima a temperatura de transição vítrea como determinado por medidas de volume-temperatura [47].

Outras relaxações podem ocorrer no estado vítreo, ou seja, a temperaturas menores que a T_g . Estas relaxações são chamadas de relaxações secundárias e são usualmente designadas pelo alfabeto grego, β , γ etc, de acordo com a diminuição de temperatura [47].

Estudos de RMN e medidas dielétricas sobre relaxações β , mostram que estas podem estar associadas, por exemplo, aos movimentos dos grupos laterais da cadeia principal [47]. A relaxação β observada no poli(metacrilato de metila) (PMMA), através de medidas dielétricas, é atribuída à rotação do grupo lateral carboxila em torno da cadeia principal [48]. Ainda para o PMMA observam-se relaxações rotacionais de grupos CH_2 e $\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ em torno da cadeia principal, sendo conhecidas por relaxação γ , ocorrendo a temperaturas inferiores à relaxação β [49].

Processos de relaxação secundária têm sido observados em metais vítreos através de medidas de fricção interna. Esses processos ocorrem a cerca de 20 K abaixo da T_g e são caracterizados pela ampla distribuição de tempos de relaxação e energias de relaxação relativamente baixas, sendo conhecidos por processos α' . Estudos realizados sobre este tipo de relaxação indicam que o processo α' resulta da flutuação de volume livre no estado vítreo, sendo portanto distinto do processo de relaxação β . Tal interpretação é baseada em características estruturais gerais do estado vítreo, devendo portanto estar presente em todos os materiais vítreos [42]. Colmenero e cols.[42] através e medidas dielétricas, encontraram tais processos de relaxação em polímeros tais como PVP, PVC e PC.

A relaxação relativa à transição vítrea em polímeros cristalinos, assim como em polímeros amorfos, é resultante do início de movimentos micro-Brownianos de cadeias amorfas. Para polímeros semi cristalinos, na região de transição vítrea, o valor do módulo de armazenamento, E' , varia de 1-10 GPa (10^{10} - 10^{11} dyn/cm²) a 100 MPa (10^9 dyn/cm²) dependendo do grau de cristalinidade, cerca de cem vezes o valor do módulo na região líquida. Esta

relaxação aparece deslocada para maiores temperaturas e é mais ampla que em polímeros amorfos, devido a influência das cadeias moleculares vizinhas à região cristalina. A magnitude da relaxação α em polímeros amorfos é muito maior que em polímeros semi cristalinos, isto porque os segmentos das cadeias amorfas são livres das restrições impostas pelas regiões cristalinas aos movimentos moleculares durante a transição vítrea.

Polímeros altamente cristalinos, tais como, polietileno de alta densidade e polipropileno isotático, exibem uma relaxação entre a transição vítrea e a fusão. Esta relaxação, chamada α_c , é atribuída a movimentos que ocorrem na fase cristalina, devido a viscosidade friccional entre os planos cristalinos ou moléculas dentro do cristal [47].

1.8 Dependência da temperatura de transição vítrea (T_g) com a composição

A dependência da T_g com a composição no caso de misturas poliméricas homogêneas pode ser interpretada com base na teoria de volume livre. Algumas relações têm sido propostas para descrever esta dependência, como de Fox [50] e de Gordon-Taylor [51]. Estas equações foram desenvolvidas para descrever o comportamento de fases de copolímeros sendo posteriormente estendido para o caso de blendas [20, 52]

Fox [50] prevê uma dependência linear da T_g em função da composição, assumindo que ocorra apenas mistura randômica dos segmentos segundo a equação:

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \quad (9)$$

onde w_i é a fração em massa do componente i e T_{g_i} é a temperatura de transição vítrea desse componente.

A teoria desenvolvida por Gordon-Taylor [51] considera que apenas interações fracas, como interações de Van der Waals, ocorram entre os diferentes componentes da mistura homogênea. Neste caso a dependência da T_g em função da composição é relacionada à variação do coeficiente de expansão térmica sofrida pela amostra na região de transição vítrea, assim:

$$T_g = (w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}) / (w_1 + k w_2) \quad (10)$$

k é dado pela razão entre as variações do coeficiente de expansão térmica, $\Delta\alpha_1/\Delta\alpha_2$, sendo $\Delta\alpha_i = \alpha_l - \alpha_g$. Os subscritos g e l relacionam-se ao coeficiente expansão térmica antes e depois da transição vítrea, enquanto os subscritos 1 e 2 correspondem ao polímero de menor e de maior T_g , respectivamente.

O valor da constante k pode ser obtido através da linearização da equação (10), assumindo a forma [52]:

$$(T_g - T_{g1}) / (T_{g2} - T_g) = k (w_2 / 1 - w_2) \quad (11)$$

Assim, a partir de um gráfico de $(T_g - T_{g1}) / (T_{g2} - T_g)$ em função de $(w_2 / 1 - w_2)$, obtém-se uma reta cuja inclinação corresponde ao valor de k , se for obedecida a condição de que existam apenas interações fracas entre os diferentes polímeros que compõe a mistura. Porém o termo a esquerda da equação (11) é muito sensível a erros experimentais quando os valores de T_{g1} e T_{g2} são muito

próximos. Um outro problema associado a equação (11) é a distribuição não uniforme dos dados ao longo do eixo $(w_2 / 1-w_2)$, em faixa usual de composição. Assim a verificação da validade da equação de Gordon-Taylor não é conclusiva através da equação (11). Uma forma de eliminar o último problema descrito é a utilização da equação (11) na forma logarítmica, assim:

$$\log (Tg - Tg_1 / Tg_2 - Tg) = \log k + \log (w_1 / w_2) \quad (12)$$

A utilização da equação (12) propicia a verificação da aplicação da equação de Gordon-Taylor a misturas homogêneas, de forma não ambigua. A partir de um gráfico de $\log (Tg - Tg_1 / Tg_2 - Tg)$ vs $\log (w_1 / w_2)$ deve-se obter uma reta cuja inclinação será igual a 1 se as interações entre os diferentes componentes forem fracas, tipo interações de Van der Waals, e o intercepto é o k [52].

Algumas modificações dessa equação tem sido propostas, para descrever sistemas onde há fortes interações entre os polímeros envolvidos, tais como interações do tipo pontes de hidrogênio. Um exemplo é a equação de Kwei [53] :

$$Tg = (w_1 Tg_1 + k w_2 Tg_2) / (w_1 + k w_2) + q w_1 w_2 \quad (13)$$

onde q depende da força de interação. Nishio e cols. [20], utilizaram esta equação na tentativa de descrever o comportamento de transição vítrea de blendas compostas por PVAL/PVP, porém, os dados experimentais não se ajustaram a esta equação.

OBJETIVOS

Embora blendas de PVAL e PVP já venham sendo estudadas a algum tempo, há vários aspectos interessantes ainda a serem elucidados, como a influência do grau de hidrólise do PVAL e da massa molar dos dois polímeros de partida no grau de cristalinidade e nas diferentes relaxações das blendas, assim como no parâmetro de interação polímero-polímero. Além disso, muitos dos resultados publicados sobre este sistema são de interpretação limitada e não reprodutíveis devido a: a) problemas associados à alta higroscopicidade dos homopolímeros de partida e de suas blendas dificultando o preparo das amostras e b) degradação térmica sofrida principalmente pelo PVAL durante ensaios de caracterização das amostras, por exemplo, por DSC.

A miscibilidade observada para estas misturas é atribuída a interações por pontes de hidrogênio entre os dois polímeros. Algumas tentativas de determinação de parâmetros de interação polímero-polímero têm sido feitas, no entanto pouco tem sido questionado a respeito da influência destas interações sobre as diferentes relaxações observadas para as blendas.

Baseado nisto este trabalho tem como objetivos:

- a estudo do comportamento de fases de blendas de PVAL e PVP em função da massa molar do PVP e do grau de hidrólise do PVAL;
- a análise do comportamento da transição vítrea com a composição das blendas baseado no conceito de densidade de interação por pontes de hidrogênio;
- o estudo de relaxações secundárias e a tentativa de compreensão sobre a dinâmica das interações por pontes de hidrogênio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material utilizado

Para o preparo das blendas foram utilizados os seguintes homopolímeros comerciais:

CÓDIGO	GRAU DE HIDRÓLISE (%)*	M_w (g/mol)*	ORIGEM
PVAI 99	99	124.000	ALDRICH
PVAI 88	87,7	127.000	RHODIA
PVP 10	-	10.000	SIGMA
PVP 360	-	360.000	SIGMA

* Valores fornecidos pelos fabricantes

2.2 Preparo dos blendas.

Os polímeros, PVAI e PVP, foram utilizados tal como recebidos.

Prepararam-se soluções individuais de PVAI e PVP em água destilada à concentração de 5% em massa pela dissolução dos homopolímeros, a 100°C e a temperatura ambiente, respectivamente, sob agitação constante. Para o preparo das blendas as duas soluções foram misturadas nas proporções desejadas e então agitadas por aproximadamente 15 minutos à temperatura ambiente, obtendo-se soluções homogêneas. As composições relativas dos polímeros nas blendas variaram de 10 a 90% em massa de PVAI. Filmes das blendas e dos homopolímeros foram obtidos a partir da evaporação do solvente

das soluções em placas de Petri, a 80°C em estufa por 5 horas. Os filmes sólidos foram então secos sob vácuo a 110°C por 12 horas, e mantidos em dissecador.

2.3 Caracterização das blendas

A dependência da Tg com a composição das blendas foi acompanhada por calorimetria diferencial de varredura (DSC), e análise dinâmico-mecânica (DMA). Os equipamentos utilizados foram: MDSC 2910 TA Instruments, e o DMA 983 DuPont Instruments. Estudou-se também a cristalização isotérmica das amostras através do DSC.

Os homopolímeros e as blendas foram também caracterizados através de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de reflectância atenuada total (FTIR-ATR), sendo que o equipamento utilizado foi o Nicolet 520 FT-IR spectrometer.

Para os homopolímeros, determinou-se ainda a variação do coeficiente de expansão térmica, $\Delta\alpha$, na transição vítrea utilizando-se para tal o Termomechanical Analyzer 943 DuPont (TMA).

2.3.1 Calorimetria Diferencial de Varredura

2.3.1(a) Estudo da dependência da Tg em função da composição

Cerca de 20 mg de cada filme foram colocados em "panelinhas" de alumínio utilizadas para as medidas de DSC. Estas "panelinhas" após serem fechadas, foram furadas e colocadas em estufa à vácuo para a eliminação de

água residual, por cerca de 5 horas a 110°C. Devido a fácil degradação do PVAI a temperaturas superiores a 130°C as amostras submetidas a esse tratamento de secagem foram testadas com relação à degradação através de ensaios de solubilidade, verificando-se que esse tratamento não causou a degradação do material. O DSC foi calibrado usando como substância padrão o índio, mantendo-se fluxo de nitrogênio a 100µl. As medidas foram feitas na faixa de temperatura entre -20 a 200°C para as amostras compostas por PVAI 88 e de -20 a 250°C para as amostras compostas por PVAI 99. Os ensaios foram realizados segundo o programa:

- Temperatura inicial de -20°C
- Rampa de aquecimento de 20°C/min até 200°C.
- Resfriamento a 0°C.
- Aquecimento à taxa de 20°C/min até 250°C/min.

Os resultados apresentados correspondem aos obtidos no segundo aquecimento. Manteve-se fluxo de argônio constante durante os experimentos.

2.3.1(b) Cristalização isotérmica

A cristalização isotérmica dos quatro pares de blendas foi acompanhada por DSC, segundo o procedimento de Hoffman-Weeks [22], com o objetivo de se obterem as temperaturas de fusão de equilíbrio dos homopolímeros e das blendas. Pesaram-se cerca de 20mg de cada amostra e seguiu-se o seguinte programa de análise: a amostra foi aquecida acima de temperatura de fusão, 250 e 280°C para o PVAI 88 e para o PVAI 99, respectivamente, e mantida a esta temperatura por 5 min. Em seguida foi resfriada rapidamente até a temperatura de cristalização, T_c , permanecendo

nesta temperatura por 20 min. Após esta etapa a amostra foi então resfriada a 100°C , e então aquecida a temperatura acima de T_m sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Para se obter um rápido resfriamento, trabalhou-se com um controlador de temperatura, LNCA II, DuPont Instruments, que utiliza nitrogênio líquido. Um exemplo da curva obtida segundo este procedimento é mostrada na figura 3:

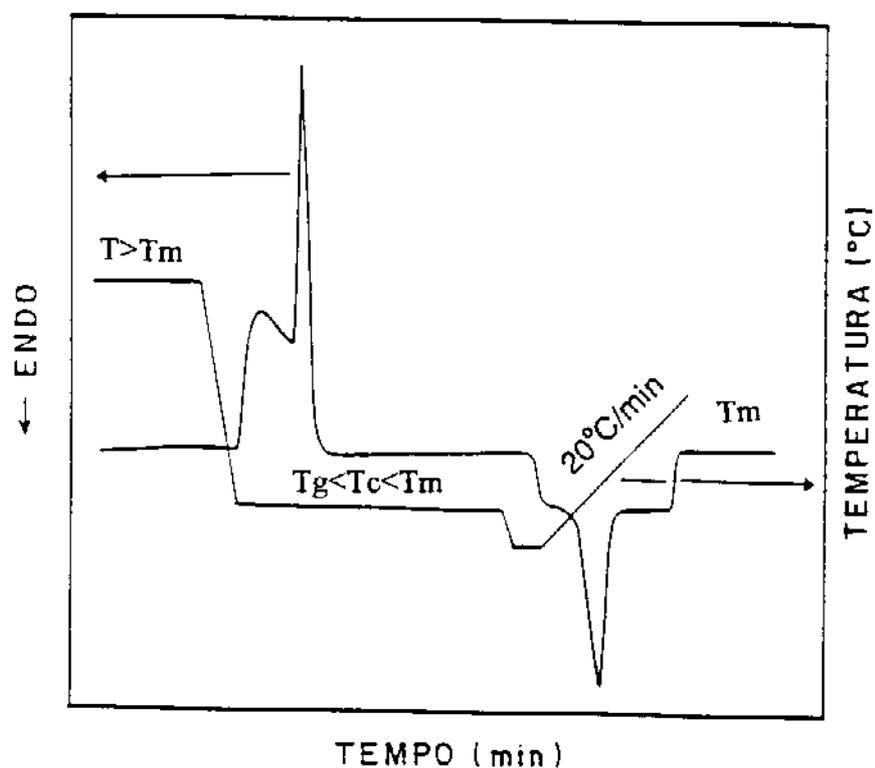


Figura 3. Procedimento utilizado na cristalização isotérmica segundo o método de Hoffman-Weeks [22].

2.3.2 Análise Dinâmico-Mecânica

2.3.2(a) Análise Dinâmico-Mecânica a frequência constante

Os filmes foram submetidos à secagem a vácuo a 110°C durante 48 horas, e mantidos sob vácuo até serem utilizados. As dimensões das amostras utilizadas para as medidas foram de aproximadamente 1,00 x 0,26 x 0,12 cm. As amostras foram submetidos a deformação senoidal com amplitude de 0,20 mm à frequência de 1Hz , na faixa de temperatura 0 a 250°C, sob taxa de aquecimento de 2°C/min. Antes do início das medidas as amostras foram pré-aquecidas a 120°C por 5 min, já no equipamento de DMA para a eliminação de qualquer água adsorvida na amostra. Manteve-se fluxo de N₂ durante todo o experimento, com a finalidade de impedir a entrada de umidade no sistema.

2.3.2(b) Análise Dinâmico-Mecânica a frequência variada

As amostras utilizadas nesta etapa foram cortadas nas mesmas dimensões anteriores e sofreram o mesmo processo de preparação. Os filmes foram submetidas a deformação senoidal com amplitude de 0,20 mm à frequências variadas de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 Hz, na faixa de temperatura de -50 a 200°C. Os experimentos foram programados de forma que as amostras fossem aquecidas de 3 em 3 graus, permanecendo as amostras a cada temperatura pelo tempo necessário as medidas nas diferentes frequências analisadas.

2.3.3 Estudos dilatométricos

Determinou-se a variação de coeficiente de expansão térmica ($\Delta\alpha$) na região da transição vítrea para os homopolímeros PVP 360, PVAI 99 e PVAI 88. O TMA foi calibrado com padrão alumínio, sob fluxo de N_2 de 50 μ l. Utilizou-se uma ponteira de 2,54 mm de diâmetro e carga de 5N. A espessura média dos filmes utilizados foi de cerca de 0,70 mm.. As medidas foram realizadas segundo o programa:

- Temperatura inicial 100°C
- Isotherma por 20 min
- Resfriamento a 30°C
- Rampa de aquecimento de 10°C/min até T'

sendo que T' foi determinado de acordo com o valor da Tg que havia sido medida pelo DSC para cada polímero, ajustando-se este valor em cerca de 50°C acima do valor da Tg, para garantir a obtenção de linha de base após a expansão térmica da amostra. Assim T' foi de 110°C para o PVAI 88, 130°C para o PVAI 99 e 230°C para o PVP 360. Apenas o PVP 360 apresentou resultados reprodutíveis de TMA. Não foram possíveis as medidas dilatométricas do PVP 10, devido à dificuldade em se obter filmes espessos deste polímero.

2.3.4 Espectroscopia (FTIR-ATR)

Obtiveram-se espectros de FTIR-ATR com reflectância interna múltipla para os homopolímeros, PVAI 99 e PVP 360, e para as blendas

constituídas por estes polímeros. Para realização das medidas foram utilizados um cristal de seleneto de zinco e uma cela com ângulo de incidência de 45° , a qual produz doze reflexões internas. Utilizou-se uma faixa de transmissão de 4.000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos sob fluxo constante de N_2 , com resolução 1 e 200 varreduras.

As amostras utilizadas para a obtenção destas medidas foram secas em alto vácuo sob aquecimento de 80°C , por cerca de 15 horas, assegurando dessa forma a total remoção de água do material.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Resultados de DSC

3.1.1 Análise das curvas de DSC

As curvas de DSC obtidas para as quatro séries de blendas encontram-se na figura 4. O PVAI puro apresenta temperatura de transição vítrea em +59 e +74°C quando seu grau de hidrólise é de 88 e 99%, respectivamente. Observa-se também um pico relativo à fusão da fração cristalina presente no polímero, ocorrendo a +179°C para o PVAI 88 e a +228°C para o PVAI 99. A área relativa ao pico de fusão é maior no caso do PVAI 99, estando associada à entalpia de fusão (ΔH) da região cristalina. Os maiores valores de T_m e ΔH encontrados no caso do PVAI 99, são atribuídos à maior perfeição dos cristais e ao maior grau de cristalinidade desta amostra. Os grupos acetato presentes no PVAI, dificultam o empacotamento das cadeias, reduzindo o grau de cristalinidade do polímero e o ponto de fusão. O PVAI 99 possuindo apenas 1% de grupos acetato, apresenta um grau de cristalinidade de 30%, enquanto o PVAI 88 apresenta grau de cristalinidade de 20%.

As curvas relativas ao PVP mostram valores de T_g de +124 e +185°C para o polímero de massa molar de 10.000 e 360.000 g/mol, respectivamente.

As curvas obtidas para as blendas apresentam uma única transição vítrea para todas as composições analisadas, a qual se desloca para temperaturas mais altas à medida que se aumenta a concentração do componente de maior T_g , o PVP. A existência de uma única transição vítrea, indica miscibilidade entre o PVAI e o PVP. As misturas mais ricas em PVAI

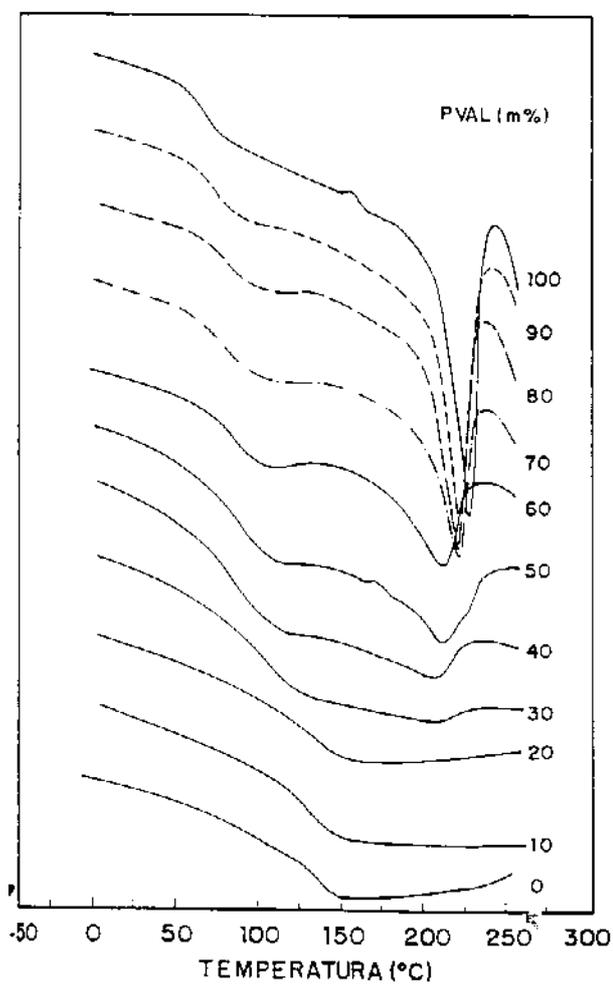
apresentam ainda um pico de fusão relativo à fase PVAI cristalina, cuja entalpia e temperatura de fusão diminuem com o aumento da concentração de PVP.

Comparando-se as curvas de DSC das blendas PVAI 99 com PVP 10 e PVP 360 (figuras. 4a e 4b) observa-se no primeiro par a existência de fase cristalina a baixos teores de PVAI (~30% em massa), enquanto que o segundo par apresenta cristalinidade a maiores teores de PVAI (> 50% em massa). O mesmo efeito é observado nos pares de blendas compostas por PVAI 88 (figura 4c e 4d). Neste caso porém, a cristalinidade esta presente apenas em blendas contendo altos teores de PVAI (~70% em massa), em ambos os pares.

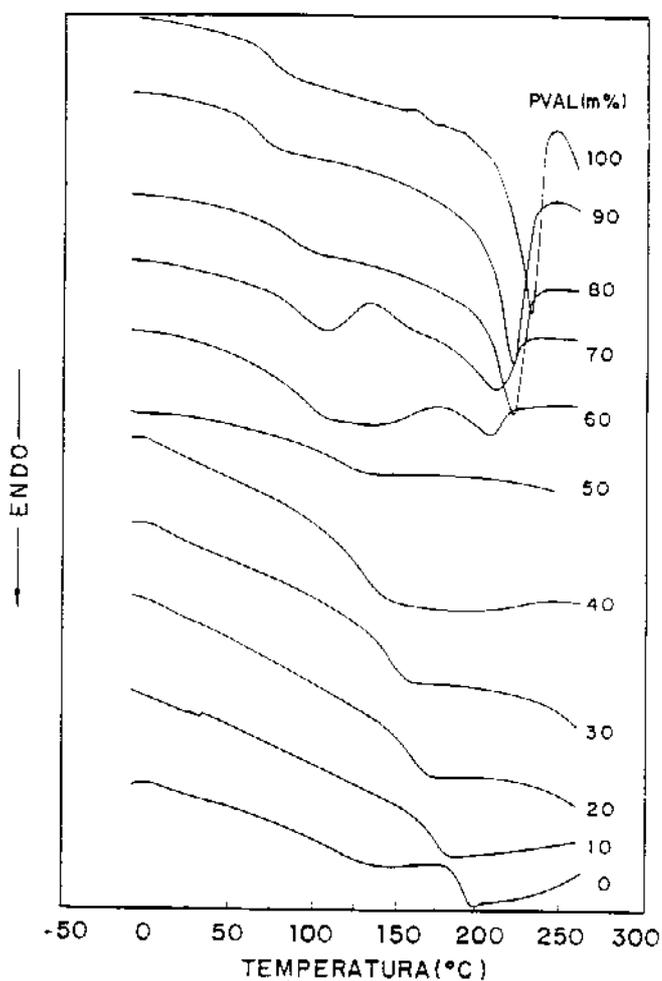
Quando se comparam os valores de ΔH de fusão da fase cristalina das blendas que contém PVP 10 com aquelas contendo PVP 360 (figura 5), nota-se que o PVP 360 causa diminuição mais acentuada nos valores de entalpia e desloca a T_m para valores menores, obtendo-se blendas com menor grau de cristalinidade que as respectivas blendas compostas por PVP 10. Este fato mostra que cadeias maiores causam maior interferência na cristalinidade das blendas, já que o aumento no tamanho da cadeia do PVP causa um aumento da viscosidade da blenda, alterando a cinética de cristalização do PVAI. Na figura 5 pode-se notar também a influência do grau de hidrólise do PVAI na cristalinidade das blendas. Para efeito de comparação, os dados de variação de entalpia (ΔH) e variação de calor específico (Δc_p) na região de transição vítrea, foram corrigidos de acordo com o teor de PVAI na blenda e com a fração amorfa presente em cada blenda, respectivamente, utilizando-se para tal o valor calculado do grau de cristalinidade de cada blenda. O grau de cristalinidade (χ_c) de um polímero é determinado através da relação:

$$\chi_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (14)$$

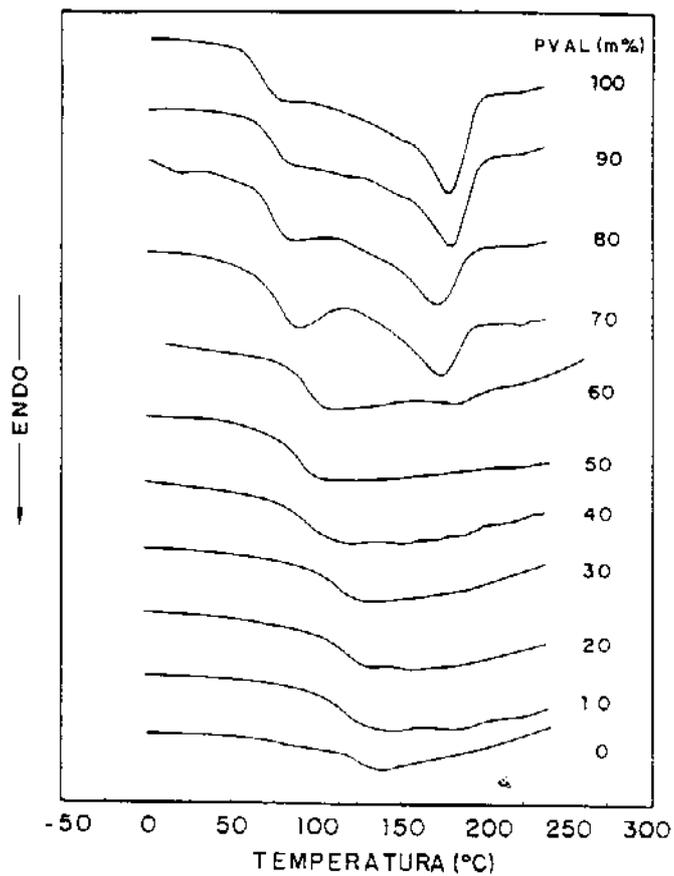
onde ΔH_m é a variação de entalpia observada experimentalmente para um determinado polímero e ΔH_m^0 é a variação de entalpia do polímero 100% cristalino, que para o PVAL é de 163J/g [54].



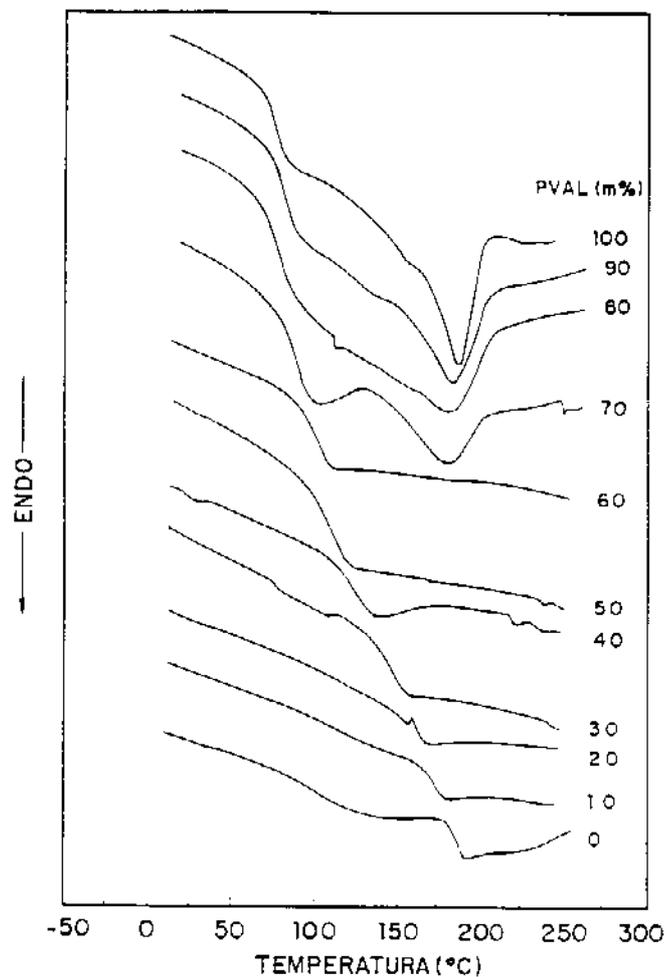
a)



b)



c)



d)

Figura 4. Curvas de DSC para as blendas: a) PVAL 99/PVP 10, b) PVAL 99/PVP 360, c) PVAL 88/PVP 10 e d) PVAL 88/PVP 360. (Taxa de aquecimento de 20°C/min.)

Sabendo-se o grau de cristalinidade e a composição global de cada blenda foi possível a determinação da fração em massa da fase amorfa e cristalina presente em cada caso.

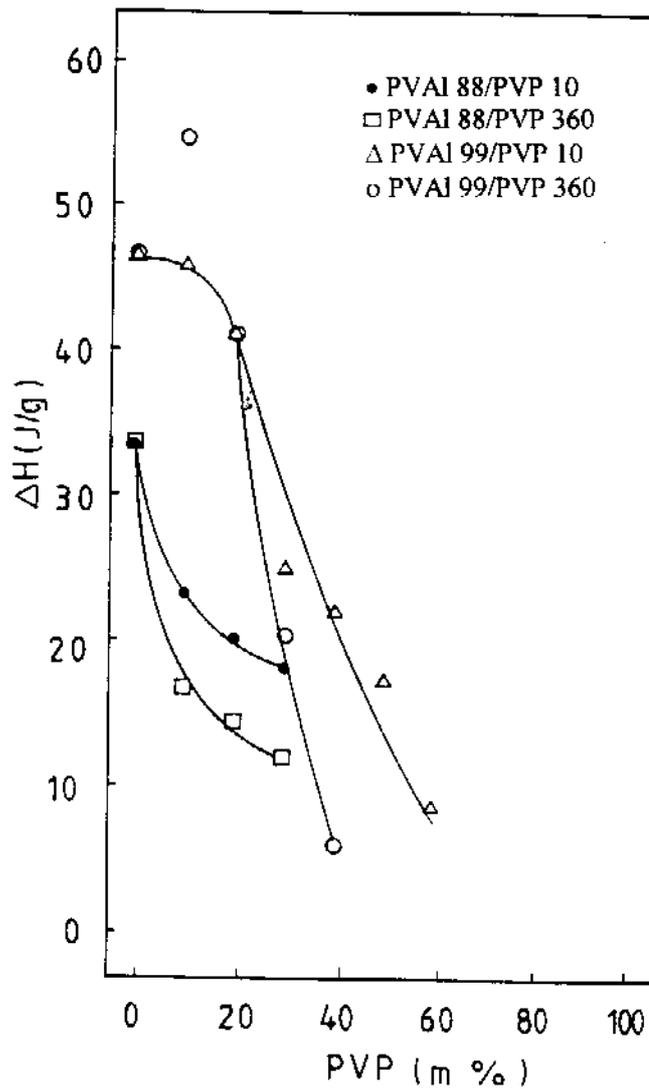


Figura 5. Variação da entalpia de fusão da fase cristalina, ΔH , em função da composição das blendas, da massa molar do PVP e do grau de hidrólise do PVAI.

Nas tabelas 1, 2, 3 e 4, são apresentados os valores de T_g e T_m , grau de cristalinidade, χ_c , e os valores corrigidos e não corrigidos da variação de calor específico, Δc_p , na região de transição vítrea e da entalpia de fusão, ΔH , para as diferentes blendas. Os valores não corrigidos foram calculados em relação à composição global e os corrigidos em relação à composição da fase amorfa, no caso dos valores de Δc_p , e do teor de PVAI na blenda, no caso do ΔH .

Tabela 1: Blendas de PVAI 99 e PVP 10. Os subscritos 1 e 2, referem-se aos dados não corrigidos e corrigidos, respectivamente.

PVP (m%)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_1 e ΔH_2^a		Δc_{p1} e Δc_{p2}^b		χ_c
0	74	228	47		0,50	0,70	29
10	83	222	46	51	0,55	0,76	28
20	87	221	41	51	0,52	0,69	25
30	86	222	25	36	0,54	0,64	15
40	91	214	22	37	0,50	0,58	14
50	95	211	17	34	0,40	0,44	10
60	94	205	9	22	0,48	0,51	6
70	103	-	-	-	0,39		-
80	122	-	-	-	0,30		-
90	125	-	-	-	0,29		-
100	124	-	-	-	0,17		-

^a ΔH_1 (J/g) e ΔH_2 (J/g de PVAI)

^b Δc_{p1} (J/g°C) e Δc_{p2} (J/g°C de material amorfo)

Tabela 2: Blendas de PVAI 99 e PVP 360. Os subscritos 1 e 2, referem-se aos dados não corrigidos e corrigidos, respectivamente.

PVP (m%)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH_1 e ΔH_2 ^a	Δc_{p1} e Δc_{p2} ^b	χ_c
0	74	228	47	0,50 e 0,70	29
10	85	217	55 e 61	0,49 e 0,74	34
20	87	218	41 e 51	0,32 e 0,43	25
30	92	209	20 e 29	0,38 e 0,43	12
40	93	204	6 e 10	0,59 e 0,61	4
50	117	-	-	0,34	-
60	132	-	-	0,20	-
70	145	-	-	0,25	-
80	157	-	-	0,24	-
90	171	-	-	0,21	-
100	185	-	-	0,25	-

^a ΔH_1 (J/g) e ΔH_2 (J/g de PVAI)

^b Δc_{p1} (J/g°C) e Δc_{p2} (J/g°C de material amorfo)

Tabela 3: Blendas de PVAI 88 e PVP 10. Os subscritos 1 e 2, referem-se aos dados não corrigidos e corrigidos, respectivamente.

PVP (m%)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH_1 e ΔH_2 ^a	Δc_{p1} e Δc_{p2} ^b	χ_c
0	59	179	34	0,46 0,58	21
10	75	180	24 27	0,53 0,62	15
20	73	171	20 25	0,57 0,65	12
30	72	171	18 25	0,54 0,61	11
40	92	-	-	0,51	-
50	89	-	-	0,46	-
60	94	-	-	0,39	-
70	113	-	-	0,31	-
80	114	-	-	0,30	-
90	115	-	-	0,36	-
100	124	-	-	0,17	-

^a ΔH_1 (J/g) e ΔH_2 (J/g de PVAI)

^b Δc_{p1} (J/g°C) e Δc_{p2} (J/g°C de material amorfo)

Tabela 4: Blendas de PVAI 88 e PVP 360. Os subscritos 1 e 2, referem-se aos dados não corrigidos e corrigidos, respectivamente.

PVP (m%)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH_1 e ΔH_2 ^a	Δc_{p1} e Δc_{p2} ^b	χ_c
0	59	179	34	0,46 0,58	21
10	78	187	17 19	0,45 0,50	10
20	85	178	15 19	0,60 0,66	9
30	90	180	12 17	0,60 0,65	7
40	96	-	-	0,49	-
50	105	-	-	0,42	-
60	120	-	-	0,35	-
70	143	-	-	0,29	-
80	156	-	-	0,19	-
90	171	-	-	0,20	-
100	185	-	-	0,25	-

^a ΔH_1 (J/g) e ΔH_2 (J/g de PVAI)

^b Δc_{p1} (J/g°C) e Δc_{p2} (J/g°C de material amorfo)

Pelos dados apresentados nas tabelas anteriores, nota-se que o Δc_p encontrado para o PVAI 88 é menor que aquele encontrado para o PVAI 99. Isto implica em menor variação de volume livre do PVAI 88 na região de transição vítrea. A presença de grupos acetato volumosos no PVAI 88 dificulta o empacotamento das cadeias no estado vítreo, acarretando um maior volume livre no estado vítreo, comparativamente ao PVAI 99, o qual contém apenas

1% de grupos acetato. Estes resultados concordam com os valores obtidos através de medidas dilatométricas (TMA), para a variação de coeficiente de expansão térmica, $\Delta\alpha$, de $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para o PVAI 88 e $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ para o PVAI 99. O valor de Δc_p encontrado para o PVP 10 também é menor que aquele encontrado para o PVP 360, devendo ocorrer o mesmo efeito descrito para o caso do PVAI. O PVP 10 contém grupos terminais volumosos, que dificultam o empacotamento das cadeias no estado vítreo, causando o aumento do volume livre neste estado, e conseqüentemente diminuindo a variação de volume deste polímero na transição vítrea. No caso do PVP 360, como as cadeias são extensas, o efeito dos grupos terminais é minimizado. Neste caso, não foi possível a determinação experimental do valor de $\Delta\alpha$ para o PVP 10, devido a dificuldade na obtenção de filmes deste material. O valor de $\Delta\alpha$ obtido para o PVP 360 foi de $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, que esta dentro da faixa encontrada na literatura [20] para polímeros amorfos, $1,5 \cdot 10^{-4} < \alpha < 6,0 \cdot 10^{-4} (\text{K}^{-1})$, da mesma forma que os valores encontrados para o PVAI correspondem àqueles esperados para o caso de polímeros vinílicos, $4,0 \cdot 10^{-4} < \alpha < 9,5 \cdot 10^{-4} (\text{K}^{-1})$ [20].

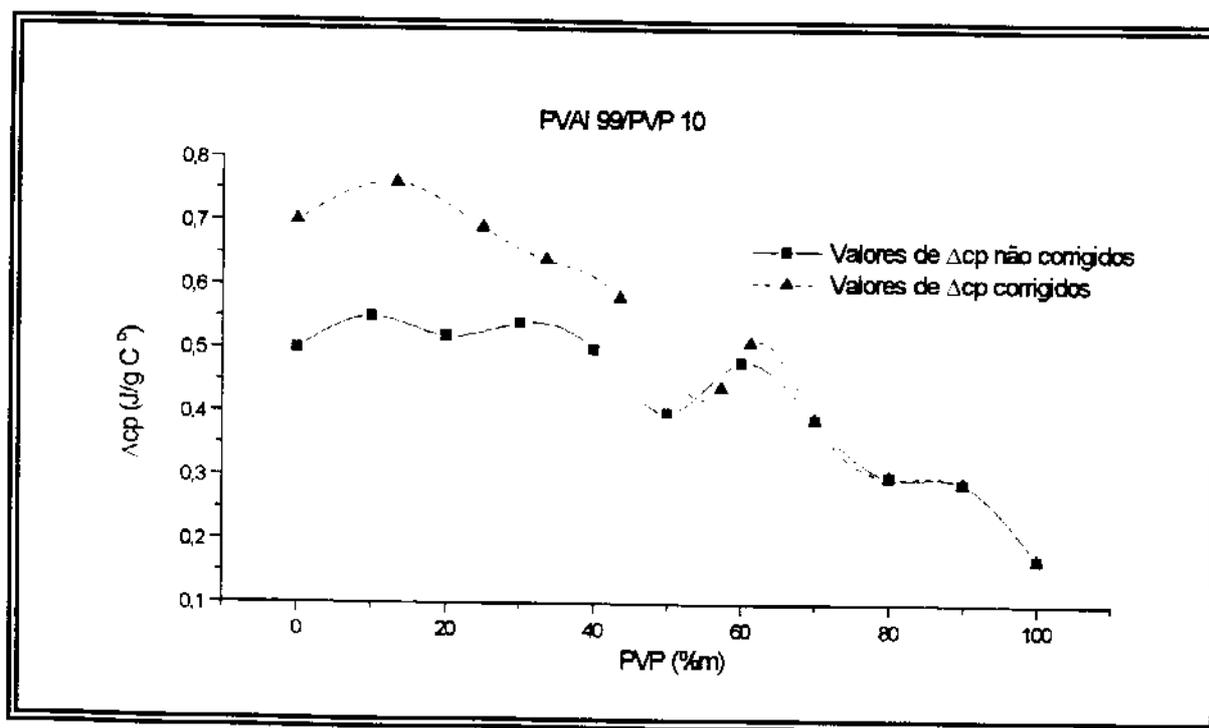
Na figura 6 encontram-se os gráficos de Δc_p corrigido e não corrigido em função da composição para os diferentes pares de blendas.

O Δc_p reflete a variação do número de graus de liberdade na transição vítrea, resultante da variação de volume livre nesta região. Em misturas atérmicas, a aditividade de volume é esperada e o Δc_p reflete apenas as mudanças nos arranjos conformacionais, ou seja, na entropia do sistema. Caso não houvesse interações fortes entre o PVAI e o PVP esperaria-se um comportamento linear de Δc_p em função da composição, ou seja, a aditividade de volume. Porém, através do perfil das curvas mostradas na figura 6 para os

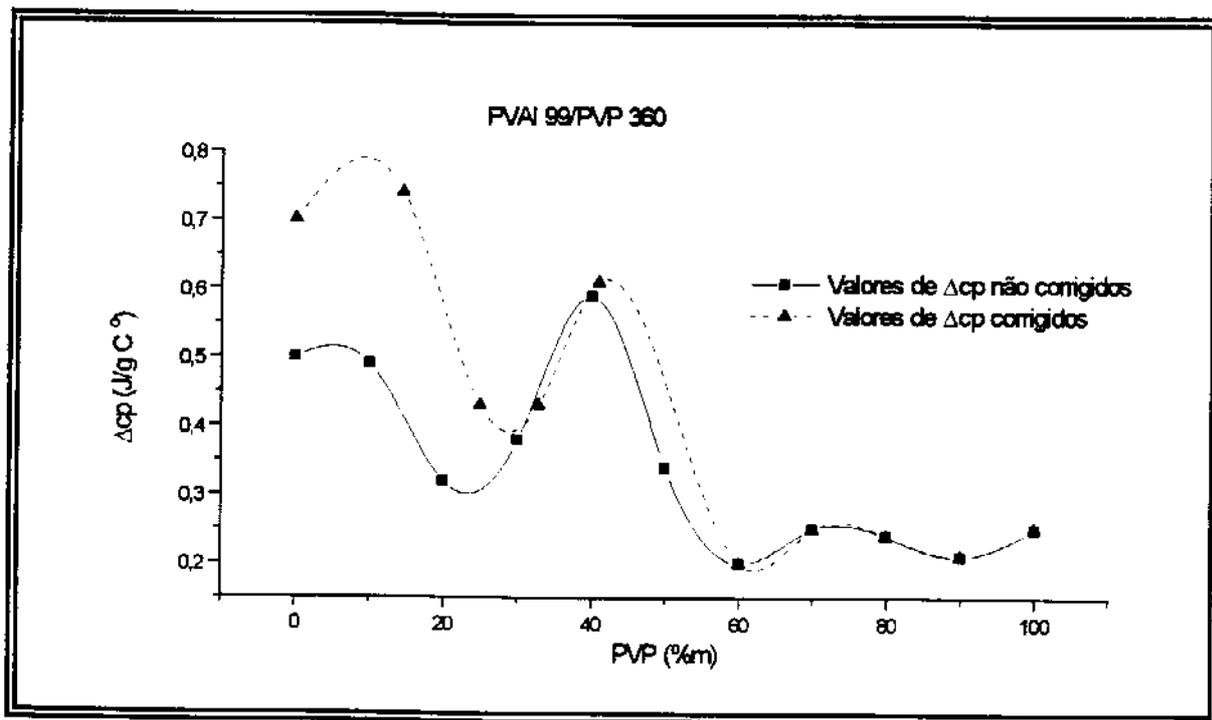
quatro conjuntos de blendas, é clara a não aditividade de volume nestes casos, indicado a existência de fortes interações. No caso das blendas que contêm PVP 360 a dependência do Δ_{cp} com a composição é ainda mais complexa, exibindo valores máximos em 10 e 40% em massa de PVP nas blendas constituídas por PVAI 99 e 20% em massa de PVP naquelas que contêm PVAI 88. As blendas compostas por PVAI 88 e PVP 10 apresentam um único valor máximo de Δ_{cp} em função da composição que ocorre a 20% em massa de PVP, enquanto que blendas de PVAI 99/PVP 10 apresentam máximos em 10, 30 e 60% em massa de PVP.

Como já mencionado para os componentes puros, a maior variação no valor do Δ_{cp} associa-se a maior variação no volume livre do polímero. Assim, as blendas que apresentam maiores valores de Δ_{cp} comparativamente aos homopolímeros, apresentam maior variação no número de graus de liberdade na transição vítrea que podem ser associados à formação de pontes de hidrogênio entre o PVP e o PVAI, que diminuem o número de arranjos conformacionais possíveis no estado vítreo. Deve-se considerar ainda o número de interações permitidas por volume de amostra, ou seja, a densidade de interações que ocorre entre as cadeias de PVAI e PVP, a qual é função da massa molar dos componentes e do grau de hidrólise do PVAI e da composição das blendas. Essa densidade de interação característica de cada composição deve ser responsável pelo comportamento observado no Δ_{cp} . Uma vez que a densidade de interação depende das possíveis conformações que as cadeias possam assumir, ela é influenciada pela presença de uma fase cristalina. Os maiores valores de Δ_{cp} são encontrados em composições onde ainda há cristalinidade (altos teores de PVAI). A fase cristalina restringe a mobilidade

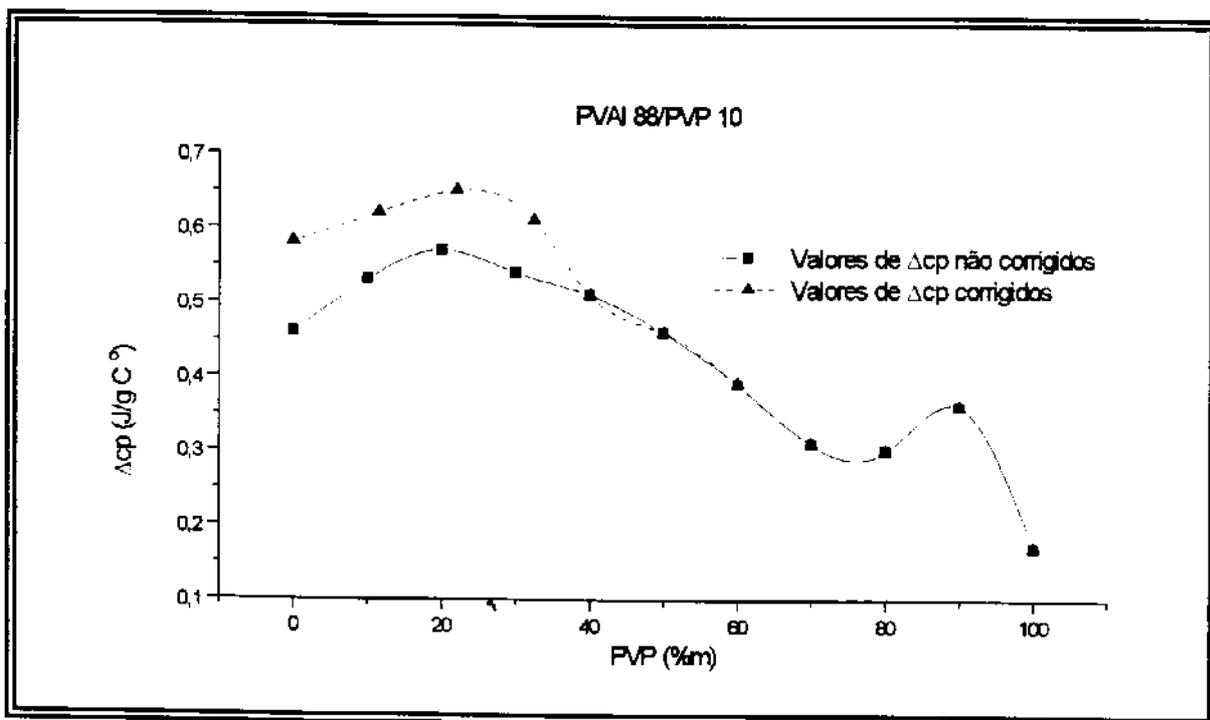
das cadeias, diminuindo o número de conformações possíveis, afetando a probabilidade de formação de ligações por pontes de hidrogênio no estado vítreo. Acima da T_g , as interações por pontes de hidrogênio são fracas, já que a força dessas interações diminui com o aumento da temperatura, não devendo portanto interferir na mobilidade das cadeias. Há, portanto maior variação no número de graus de liberdade na região da transição vítrea para amostras semicristalinas, comparativamente à amostras amorfas.



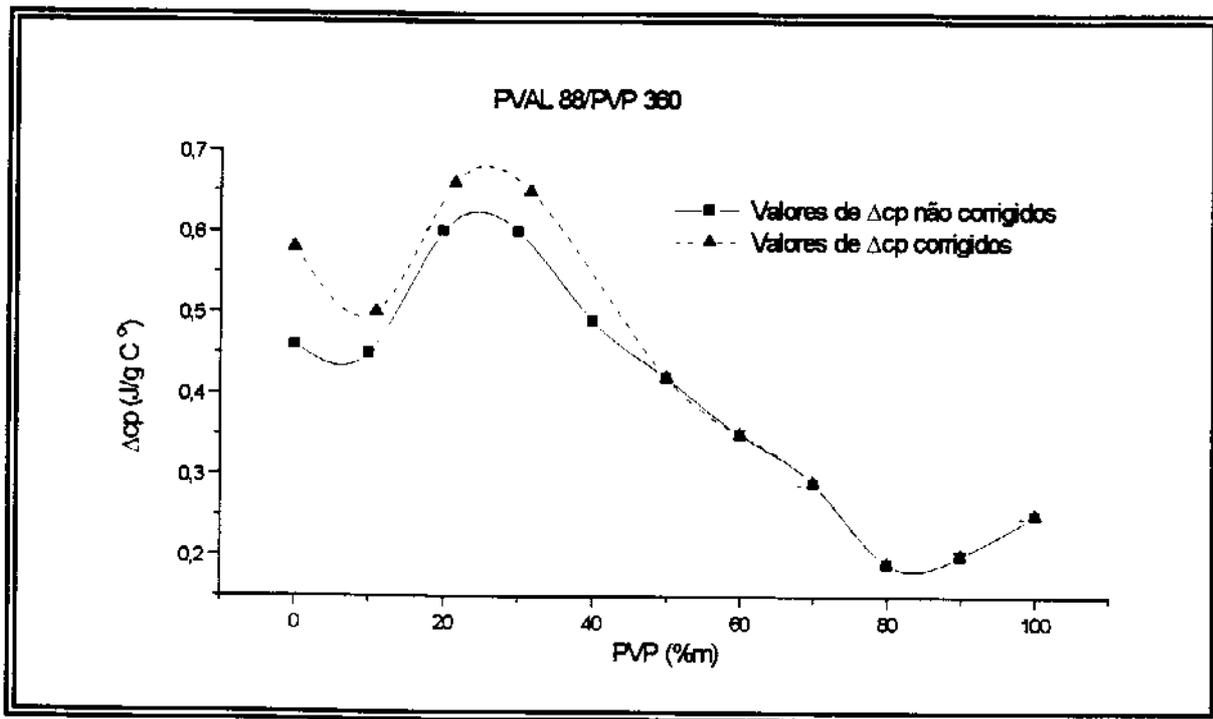
a)



b)



c)



d)

Figura 6. Valores de Δc_p em função da composição das blendas: a) PVAI 99/PVP 10, b) PVAI 99/PVP 360, c) PVAI 88/PVP 10 e d) PVAI 88/PVP 360.

3.1.2 Dependência da largura da transição vítrea com a composição das blendas

A largura da transição vítrea (ΔL) é definida como a “distância”, expressa em $^\circ\text{C}$, entre o início do processo de transição vítrea e o final, como esquematizado na figura 7.

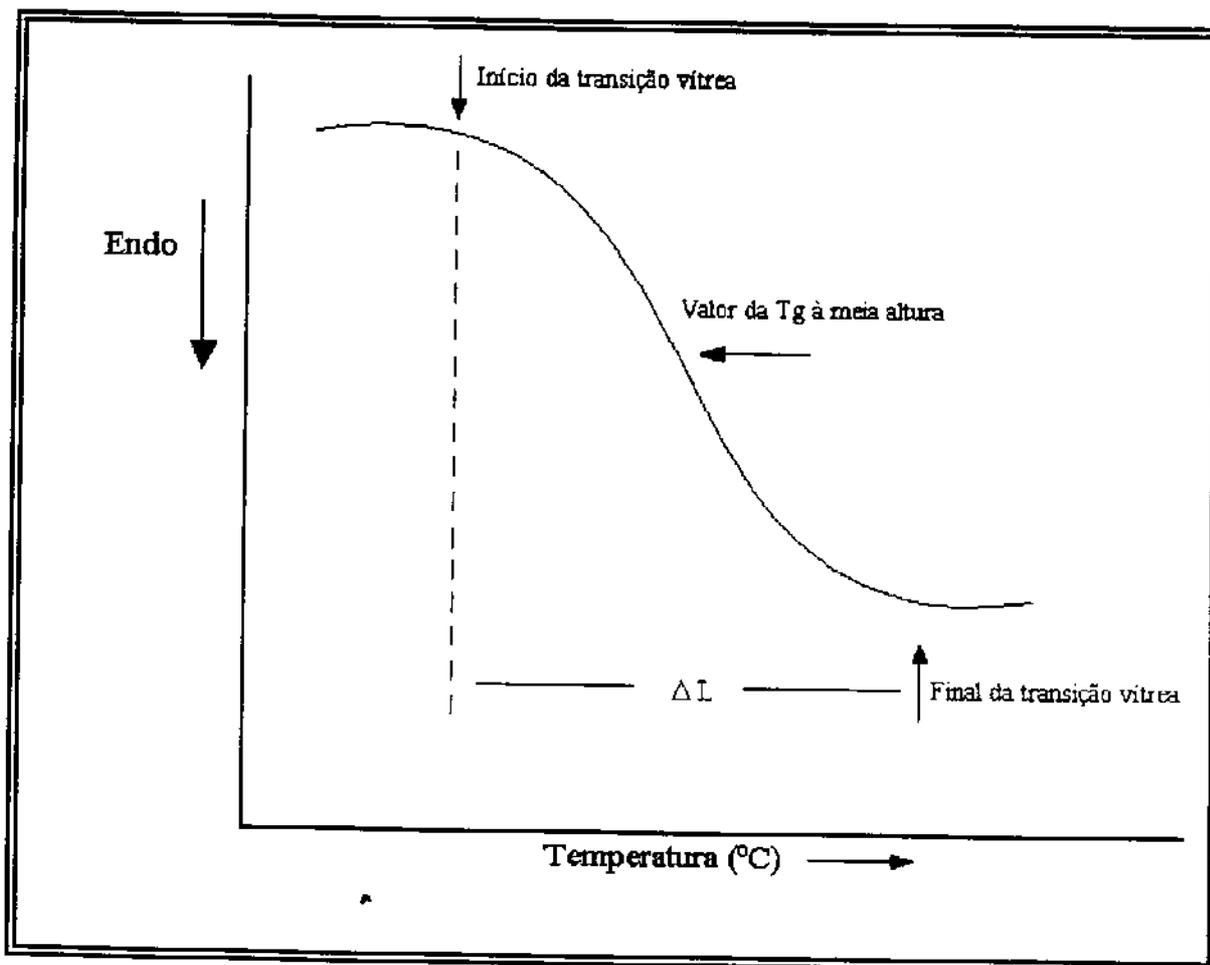
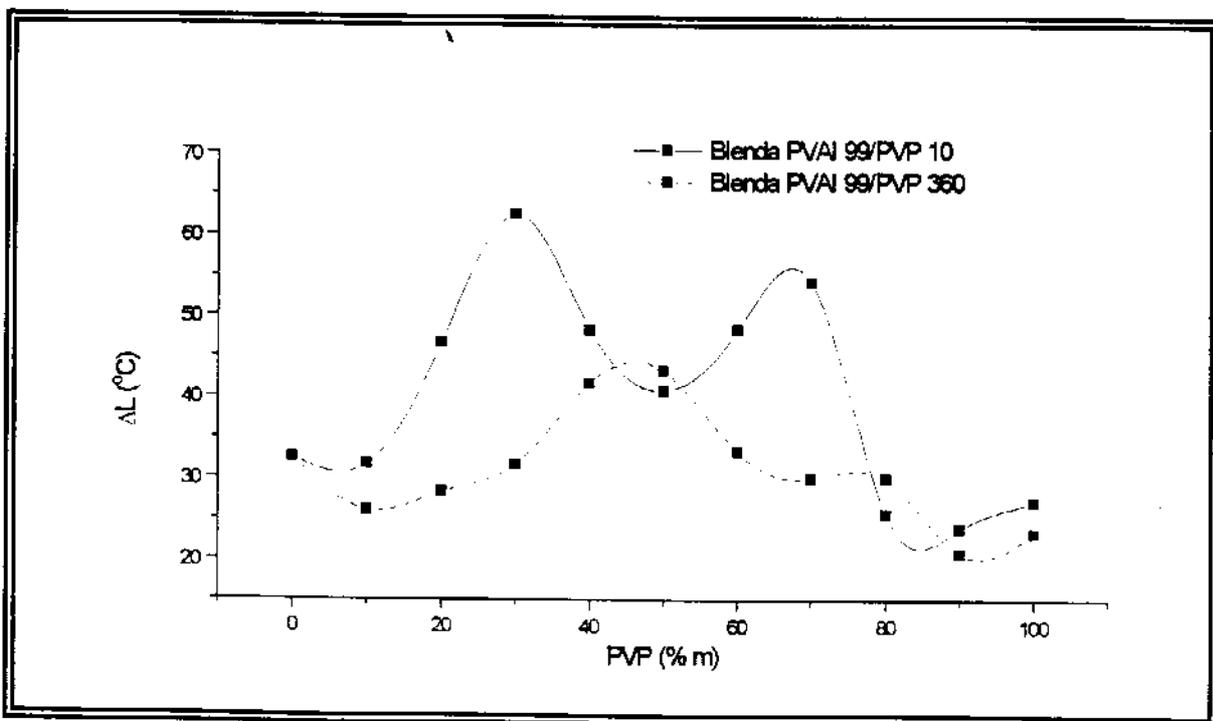


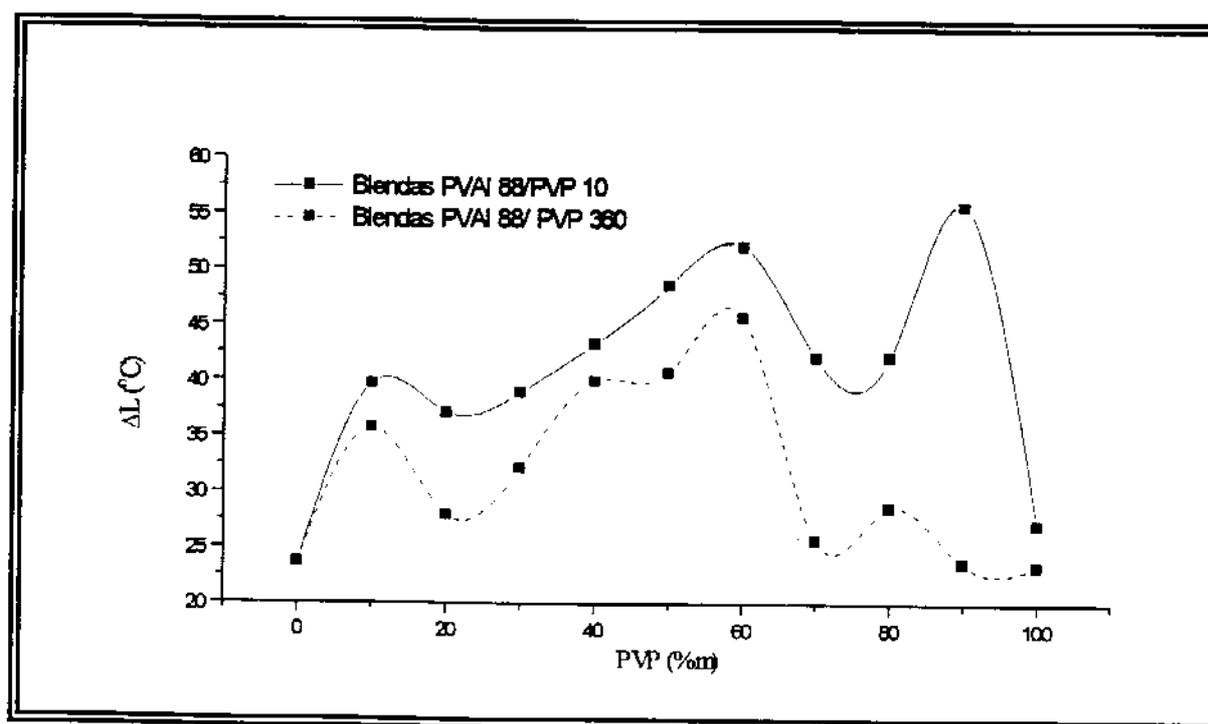
Figura 7. Largura da transição vítrea (ΔL).

A largura da transição vítrea reflete o número de relaxações que ocorrem neste processo. Se uma mistura é constituída de microambientes, com composições variadas, causados por exemplo por impedimento estérico ou interações do tipo dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio entre outras, então esta mistura deve sofrer processos de relaxação em diferentes tempos e assim causar o alargamento da transição vítrea detectado pelo DSC. A largura da transição vítrea, no caso das blendas de PVAI/PVP, mostra uma forte

dependência com a composição das blendas. Na figura 8 encontram-se as curvas de ΔL em função da composição, obtidas para os diferentes pares.



a)



b)

Figura 8: Influência da composição na largura da transição vítrea (ΔL): a) PVAI 99/PVP 10 e PVAI 99/PVP 360 e b) PVAI 88/PVP 10 e PVAI 88/PVP 360.

Nos pares que contêm PVP 10 observa-se um aumento nos valores de ΔL com o aumento da porcentagem de PVP, passando por máximos a 30 e 70% em massa de PVP no caso das blendas PVAI 99/PVP 10, e a 10, 60 e 90% em massa de PVP no par PVAI 88/PVP 10. Enquanto que os pares PVAI 99/PVP 360 e PVAI 88/PVP 360 apresentam largura máxima de transição vítrea a 50 e 60% em massa de PVP, respectivamente. O alargamento da transição vítrea das blendas com relação às transições dos componentes puros,

PVAI e PVP, é atribuído à existência de microheterogeneidades no sistema, implicando em um número infinito de ambientes de diferentes composições ou com diferentes densidades de interação para cada blenda. As interações por pontes de hidrogênio podem ocorrer entre os grupos hidroxila-hidroxila e hidroxila-carbonila inter e intracadeia. Ping e cols. [23], sugeriram que as interações nas blendas PVAI/PVP ocorrem segundo o esquema apresentado na figura 9.

Os pares que contêm PVP 10, apresentam valores maiores de ΔL que os respectivos pares contendo PVP 360, como pode ser observado na figura 8. Isto pode indicar que a densidade de interações nos pares que contêm PVP 10 seja maior que naqueles contendo PVP 360. Este fato deve estar associado à maior mobilidade das cadeias de PVP 10, devido à menor massa molar e ao maior volume livre destas, que permite melhor acomodação das cadeias de PVP 10 entre as cadeias de PVAI, possibilitando que um maior número de interações ocorra entre essas cadeias.

Esse mesmo efeito de mobilidade deve ser considerado no PVAI contendo diferentes graus de hidrólise. O PVAI 88, contém 12% em massa de grupos acetato, os quais são mais volumosos que os grupos hidroxila, devendo conferir ao polímero um maior volume livre comparativamente ao PVAI 99. O PVAI 88 deve apresentar ainda interações intramoleculares entre os grupos acetato e hidroxila do PVAI.

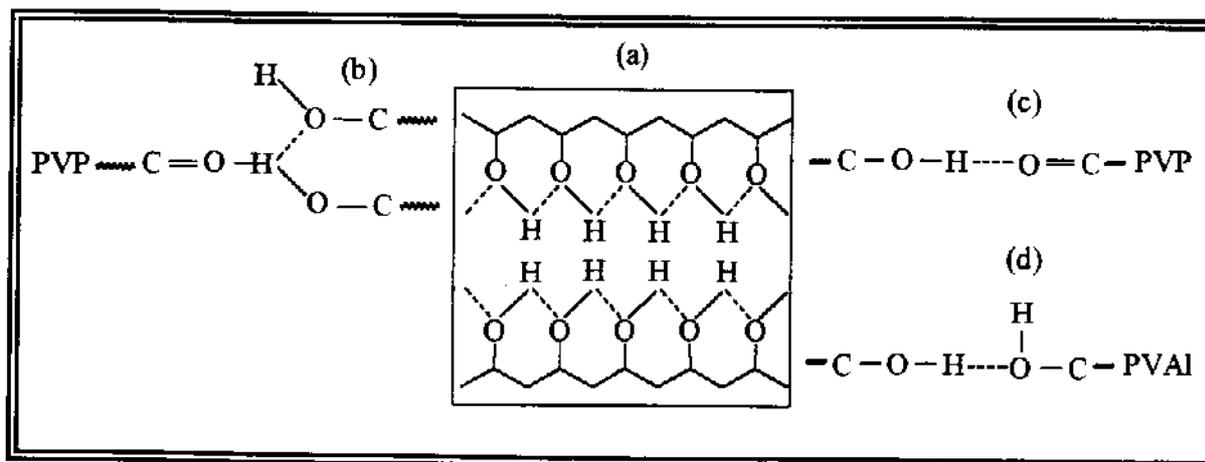


Figura 9. Esquema de algumas formas de interações do tipo pontes de hidrogênio presentes nas blendas PVAI/PVP: a) múltiplas interações do tipo ponte de hidrogênio, intra e intercadeia nas regiões organizadas e/ou cristalinas do PVAI; b) interação entre a carbonila do PVP e as hidroxilas do PVAI que se encontram na interface cristalina-amorfa; c) interação entre um grupo carbonila do PVP e um grupo hidroxila da região amorfa do PVAI; d) interação entre os grupos hidroxila do PVAI da região amorfa [23].

3.1.3 Dependência da Tg com a composição

O comportamento da Tg em função da composição foi analisado com base na teoria de volume livre descrita por Fox [50] e Gordon-Taylor [51].

Como foi mencionado no item 1.7, a teoria de Fox [50] assume, no caso de copolímeros, que ocorra mistura randômica dos segmentos, e que as interações entre os componentes sejam do tipo Van der Waals. Esta teoria vem sendo aplicada para o caso de blendas poliméricas e foi utilizada por Nishio e cols. [20] para descrever o sistema PVAI/PVP, que observaram concordância

entre os valores teóricos e experimentais na faixa de 60 a 90% em massa de PVP. No presente trabalho, porém, os dados calculados pela teoria de Fox [50] não se ajustaram aos dados experimentais em nenhuma faixa de concentração, assim como para nenhum dos diferentes pares de blendas. Acredita-se que esta falta de concordância entre os dados de Tg, experimentais e calculados, seja decorrente das interações por pontes de hidrogênio que estão presentes neste sistema.

A teoria de Gordon-Taylor [51] também assume a existência de interações fracas entre os componentes do sistema, porém, neste caso são considerados os coeficientes de expansão térmica dos homopolímeros na determinação do comportamento da Tg com relação à composição.

O valor da constante k , relacionado ao coeficiente de expansão térmica dos homopolímeros, foi calculado através da equação (12) para os diferentes pares de blendas. Calculou-se também o valor da constante corrigida, k' , através dessa mesma equação. A constante k' foi corrigida em relação à composição da fração amorfa da amostra da mesma forma que no item 3.1.1. Na tabela 5, encontram-se os valores de k e de k' para os diferentes pares de blendas.

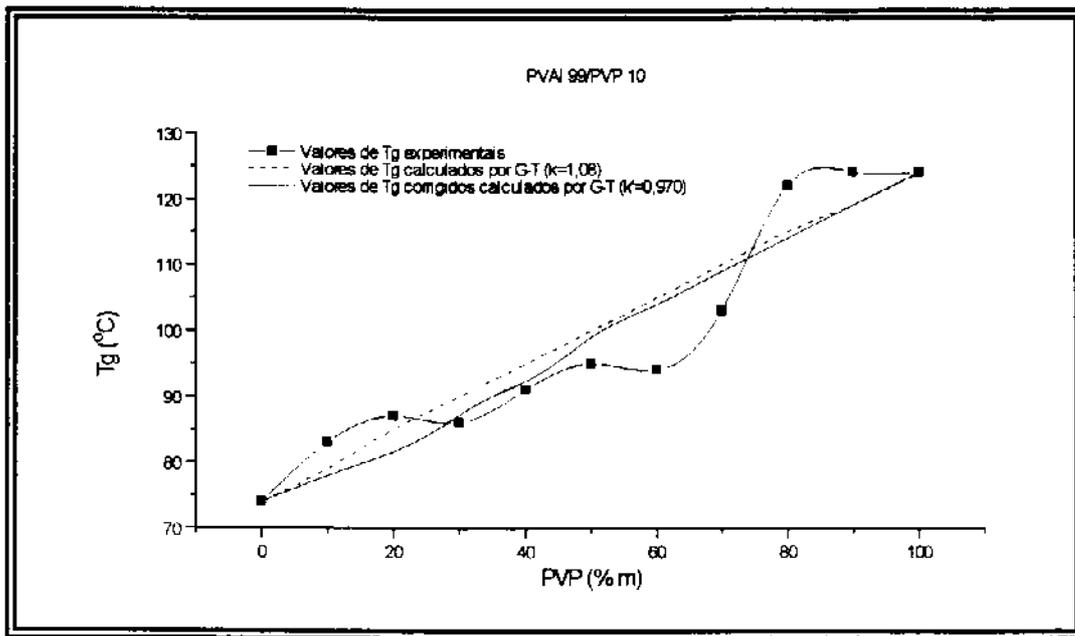
Na figura 11, é mostrada a dependência da Tg em função da composição, para as diferentes blendas. Os pontos representam os valores de Tg obtidos experimentalmente; a linha sólida se refere aos dados de Tg obtidos pela equação de Gordon-Taylor utilizando os valores não corrigidos, w_1 , w_2 e k , e a linha tracejada se relaciona aos valores de Tg corrigidos obtidos através dos valores de w_1' , w_2' e k' . Os valores w_1' e w_2' referem-se apenas à composição da fase amorfa.

Tabela 5. Valores de k e k' para as diferentes blendas PVAL/PVP.

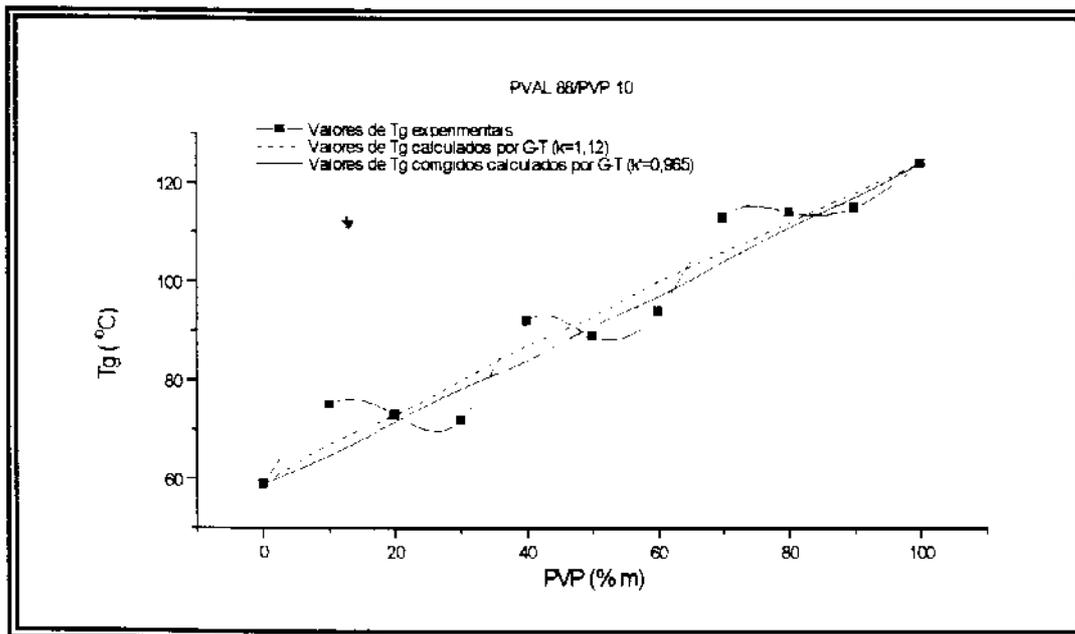
Blendas	k	k'
PVAI 88/PVP 10	1,12	0,965
PVAI 88/PVP 360	0,823	0,800
PVAI 99/PVP10	1,08	0,970
PVAI 99/PVP 360	0,630	0,567

A curva obtida através da equação corrigida de Gordon-Taylor é aproximadamente igual à curva não corrigida, apresentando um pequeno deslocamento, que pode ser observado nos quatro pares de blendas. Apesar disso as duas curvas, ajustam-se aos pontos experimentais da mesma forma.

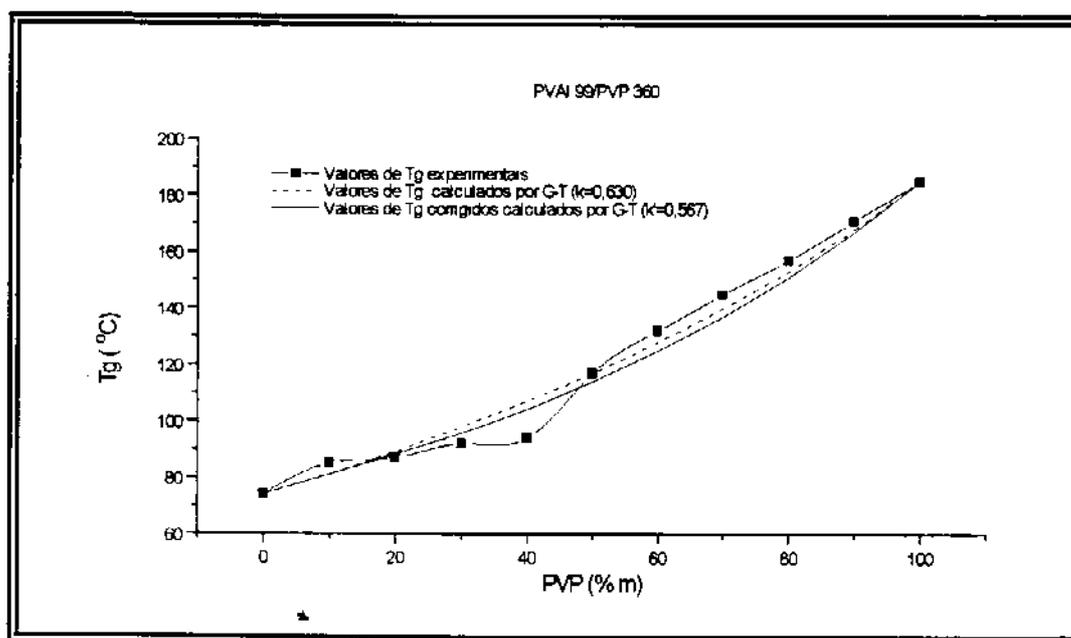
Nos pares contendo PVP 10, observa-se que as curvas calculadas pela equação de Gordon-Taylor, são lineares. No caso das blendas PVAI 88/PVP 10, os pontos experimentais encontram-se dispersos ao longo das curvas calculadas por Gordon-Taylor, apresentando desvios negativos e positivos, alternadamente, ao longo do eixo de composição. Já os dados experimentais das blendas PVAI 99/PVP 10, apresentam um desvio negativo dos dados calculados por Gordon-Taylor na faixa de composição de 30 a 70% em massa de PVP. Inicialmente, acreditou-se que este desvio entre os valores experimentais e calculados estivesse associado ao erro experimental na determinação da Tg. Porém, ensaios de DSC realizados com 5 amostras de PS, de um mesmo lote, mostraram que o erro experimental na determinação da Tg é de +/- 2°C, não justificando o desvio encontrado.



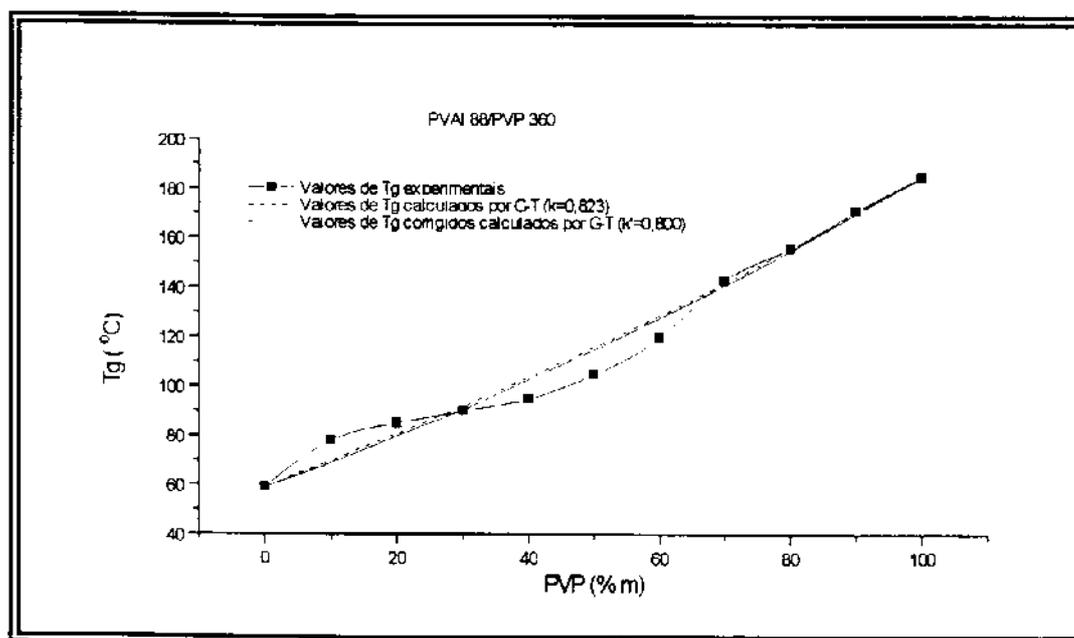
a)



b)



c)



d)

Figura 10. Dependência da Tg com a composição: a) PVAI 99/PVP 10, b) PVAI 88/PVP 10, c) PVAI 99/PVP 10 e d) PVAI 88/PVP 360.

Outra possibilidade para explicar os desvios entre os dados experimentais e teóricos poderia estar associada à forma de se determinar a T_g . Como critério para a determinação da T_g adotou-se a meia altura, a qual pode estar sujeita à escolha do “início” e do “final” da transição vítrea, ou seja, esta relacionada à largura da transição vítrea. Como discutido no item 3.1.2, a largura da transição vítrea varia com a composição, assim amostras que apresentassem um processo de transição vítrea muito largo implicariam em um erro na determinação dos valores de T_g através do método de meia altura. Na figura 11, encontra-se o gráfico de T_g em função da composição onde são mostradas as curvas experimental e calculadas por Gordon-Taylor, bem como os valores médios da largura de transição vítrea, indicados por barras, para o par PVAI 99/PVP 10.

Observa-se através da figura 11, que o perfil da curva experimental de T_g em função da composição, que foi obtida através de valores de T_g de meia altura, é o mesmo tanto para os pontos no início do processo de transição vítrea (parte inferior da barra na figura 11) como para aqueles no final da transição vítrea (parte superior da barra na figura 11), confirmando dessa forma, o comportamento da T_g em função da composição. O mesmo foi observado para os demais pares de blendas. Portanto, a forma e ou a largura da transição vítrea não são responsáveis pelo desvio dos dados experimentais em relação à previsão da equação de Gordon-Taylor, assim os desvios observados são reais.

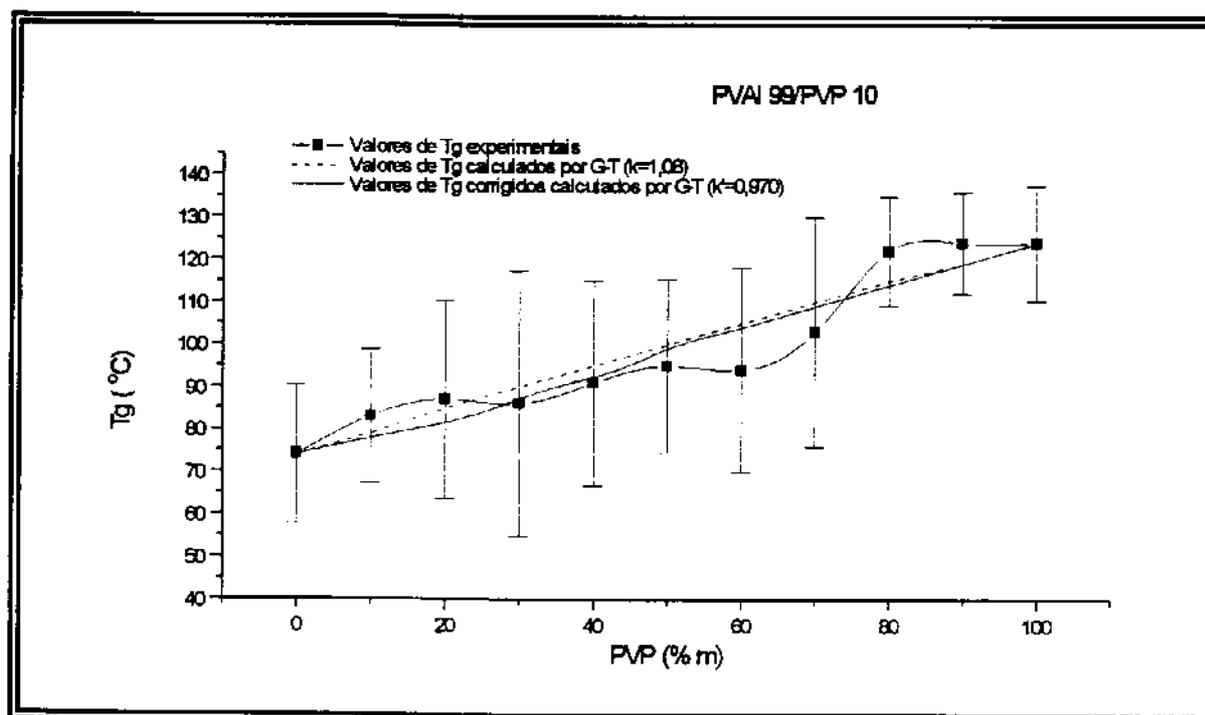


Figura 11. T_g em função da composição de blends de PVAI 99/PVP 10. Os dados experimentais são representados pelos quadrados e as barras indicam a largura da transição vítrea. As curvas de Gordon-Taylor são representadas pela linha sólida, curva não corrigida, e pela linha tracejada, curva corrigida.

Nos pares contendo PVP 360, as curvas calculadas por Gordon-Taylor mostram um desvio negativo da linearidade. A diferença de comportamento das curvas teóricas calculadas para as blends contendo PVP 10 e PVP 360 deve estar associada a diferenças de massa molar. Os valores experimentais encontrados no par PVAI 99/PVP 360, apresentam um desvio negativo com relação as curvas de Gordon-Taylor na faixa de composição de 20 a 40% em massa de PVP. Acima de 50% em massa de PVP observa-se um desvio positivo dos valores experimentais com relação aos calculados. Enquanto que

no par PVAI 88/PVP 360, observa-se um desvio negativo dos valores de Tg experimentais em relação aos calculados por Gordon-Taylor, na faixa de 30 a 60% em massa de PVP, sendo que acima dessa composição os valores calculados coincidem com os experimentais. Neste caso a falta de ajuste dos valores calculados por Gordon-Taylor a baixos teores de PVP pode estar associada a não aditividade dos coeficientes de expansão térmica dos homopolímeros nas blendas.

De um modo geral, a teoria de Gordon-Taylor não se apresentou adequada na descrição do comportamento da Tg em função da composição nos sistemas estudados, devido provavelmente as interações presentes nestas blendas.

3.1.4 Depressão do ponto de fusão

As temperaturas de fusão de equilíbrio obtidas por DSC, foram usadas para calcular os parâmetros de Flory-Huggins [21], χ_{12} , e B, para os diferentes pares de blendas.

De acordo com a equação (6), um gráfico de $1/(T_m^0 - T_m)$ em função de ϕ_a^2 deverá resultar em uma reta, e χ_{12} pode ser determinado através de sua inclinação. Em muitos casos, χ_{12} é dependente da composição, e então o gráfico acima não apresenta forma linear.

A aparente depressão do ponto de fusão na blenda pode ser devido tanto a fatores termodinâmicos como a fatores cinéticos. Os fatores cinéticos são relacionados a variações morfológicas do cristal, tal como a perfeição e o tamanho dos cristais formados, os quais por sua vez dependem da composição

da blenda. Assim, é necessário o uso da temperatura de fusão de equilíbrio para que sejam considerados apenas fatores termodinâmicos. O método utilizado para a obtenção da temperatura de fusão de equilíbrio é aquele descrito por Hoffman-Weeks [22] conforme descrito no item 1.5. A expressão utilizada por Hoffman-Weeks [22] para encontrar a T_m de equilíbrio é:

$$T_m' = T_m (1 - 1/\gamma) + T_c/\gamma \quad (15)$$

onde T_m' é a temperatura de fusão observada para a amostra cristalizada isotermicamente a uma determinada temperatura de cristalização, T_c ; γ é a razão entre a espessura lamelar e a espessura do núcleo inicial, na temperatura de cristalização.

De acordo com a equação (15), um gráfico de T_m' experimental em função de T_c , deve originar uma reta, cuja interseção com a reta descrita pela equação $T_m' = T_c$, fornece o valor da temperatura de fusão de equilíbrio.

Inicialmente, foram realizados experimentos onde uma única amostra de PVA1 99 foi submetida a vários ciclos de aquecimento ($T_m = 250^\circ\text{C}$) e subsequentes resfriamentos para a temperatura de cristalização (T_c variando de 185 a 200°C). Observou-se uma diminuição dos valores de T_m' e dos valores de ΔH associados a esta transição ao longo do experimento. Pela teoria de Hoffman-Weeks [22], existe um intervalo de temperatura no qual é possível se observar o aumento de T_m' com o aumento de T_c . Abaixo desse intervalo o próprio processo de cristalização (processo exotérmico) libera calor durante a rápida cristalização, de forma que não é possível cristalizar o polímero nessa região. Por outro lado, quando a T_c esta acima do intervalo mencionado, a

velocidade de cristalização torna-se tão lenta, que o processo de cristalização é impraticável em escala de tempo experimental. Com o intuito de se eliminarem estes efeitos, novos intervalos de temperatura de cristalização foram testados, utilizando-se faixas de temperatura de cristalização de 174 a 186°C e 156 a 166 °C. O mesmo efeito de diminuição dos valores de T_m' e ΔH com o aumento de T_c , foi observado. Na tabela 6, encontram-se as condições nas quais os experimentos foram realizados.

Tabela 6. Temperatura de fusão, T_m' , e entalpia de fusão, ΔH , observados para amostras submetidas à ciclos de cristalização, C, a diferentes temperaturas. Para a realização dos experimentos uma única amostra de PVA1 99 foi utilizada.

a) Dados relativos a T_c variando de 185 a 200°C.

C	T_c (°C)	T_m' (°C)	ΔH (J/g)
1	185	225	76,75
2	187	225	70,74
3	191	223	59,12
4	194	220	50,05
5	197	212	28,87
6	200	204	23,76

b) Dados relativos a T_c variando de 174 a 186°C.

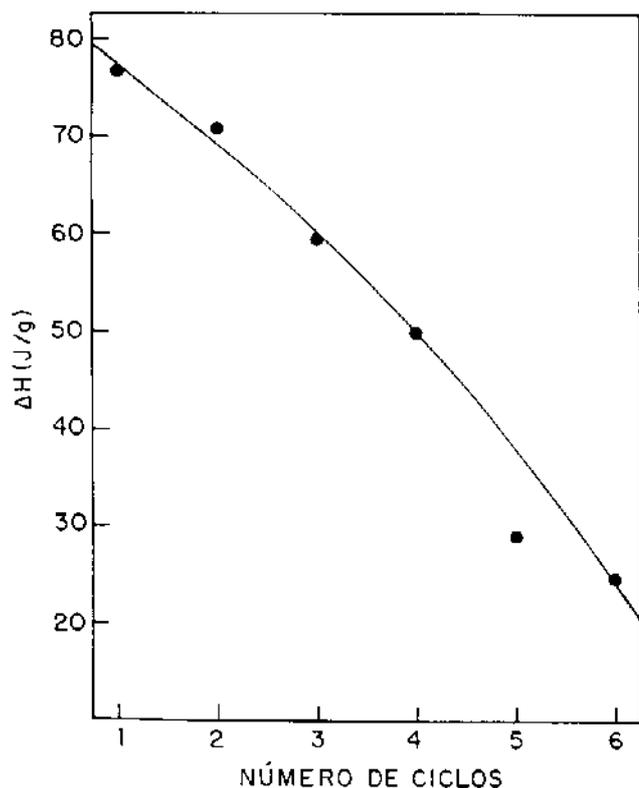
C	T_c (°C)	T_m' (°C)	ΔH (J/g)
1	174	226	67,91
2	178	224	52,31
3	180	222	49,78
4	182	218	22,47
5	184	214	22,56
6	186	211	14,42

c) Dados relativos a T_c variando de 156 a 166°C.

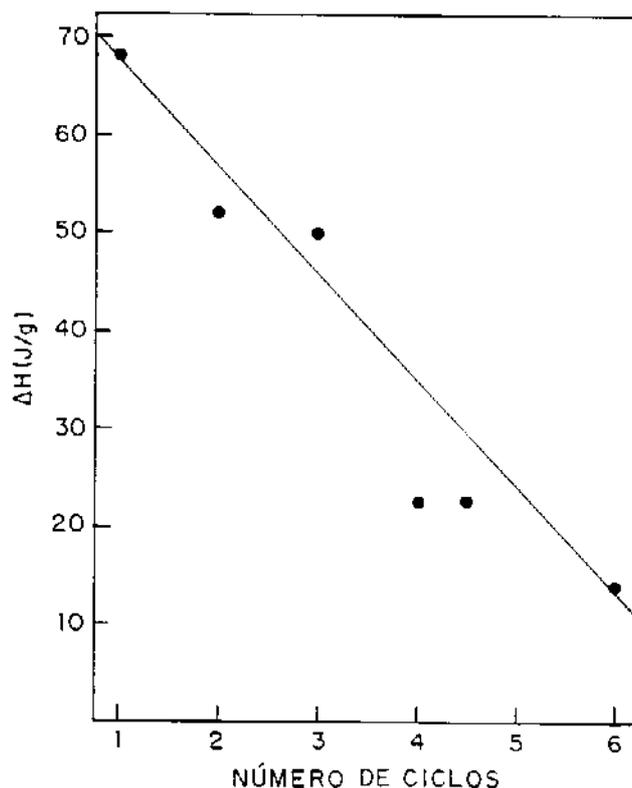
C	T_c (°C)	T_m' (°C)	ΔH (J/g)
1	156	227	57,98
2	158	223	43,16
3	160	218	32,71
4	162	212	23,59
5	164	205	15,29
6	166	202	7,69

Na figura 14 são mostradas as curvas de ΔH de fusão em função do número de ciclos.

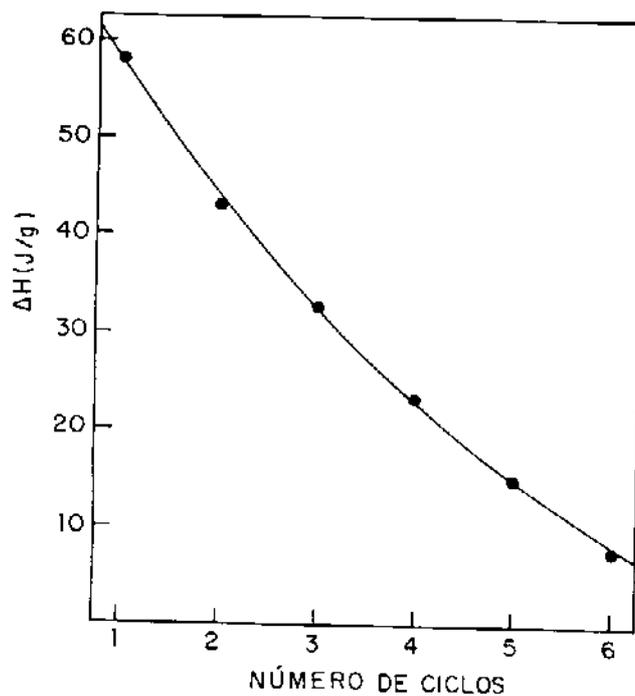
Estes dados sugerem que, na realidade, não é a faixa de temperatura que determina a diminuição dos valores de T_m' e de ΔH para as blendas em estudo, mas sim o tempo de exposição da amostra a elevadas temperaturas. Para se avaliar este efeito, uma última tentativa foi feita, porém desta vez utilizaram-se amostras individuais de PVA1 99 para cada ciclo do DSC. Neste caso, obtiveram-se valores de T_m' aproximadamente constantes, porém os valores de ΔH diminuíram acentuadamente com o aumento de T_c . Estes dados são apresentados na tabela 7 e na figura 15.



a)



b)



c)

Figura 14. Variação da entalpia de fusão, ΔH , com o número de ciclos, C , para uma mesma amostra de PVAI 99, submetida à cristalização isotérmica nas faixas de temperatura: a) 185 a 200°C; b) 174 a 186°C; c) 156 a 166°C.

Tabela 7. Temperatura de fusão, T_m' , e de entalpia de fusão, ΔH , observadas para as amostras submetidas à cristalização isotérmica à T_c . Ensaio realizado com amostras individuais de PVAI 99.

T_c (°C)	T_m' (°C)	ΔH (J/g)
175	226	78,69
177	225	79,91
179	226	66,31
181	226	70,20
200	226	54,24
205	224	14,29

Este efeito de diminuição de T_m' e ΔH com o aumento do tempo do experimento deve-se possivelmente a reticulação do PVAI, que ocorre através da reação de desidratação [10]. A reticulação afeta o processo de cristalização implicando em uma diminuição do grau de cristalinidade do polímero e dos valores de T_m' e de ΔH . A reação de desidratação sob aquecimento em polímeros similares ao PVAI, foi estudada por Mirabella [55], através da técnica de DSC acoplado a um FTIR. Mirabella observou a diminuição da banda referente ao estiramento OH, após submeter a amostra por 30 minutos a 175°C, indicando a desidratação do polímero.

Dessa forma, não foi possível a obtenção de valores de temperatura de fusão de equilíbrio para o sistema PVAI/PVP.

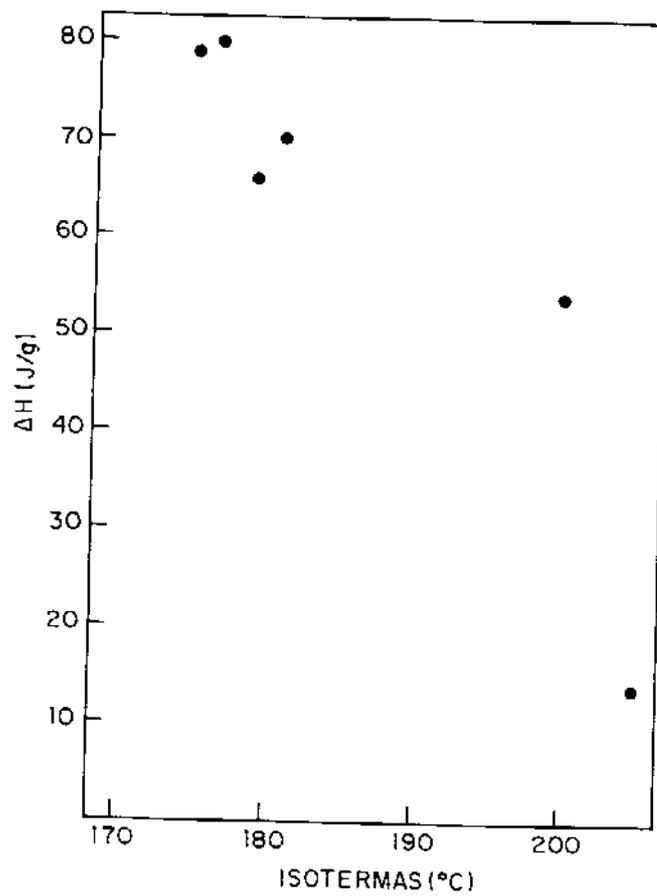


Figura 15. Variação da entalpia de fusão, ΔH_f , em função da temperatura de cristalização (isotermas) utilizadas. Neste caso, utilizaram-se amostras individuais de PVA1 99 para cada isoterma.

Apenas para efeito qualitativo, os valores de χ_{12} foram calculados através de dados reprodutíveis de temperatura de fusão obtidos pelo DSC, porém fora do equilíbrio (item 2.3.1(a)). Segundo Nishio e cols. [20], quando são utilizados valores de T_m fora do equilíbrio, pode-se obter valores de B através de um gráfico de $(T_m^{00} - T_m)$ em função de ϕ_a^2 , e estimar-se os valores do parâmetro de interação polímero-polímero pela equação (8) do item 1.5. Os valores de B e χ_{12} são apresentados na tabela 8.

Tabela 8. Densidade de energia de interação entre os dois polímeros, B, e parâmetro de interação polímero-polímero, χ_{12} , obtidos através das equações (7) e (8).

Blendas	B (cal/cm ³)	χ
PVAI 88/PVP 10	-8,3	-1,0
PVAI 88/PVP 360	-5,9	-0,76
PVAI 99/PVP 10	-3,9	-0,43
PVAI 99/PVP 360	-6,9	-0,80

Nishio e cols.[20] e Ping e cols.[23], encontraram valores de B próximos de -7 cal/cm³ para blendas de PVAI/PVP. Este valor está próximo aos encontrados para os pares 88/10, 88/360 e 99/360, enquanto que no caso do par 99/10 o valor encontrado foi bem menor, -3.9 cal/cm³. Contudo, em todos os pares de blendas, obtiveram-se valores negativos do parâmetro B assim como do parâmetro χ_{12} , indicando a miscibilidade entre o PVAI e o PVP.

3.2 Resultados de FTIR-ATR

Resultados de FTIR-ATR dos homopolímeros PVAI 99 e PVP 360 e das blendas compostas por esses polímeros são mostrados na figura 16, onde as letras a e l referem-se aos homopolímeros PVAI e PVP, respectivamente, enquanto as letras de b a j representam as blendas com concentrações em PVP variando de 10 a 90% em massa. Esta simbologia será utilizada para as demais figuras apresentadas nos próximos itens.

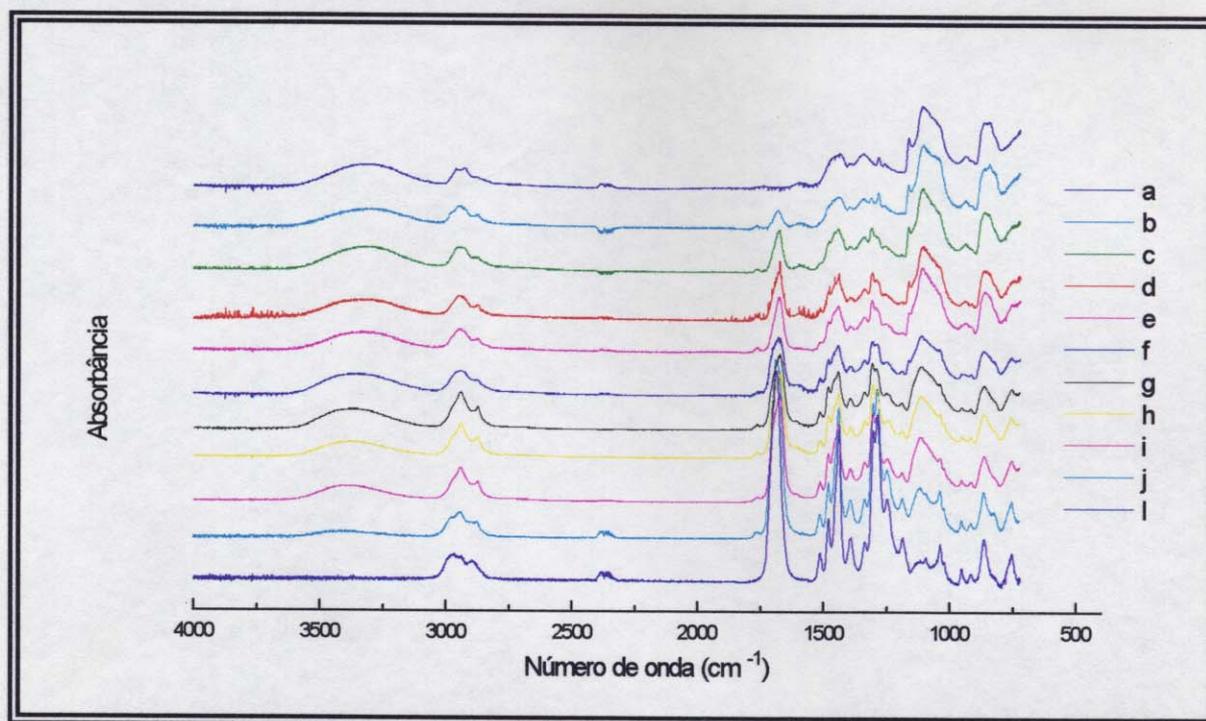


Figura 16. Espectros de FTIR-ATR dos homopolímeros e das blendas PVAI 99/PVP 360.

As principais bandas de infravermelho encontradas nas blendas PVAI/PVP são as seguintes:

- 3290 cm^{-1} relativa ao estiramento O-H do PVAI
- 1088 cm^{-1} relativa ao estiramento C-O do PVAI
- 1142 cm^{-1} banda relacionada a região cristalina presente no PVAI
- 1666 cm^{-1} relativa ao estiramento C=O do PVP
- 1280 cm^{-1} relativa ao estiramento C-N do PVP

A banda na região de 1142 cm^{-1} é associada a fração cristalina presente nas blendas, sendo utilizada muitas vezes como um parâmetro para a determinação do grau de cristalinidade de uma amostra [23, 56, 57]. Porém, não foram encontrados dados na literatura onde fossem feitas atribuições ao grupo ou grupos responsáveis por esta absorção.

Observando-se a banda a 1142 cm^{-1} , nota-se que esta não apresenta deslocamento com o aumento na porcentagem de PVP, ocorrendo apenas uma diminuição em sua intensidade, e seu completo desaparecimento a 50% em massa de PVP. Este comportamento indica que a mistura dos dois componentes não ocorre nas regiões cristalinas do PVAI, devendo portanto a fase cristalina da blenda ser constituída de PVAI puro.

Na figura 17 são mostradas apenas as bandas que ocorrem na região de 1850 a 1000 cm^{-1} para os homopolímeros e as blendas. A banda a 1666 cm^{-1} relativa ao estiramento C=O do PVP, mostra-se assimétrica no caso do PVP puro, parecendo haver a sobreposição de duas bandas. Nas blendas, quando o PVAI é adicionado, a existência de duas bandas fica mais clara, observando-se uma banda de maior intensidade a 1655 cm^{-1} e uma segunda banda a 1670 cm^{-1} . Os anéis imida presentes no PVP provavelmente não se encontram orientados da mesma forma, podendo haver arranjos onde duas carbonilas de diferentes anéis estejam orientadas na mesma direção, provocando o aparecimento da

banda a maior frequência. A adição do PVAI ao PVP provoca uma melhor separação dessas bandas. O deslocamento dessas bandas para menores valores de frequência parece ser independente da composição das blendas e indica a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos carbonila e hidroxila.

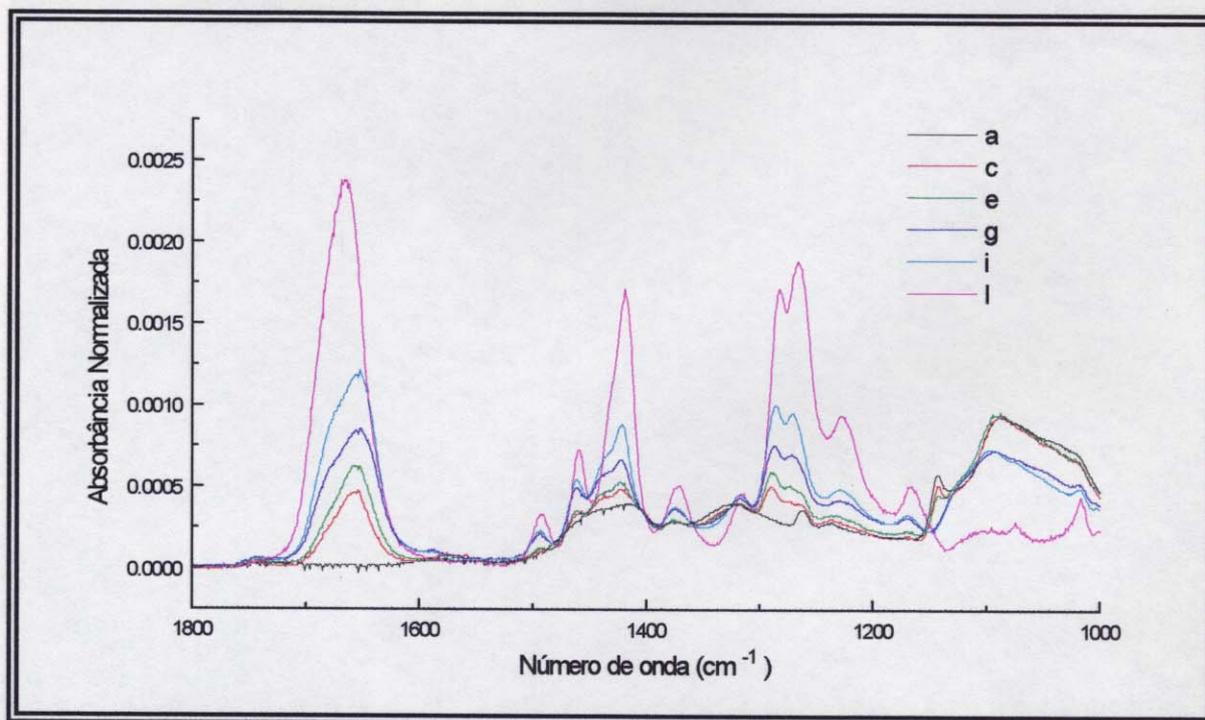


Figura 17. Espectros de FTIR-ATR na região de 1850 a 1000 cm^{-1} .

O estiramento C-O do PVAI que ocorre a 1088 cm^{-1} apresenta um deslocamento de cerca de 1cm^{-1} para maiores frequências de acordo com o aumento na porcentagem de PVP, indicando a presença de interações do tipo pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila do PVAI e carbonila do PVP.

Um fenômeno similar ocorre na banda relativa ao estiramento OH. Esta banda larga na região de 3000 a 3600 cm^{-1} é atribuída a uma grande distribuição de pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila. O máximo desta

banda também se desloca para maiores frequências quando a porcentagem de PVP é aumentada, variando de 3290 cm^{-1} no PVAI puro para 3370 cm^{-1} na blenda PVAI/PVP 30:70, como pode ser visto pela figura 18.

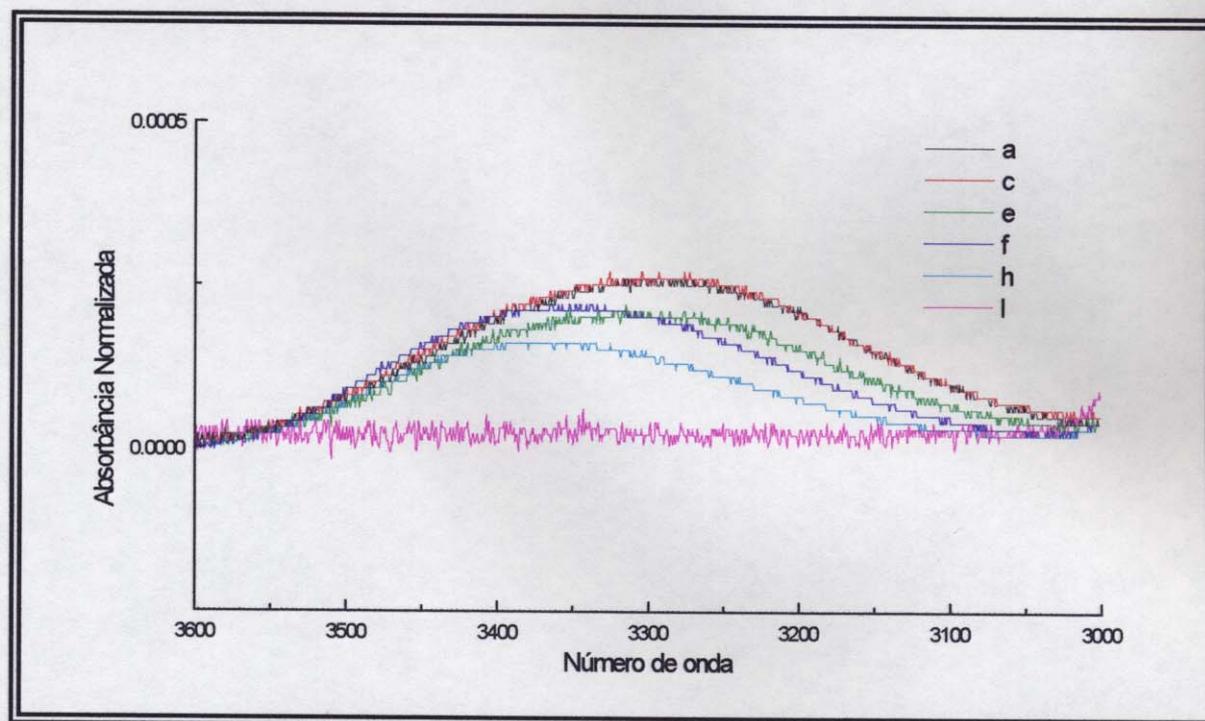


Figura 18. Espectros de FTIR-ATR na região de 3600 a 3000 cm^{-1} .

Este deslocamento indica que há interações entre os grupos carbonila presente no PVP e hidroxila do PVAI, sugerindo que os grupos hidroxila do PVAI se associem mais fortemente quando no PVAI puro, que nas blendas. Isto possivelmente se relaciona ao maior grau de cristalinidade do PVAI puro, uma vez que nas regiões organizadas deste polímero existem múltiplas pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxila. Nas blendas, esta banda deve ser constituída pela sobreposição de pelo menos duas bandas, uma a 3370 cm^{-1}

devido a interações dos grupos carbonila e hidroxila, e outra a 3290 cm^{-1} devido a interações dos grupos hidroxila.

Resultados de FTIR-ATR obtidos por Ping e cols. [23], concordam com os descritos acima, exceto no caso da banda relativa ao estiramento OH. Ping e cols. [23] mostraram que esta banda é constituída por quatro bandas, nas regiões de: 3260 , 3330 , 3410 e 3500 cm^{-1} .

No presente trabalho, mesmo utilizando-se condições experimentais similares àquelas descritas por Ping e cols. [23], não foi possível o desdobramento da banda na região de 3600 a 3000 cm^{-1} em quatro bandas. Porém, as bandas em 3260 , 3410 e 3500 cm^{-1} podem ser identificadas em amostras de PVP, que não foram secas, como pode ser visto na figura 19. Essas bandas devem se relacionar às interações do tipo ponte de hidrogênio entre os grupos OH da água e a carbonila presente no PVP, não sendo observadas quando o PVP esta completamente seco.

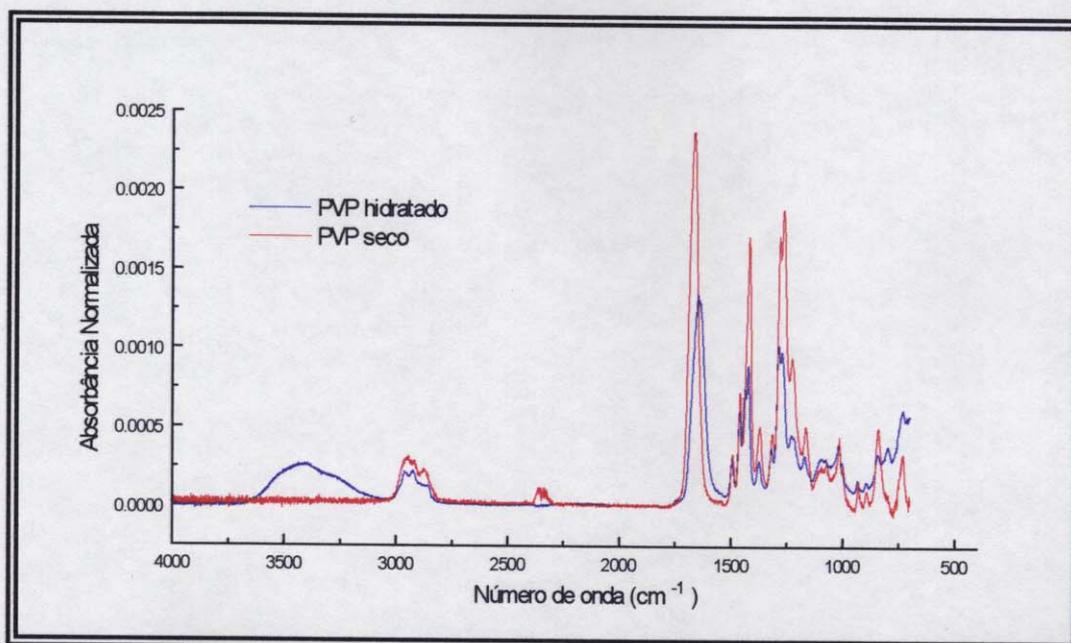


Figura 19. Espectros de FTIR-ATR de amostras de PVP hidratado e seco.

3.3 Resultados de DMA

Os ensaios de DMA mostraram que o PVAI, o PVP e suas blendas apresentam vários processos de relaxação. Experimentos a frequência variada (item 2.3.2(b)) permitem que as amostras permaneçam por um tempo maior a uma determinada temperatura, possibilitando que estas atinjam o equilíbrio mecânico. Dessa forma, obtém-se uma melhor resolução das relaxações comparativamente às análises realizadas a frequência fixa (item 2.3.2(a)), na qual as amostras são aquecidas a uma taxa constante. Além do equilíbrio mecânico, outro fator que contribui para a melhor resolução das relaxações é o tempo de análise em experimentos a frequência variada (cerca de 9 horas) com relação ao experimento a frequência fixa (cerca de 2 horas). No primeiro caso, é como se as amostras estivessem sofrendo “annealing” a cada temperatura de análise. Recentemente Stadler [58] observou que o “annealing” a temperaturas imediatamente abaixo das regiões de relaxação, provoca a intensificação dessas relaxações e no caso de relaxações secundárias as torna mais visíveis.

Comparando-se as medidas obtidas através do experimento a frequência variada, tomados a frequência de 1 Hz, com medidas realizadas a frequência fixa de 1 Hz, sob taxa de aquecimento de 2°C/min, observou-se para o primeiro caso que as relaxações são mais nítidas. Assim, serão analisados inicialmente resultados a frequência de 1 Hz, obtidos no experimento a frequência variada (item 3.2.1), discutindo-se apenas as relaxações relativas à fase amorfa e interface amorfa-cristalina. No item 3.2.2 serão discutidas as medidas realizadas à frequência fixa de 1 Hz, apresentando-se as relaxações que ocorrem nas blendas, a partir da análise das curvas de $\log E''$ em função da

temperatura. Finalmente, no item 3.2.3 discute-se a dependência do módulo de armazenamento com a composição das blendas.

3.3.1 Resultados obtidos a frequência variada

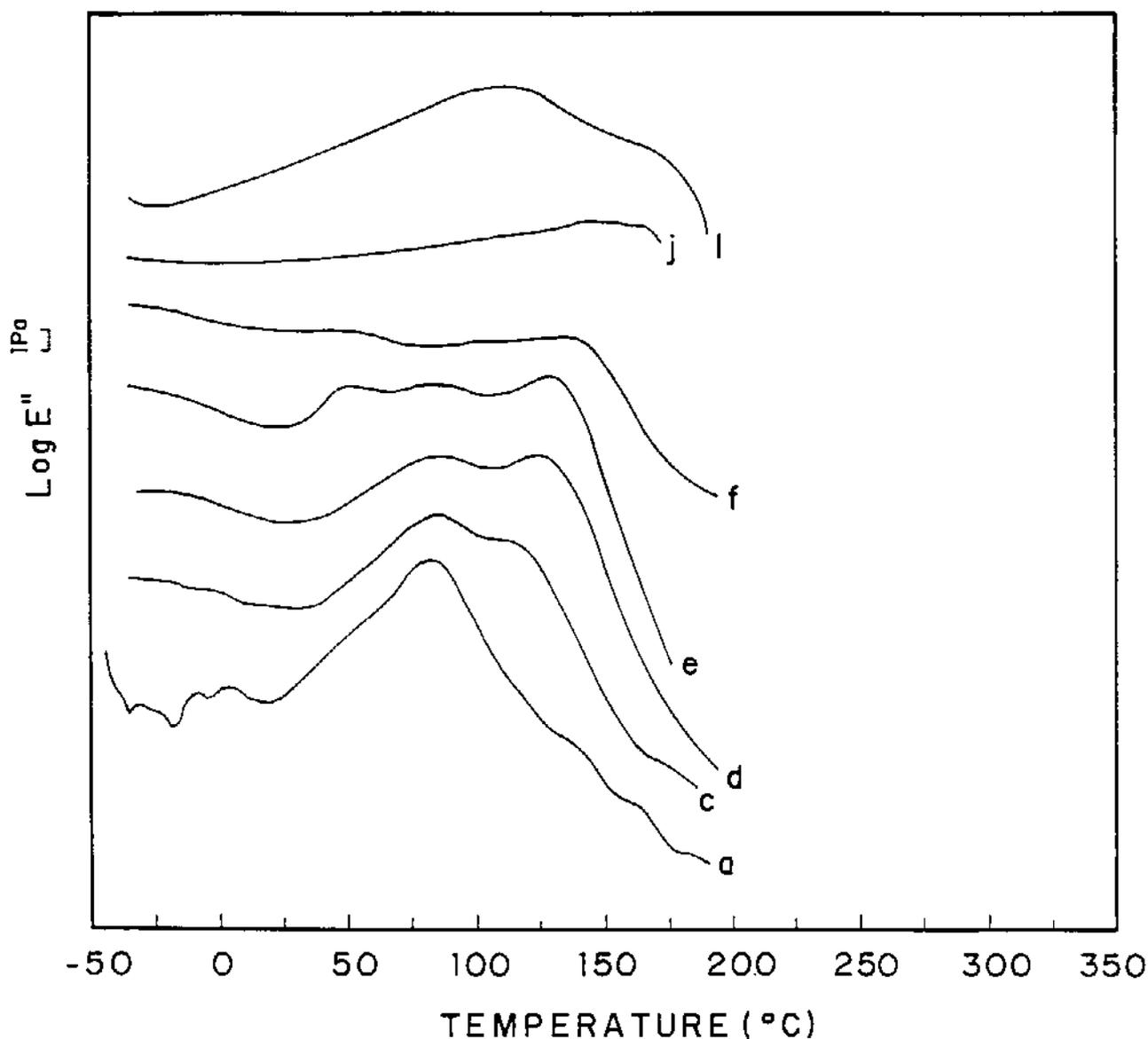
Os ensaios a frequência variada permitem averiguar a dependência dos diferentes processos de relaxação com a frequência, possibilitando uma melhor resolução das diferentes relaxações, ou seja, causando a separação destas.

Os homopolímeros e as blendas compostas por PVP 360, foram submetidos a ensaios de DMA a temperatura fixa nas frequências de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 Hz.

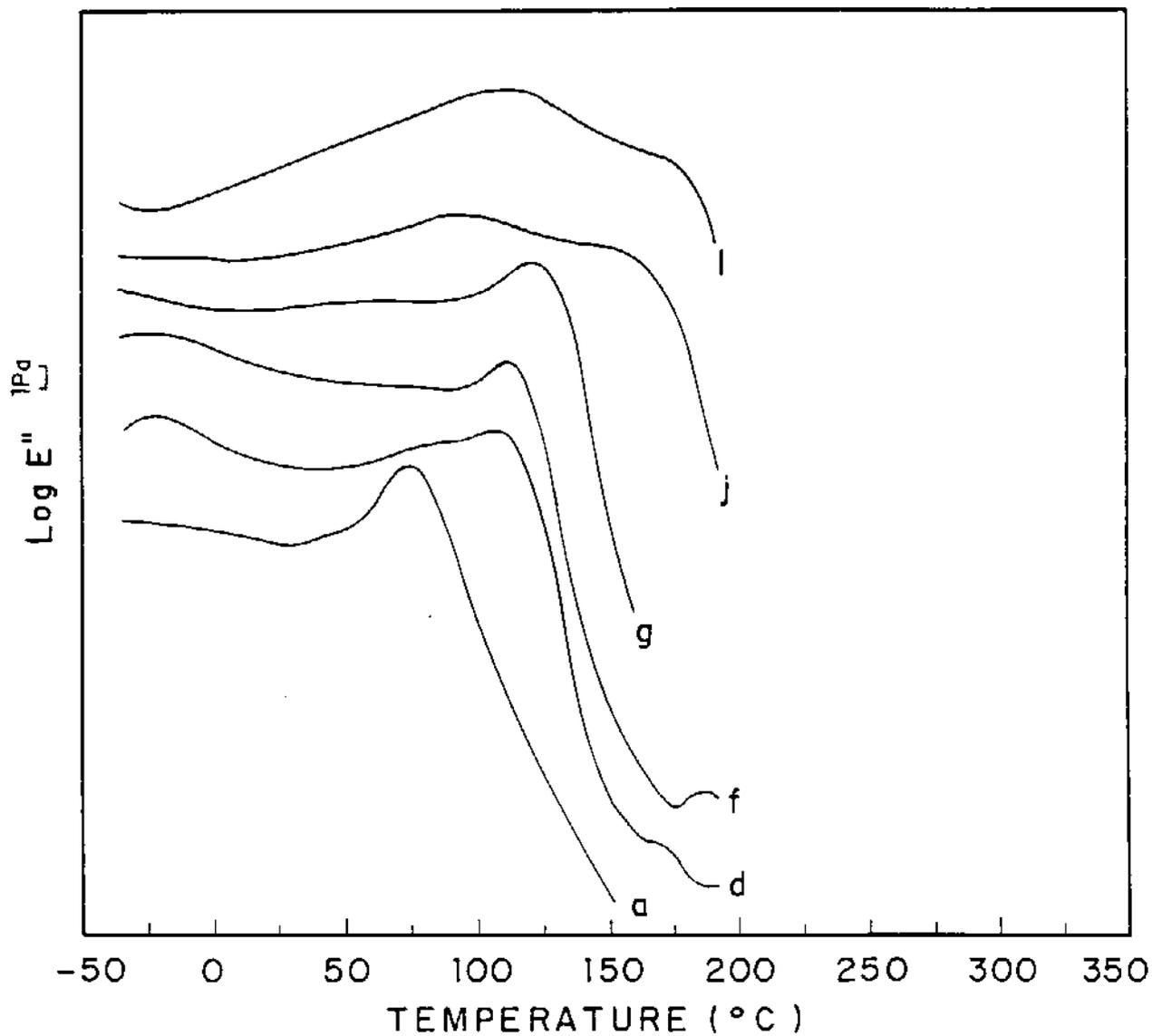
O aumento da frequência aplicada provoca um deslocamento da transição vítrea para maiores temperaturas. Este fenômeno explica-se pelo fato das relaxações só poderem ser observadas em experimentos cuja escala de tempo seja da mesma ordem de grandeza que os tempos de relaxação. O aumento na frequência implica na diminuição da escala de tempo do experimento, portanto somente relaxações mais rápidas poderão ser observadas. Os tempos de relaxação, por sua vez, diminuem com o aumento da temperatura. Desta forma, o aumento da frequência está associado ao deslocamento da transição vítrea para temperaturas maiores.

As relaxações secundárias também sofrem deslocamento com a variação de frequência, da mesma forma que a transição vítrea, porém esta dependência não é idêntica, uma vez que diferentes relaxações apresentam diferentes energias de ativação, e conseqüentemente diferentes dependências com a frequência.

Na figura 20, encontram-se as curvas de módulo de perda, E'' , a frequência de 1 Hz, obtidas pelo método de frequência variada, para os homopolímeros e para algumas blendas na região de transição vítrea. As curvas foram deslocadas umas em relação às outras para melhor visualização das relaxações. Na tabela 9 e 10, são mostradas as temperaturas correspondentes aos máximos e aos ombros das curvas de \log de E'' em função da temperatura.



a)



b)

Figura 20. Curvas do módulo de perda (E'') em função da temperatura obtidas à frequência de 1 Hz . a) PVAI 99/PVP 360 e b) PVAI 88/PVP 360.

O PVAI 99 apresenta um ombro a 50°C e uma relaxação mais intensa a 86°C atribuída à transição vítrea (curva “a” da figura 20 (a)), enquanto que no PVP 360 observa-se uma relaxação larga a 100°C e uma transição a 187°C, que é atribuída à transição vítrea (curva “l” da figura 20). A relaxação mais larga na região de 100°C é associada a movimentos moleculares localizados ou ainda a mudanças conformacionais relacionadas aos grupos laterais do PVP [42]. Este tipo de relaxação é denominada relaxação secundária.

Tabela 9: Temperaturas correspondentes aos máximos das curvas de E” em função da temperatura tomadas à frequência de 1 Hz para as blendas PVAI 99 e PVP 360.

PVP (%m)	T ₁ (°C)*	T ₂ (°C)*	T _g (°C)
0	ombro ~56	-	83
20	ombro ~ 50	84	114
30	ombro ~ 50	86	125
40	49	86	129
50	55	ombro ~ 85	138
90	-	ombro ~ 100	174
100	-	ombro ~ 109	184

* T₁ e T₂ se referem às relaxações que antecedem a transição vítrea.

Tabela 10: Temperaturas correspondentes aos máximos das curvas de E'' em função da temperatura tomadas à frequência de 1 Hz para as blendas PVAI 88 e PVP 360.

PVP (%m)	T_1 (°C)	T_g (°C)
0	ombro ~ 45	75
30	45-75	107
50	ombro ~ 50	114
60	ombro ~ 45-75	121
90	ombro 45-125	179
100	ombro ~ 109	184

* T_1 se refere à relaxação que antecede a transição vítrea.

Para as relaxações que antecedem a transição vítrea nas blendas PVAI 99/PVP 360 (figura 20 (a)), conforme aumenta-se a concentração de PVP, nota-se que a relaxação na região de 50°C, que aparece como um ombro nas blendas que contêm até 30% em massa de PVP (curva “d”), desbobra-se em uma relaxação ampla nessa mesma faixa de temperatura nas blendas que contêm 40% (curva “e”) ou mais em massa de PVP. Já a relaxação a 75°C que é observada nas blendas que contêm até 40% em massa de PVP 360, passa a ser vista como um ombro, acima dessa concentração e desaparece a altas concentrações de PVP 360. Portanto, há uma inversão nas intensidades dessas relaxações de acordo com a composição das blendas, que deve estar associada à possível existência de microambientes neste sistema, como já foi mencionado

na sessão 3.1.1. Através das curvas mostradas na Figura 20 (a), pode-se observar que a curva “e”, que representa a blenda PVAI 99/PVP 360 de composição 60:40, é a que apresenta processos de relaxação mais definidos na região que antecede a T_g. Isto indica que nesta concentração deve haver a maior densidade de interações nos diferentes microambientes presentes neste sistema, estando de acordo com os dados apresentados na figura 8 (item 3.1.2), onde observa-se que a transição vítrea para o par PVAI 99/PVP 360, é mais larga para composições em torno de 40 e 50% em massa de PVP 360.

As blendas que contêm altos teores de PVAI 99, que ainda apresentam cristalinidade mensurável pelo DSC, possuem uma relaxação mais próxima ao processo de transição vítrea, na região de 86°C, que deve estar relacionada à relaxações de segmentos das cadeias envolvidos em interações por pontes de hidrogênio na interface cristalina-amorfa. Já o processo de relaxação que ocorre a menores temperaturas, cerca de 50°C, que é melhor definido para amostras contendo 40% em massa de PVP 360, deve estar associado a uma reorganização de pontes de hidrogênio presentes na região amorfa, tornando-se mais nítida a medida que diminui o grau de cristalinidade. Através de medidas de DMA, em nenhum dos casos é possível distinguir se a reorganização das pontes de hidrogênio é devido a ligações carbonila-hidroxila ou hidroxila-hidroxila.

As blendas com altas concentrações de PVP 360, mostram uma relaxação ampla que começa em aproximadamente 50°C e se estende até a transição vítrea, devendo nestes casos haver sobreposição das relaxações da região amorfa da blenda e das relaxações secundárias das cadeias de PVP 360. Este dado também está de acordo com o aumento da largura da transição vítrea para composições acima de 70% em massa de PVP 360.

O mesmo tipo de comportamento verificado para as blendas de PVAI 99/PVP 360 é encontrado no caso das blendas de PVAI 88/PVP 360, observando-se um ombro largo na região de 46°C e uma relaxação a temperaturas maiores atribuída ao processo de relaxação vítrea.

No caso dos polímeros PVAI 99 e PVAI 88, consegue-se observar a relaxação a temperatura de cerca de 50°C, associada à relaxações presentes na região amorfa. Porém, não é possível identificar relaxações na região interfacial cristalina-amorfa, como no caso das blendas. Isto deve-se, provavelmente, à sobreposição dos processos de relaxação interfacial e da transição vítrea. É bom lembrar que a composição química da fase amorfa e cristalina é a mesma para os homopolímeros, enquanto para as blendas a composição da fase amorfa é variada, e a transição vítrea desloca-se para temperaturas mais altas com o aumento da concentração de PVP.

Embora o comportamento das blendas compostas por PVAI 88 seja similar ao encontrado em blendas compostas por PVAI 99, as relaxações que antecedem a T_g não são bem definidas como no caso das blendas de PVAI 99. Este fato pode ser entendido pelo menor grau de cristalinidade das blendas compostas por PVAI 88 que causa a aproximação dos dois processos de relaxação, observando-se apenas um ombro largo que se estende de cerca de 45 a 75°C para as blendas que contem até 60% em massa de PVP 360. O valor máximo da largura da transição vítrea (ΔL) em função da composição (figura 8, item 3.1.2) observado para as blendas PVAI 88/PVP 360 foi de 60% em massa de PVP; esta composição corresponde à curva "g" mostrada na Figura 20 (b). Neste caso, os processos de relaxação não aparecem com a mesma nitidez que no caso da blenda PVAI 99/PVP 360 60:40 discutido acima, não sendo possível identificar através de dados do DMA em qual composição ocorre a

maximização da densidade de interações nos microambientes presentes. Dessa forma, de acordo com os dados obtidos através do DSC as blendas contendo 60% em massa de PVP devem apresentar o maior número de microambientes. O par que contém 90% em massa de PVP 360 apresenta uma relaxação larga de 50 a 120°C, como no caso das blendas de PVAI 99 correspondentes. Na curva de ΔL em função da composição, observa-se um máximo nesta mesma composição para este par, confirmando a alta densidade de diferentes interações.

3.3.2 Resultados obtidos a frequência fixa

Foram obtidos dados de DMA a frequência fixa de 1 Hz para os quatro pares de blendas. As curvas de módulo de perda, E'' , em função da temperatura encontram-se na figuras de 21 a 24. Nas tabelas de 11 a 14 são apresentadas as temperaturas correspondentes aos máximos e aos ombros observados nas curvas de módulo de perda, E'' , em função da temperatura para as diferentes blendas.

O homopolímero PVAI 99 apresenta uma relaxação larga em aproximadamente 55°C, e uma relaxação a 87°C atribuída a transição vítrea. São identificados ainda mais dois processos de relaxação, um deles a 215°C, que associa-se ao processo de fusão da região cristalina, e outro entre a transição vítrea e a fusão, a 145°C. A relaxação intermediária à transição vítrea e à fusão pode ter duas origens: são relaxações da fase cristalina (vibração de segmentos da cadeia em torno de pontos fixos na rede cristalina) ou podem ser relaxações associadas ao processo de reptação da fase viscosa. As relaxações

encontradas a temperaturas entre a T_g e a T_m tem sido atribuídas à quatro tipos gerais de transições [59]:

- (i) A ocorrência de transições de primeira ordem envolvendo a modificação da fase cristalina;
- (ii) Transições amorfas entre diferentes estruturas cristalinas;
- (iii) Interações entre as regiões amorfas e cristalinas;
- (iv) Fenômeno de pré-fusão.

Várias poliamidas apresentam transições entre a T_g e a T_m , as quais vem sendo relacionadas à mudanças estruturais da região cristalina devido a passagem de uma determinada conformação à outra, causadas por mudanças ocorridas nas ligações por pontes de hidrogênio.

No caso de polímeros semi-cristalinos existe a possibilidade de haver uma reorganização das regiões cristalinas, onde a densidade de pontes de hidrogênio é alta, para uma nova estrutura, dando origem a esta transição observada entre a T_g e a T_m .

No caso do PVAI 88, não foi possível a identificação de nenhum processo de relaxação secundária por este método de análise, observando-se apenas a transição vítrea, ocorrendo a 81°C . Os mesmos processos que são observados acima da T_g no caso do PVAI 99 são também observados neste caso, sendo que o processo de fusão ocorre a 216°C e a relaxação intermediária ocorre a 147°C .

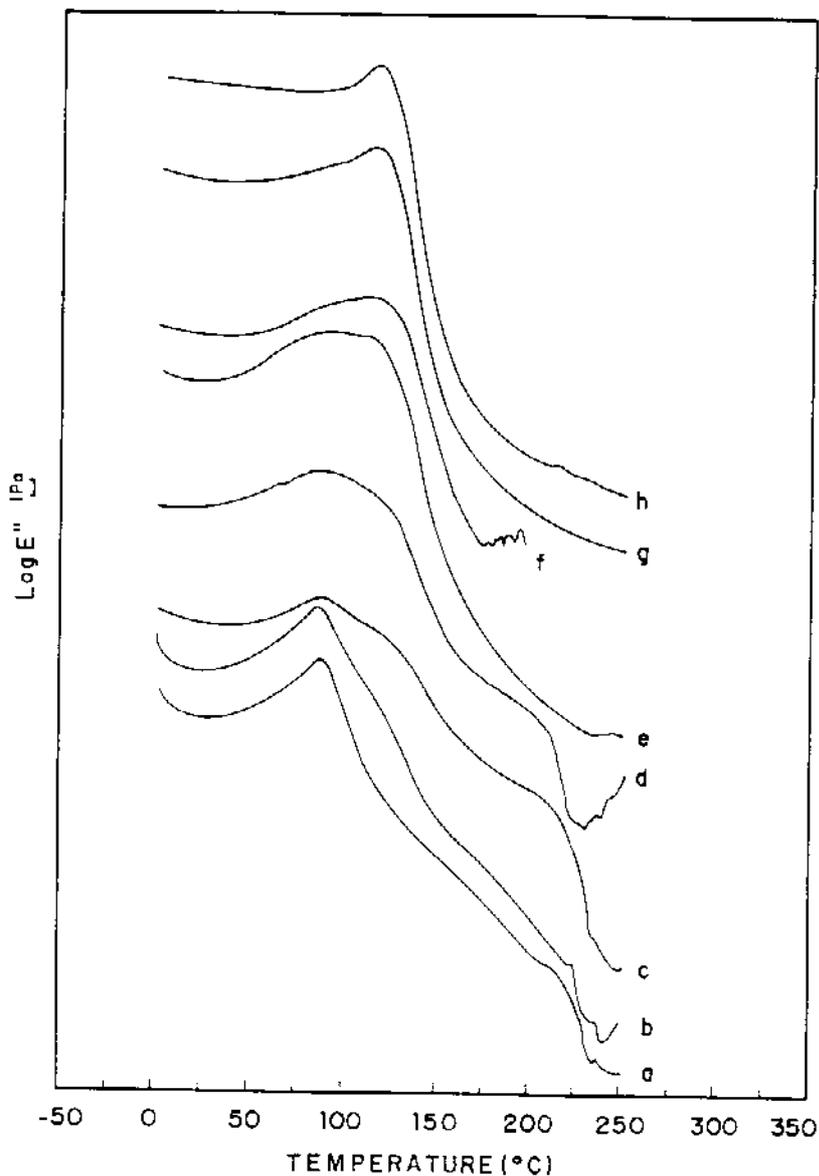


Figura 21. Curvas do módulo de perda, E'' , em função da temperatura, obtidas a frequência fixa de 1 Hz, para o par PVAI 99/PVP 10.

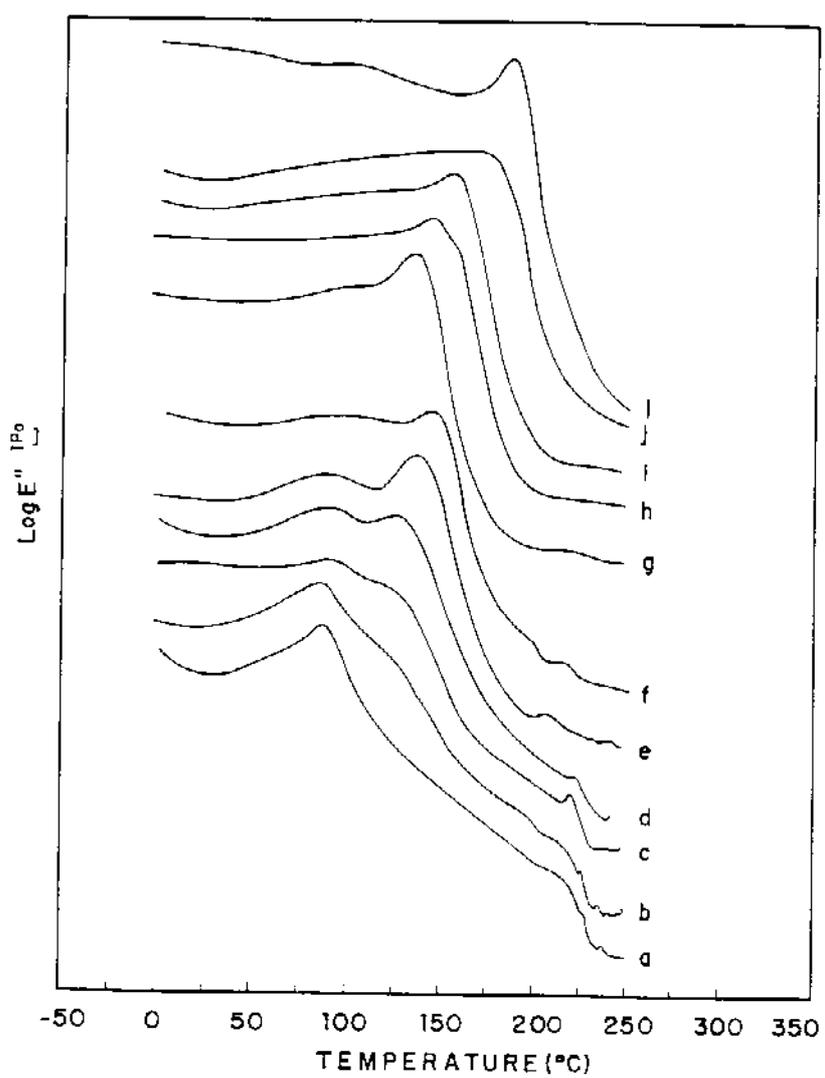


Figura 22. Curvas do módulo de perda, E'' , em função da temperatura, obtidas a frequência fixa de 1 Hz, para o par PVAI 99/PVP 360.

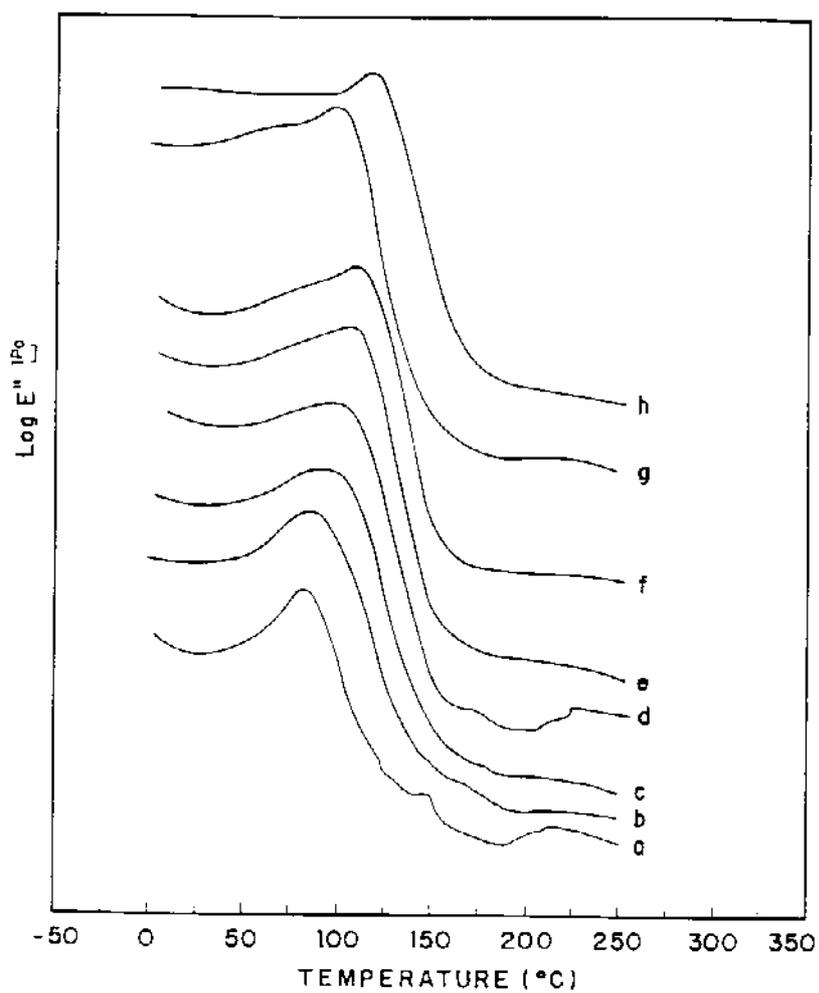


Figura 23. Curvas do módulo de perda, E'' , em função da temperatura, obtidas a frequência fixa de 1 Hz, para o par PVA1 88/PVP 10.

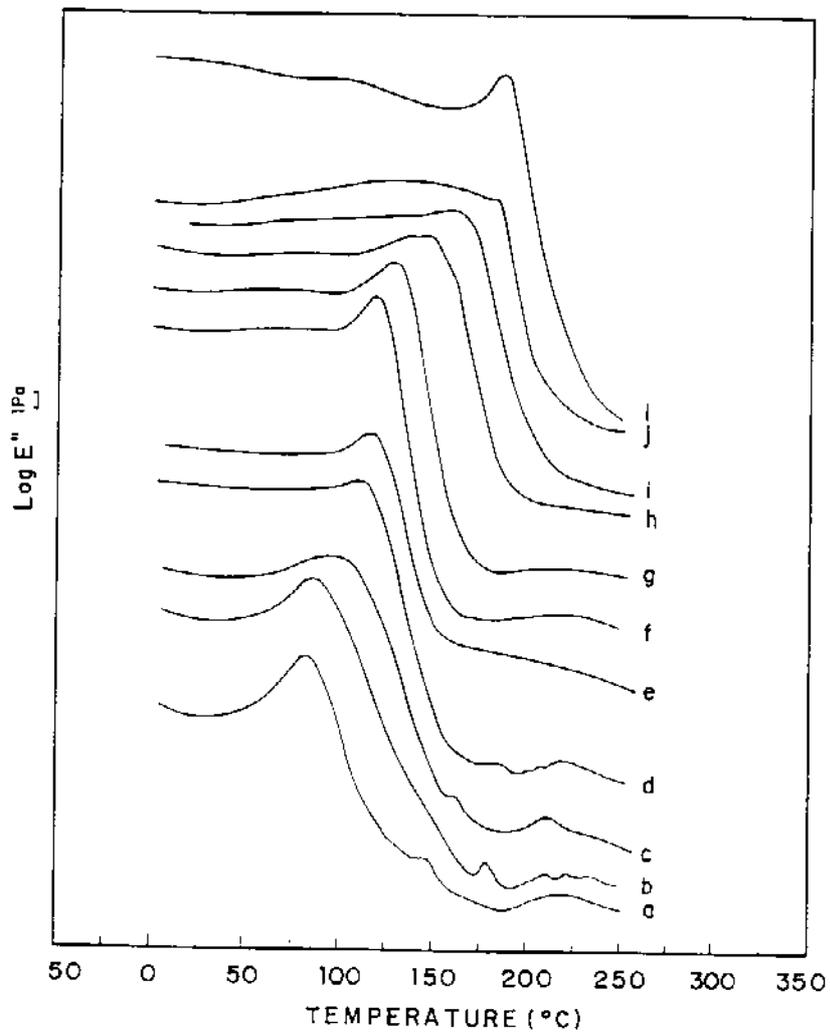


Figura 24. Curvas do módulo de perda, E'' , em função da temperatura, obtidas a frequência fixa de 1 Hz, para o par PVA1 88/PVP 360.

Tabela 11: Temperaturas correspondentes aos máximos e aos ombros observados nas curvas de $\log E''$ em função da temperatura a frequência fixa de 1 Hz, para as blendas PVAI 99/PVP 10.

PVP (% m)	máx $\log E''$ (°C) Ta, Tg, Tb e Tm*
0	60, 87, 145, 215
10	58, 83, 125, 221
20	88, 122, 211
30	86, 122, 218
40	85, 117
50	89, 113, 124,
60	86, 117,
70	117

*Ta se refere a temperatura na qual ocorre a relaxação que antecede a transição vítrea. Tb se refere a temperatura na qual ocorre a relaxação intermediária a transição vítrea e a fusão.

Tabela 12: Temperaturas correspondentes aos máximos e aos ombros observados nas curvas de $\log E''$ em função da temperatura a frequência fixa de 1 Hz, para as blendas PVAI 99/PVP 360.

PVP (% m)	máx $\log E''$ (°C) Ta, Tg, Tb, Tm
0	60, 87, 145, 215
10	77, 97, 124, 191
20	92, 126, - , 220
30	90, 130,
40	91, 138, - , 209
50	92, 147, - , 216
70	148
80	100, 163
90	100, 175
100	102, 187

*Ta se refere a temperatura na qual ocorre a relaxação que antecede a transição vítrea, Tb se refere a temperatura na qual ocorre a relaxação intermediária a transição vítrea e a fusão.

Tabela 13: Temperaturas correspondentes aos máximos e aos ombros observados nas curvas de $\log E''$ em função da temperatura a frequência fixa de 1 Hz, para as blendas PVA1 88/PVP 10.

PVP (% m)	máx $\log E''$ (°C) Ta, Tg, Tb, Tm
0	81, 147, 216
10	87, 166, 204
20	94, 179, -
30	77, 104, 171, 225
40	75, 107, 197, 227
50	72, 111
60	60, 104, 150
70	73, 117

*Ta se refere a temperatura na qual ocorre a relaxação que antecede a transição vítrea e Tb e se refere a temperatura na qual ocorre a relaxação intermediária a transição vítrea e a fusão.

Tabela 14: Temperaturas correspondentes aos máximos e aos ombros observados nas curvas de $\log E''$ em função da temperatura a frequência fixa de 1 Hz, para as blendas PVAI 88/PVP 360.

PVP (% m)	máx $\log E''$ (°C) Ta, Tg, Tb, Tm
0	81, 147, 216
10	85, 178, 214
20	96, 160, 209
30	80, 112, 182, 215
40	71, 120
50	64, 121
60	62, 131
70	72, 142
80	100-140, 161
90	100-140, 179
100	102, 187

*Ta se refere a temperatura na qual ocorre a relaxação que antecede a transição vítrea Tb se refere a temperatura na qual ocorre a relaxação intermediária a transição vítrea e a fusão.

As blendas compostas por PVAI 99/PVP 360 e PVAI 88/PVP 360 mostram o mesmo comportamento que o obtido a frequência variada, como esperado.

As blendas contendo PVP 10, apresentam um comportamento similar às blendas de PVP 360. Porém, para o primeiro caso, observa-se apenas uma relaxação secundária em torno de 80°C, que tanto nas blendas compostas por PVAI 99 ou PVAI 88, coincide com a região de temperatura onde ocorrem as relaxações atribuídas à interface cristalina-amorfa das blendas contendo PVP 360. Tanto para as blendas de PVAI 99 como para as blendas de PVAI 88, essa relaxação é encontrada em composições inferiores ou iguais a 70% em massa de PVP 10. Se esta relaxação realmente estiver associada à interface cristalina-amorfa, isto indica que no caso das blendas de PVP 10 deve haver fase cristalina até teores de PVP 10 próximos a 70% em massa, o que não pode ser identificado pelo DSC. A relaxação em cerca de 50°C não foi observada nas blendas que contem PVP 10, devido possivelmente ao método experimental utilizado, que não permitiu a resolução das diferentes relaxações.

3.3.3 Comportamento do módulo de armazenamento (E') nos homopolímeros e nas blendas

As curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura foram obtidos a frequência fixa de 1 Hz.

O módulo de armazenamento esta relacionado ao comportamento elástico do material, ou seja, à energia armazenada durante a deformação cíclica da amostra. Através do comportamento de E' em função da temperatura pode-se avaliar a resistência mecânica do material à deformação aplicada, e comparar-se a rigidez e a flexibilidade de um material com relação a outro.

Nas Figuras de 25 a 28 encontram-se as curvas do módulo de E' em função da temperatura, obtidas a frequência de 1 Hz para os quatro conjuntos de blendas. A curva de log de E' em função da temperatura referente ao PVAI 99 (curva "a" das Figuras 25 e 28), apresenta uma queda no valor do módulo de E', em 84°C, relacionada à transição vítrea, seguida por duas quedas, uma a 226°C, devida à fusão da região cristalina, e outra entre a Tg e a Tm, em aproximadamente 140°C. O mesmo perfil de curva de log de E' em função da temperatura é encontrado para o PVAI 88 (curva "a" das Figuras 27 e 28), observando-se a Tg a 75°C e a Tm a 184°C, sendo que o processo de relaxação que ocorre entre a Tg e a Tm, aparece aproximadamente na mesma região de temperatura que no PVAI 99, em cerca de 140°C. Ainda que o perfil das curvas seja aproximadamente o mesmo para o PVAI de diferentes graus de hidrólise, nota-se que a queda do módulo de E' entre a Tg e a Tm, é maior no caso do PVAI 88 (10² Pa) que no PVAI 99 (10 Pa).

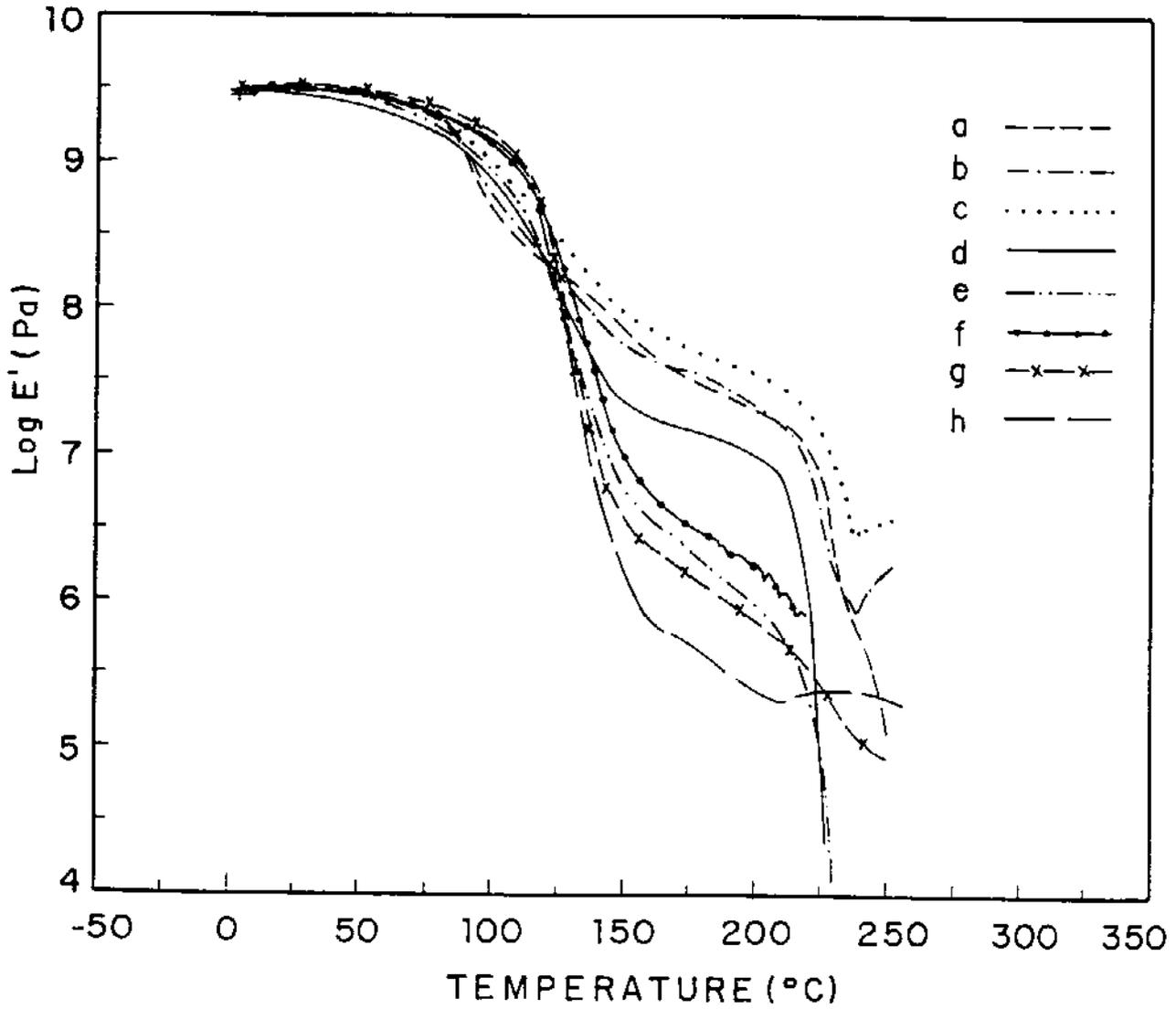


Figura 25. Curvas do módulo de E' em função da temperatura obtidas para o par PVAI 99/PVP 10 (frequência de 1 Hz; taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$).

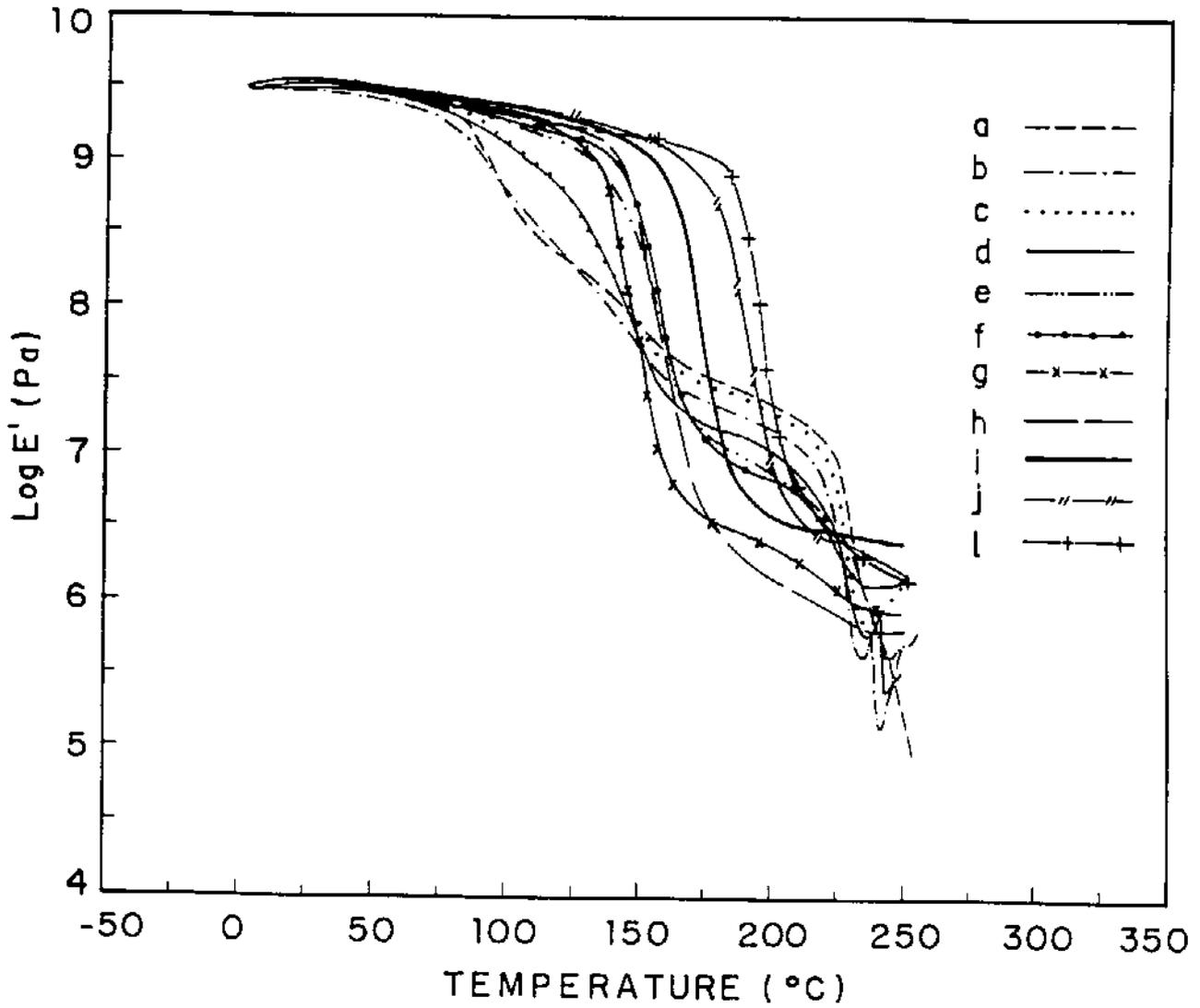


Figura 26. Curvas do módulo de E' em função da temperatura obtidas para o par PVA1 99/PVP 360 (frequência de 1 Hz; taxa de aquecimento de 2°C/min).

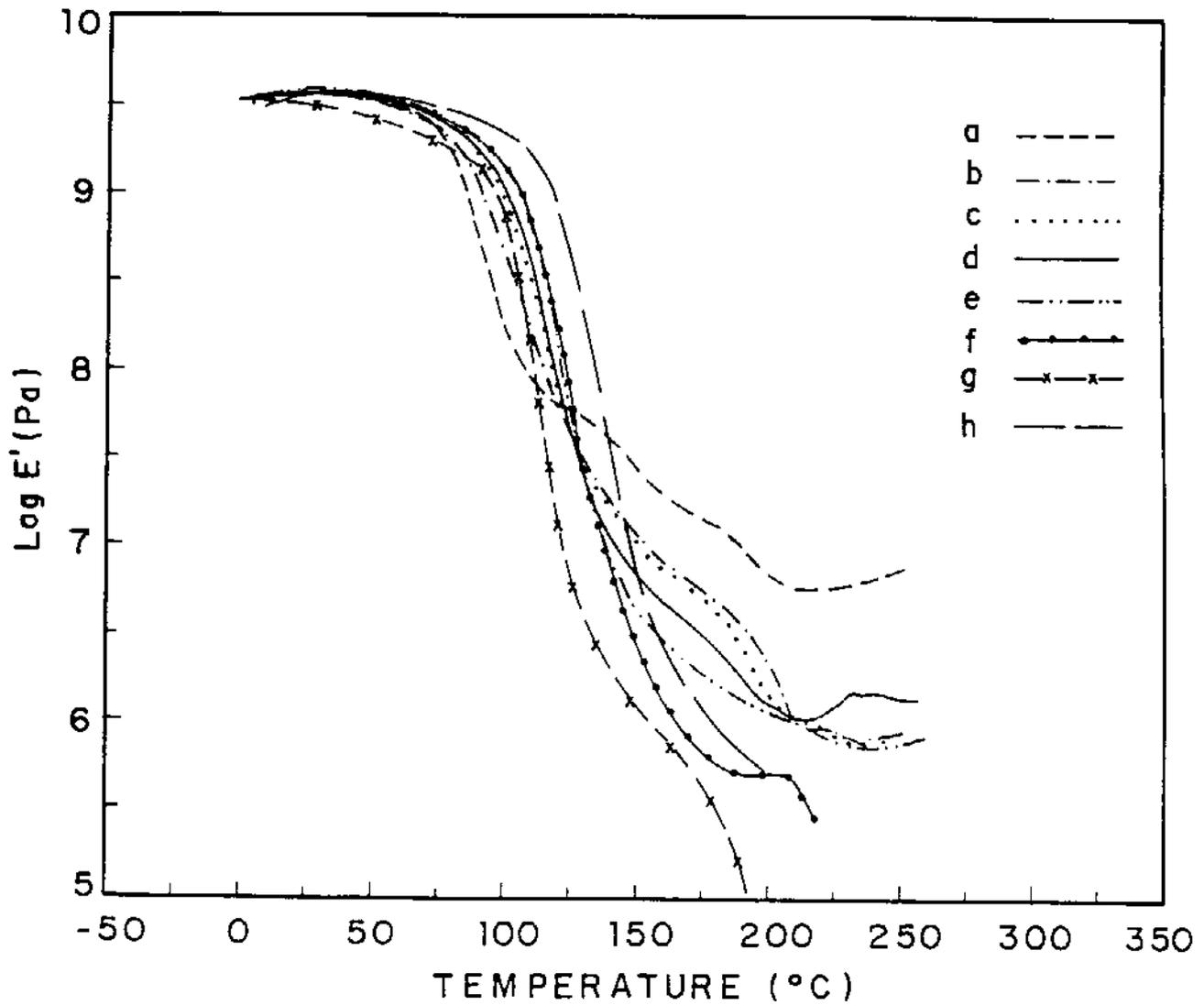


Figura 27. Curvas do módulo de E' em função da temperatura obtidas para o par PVA1 88/PVP 10 (frequência de 1 Hz; taxa de aquecimento de 2°C/min).

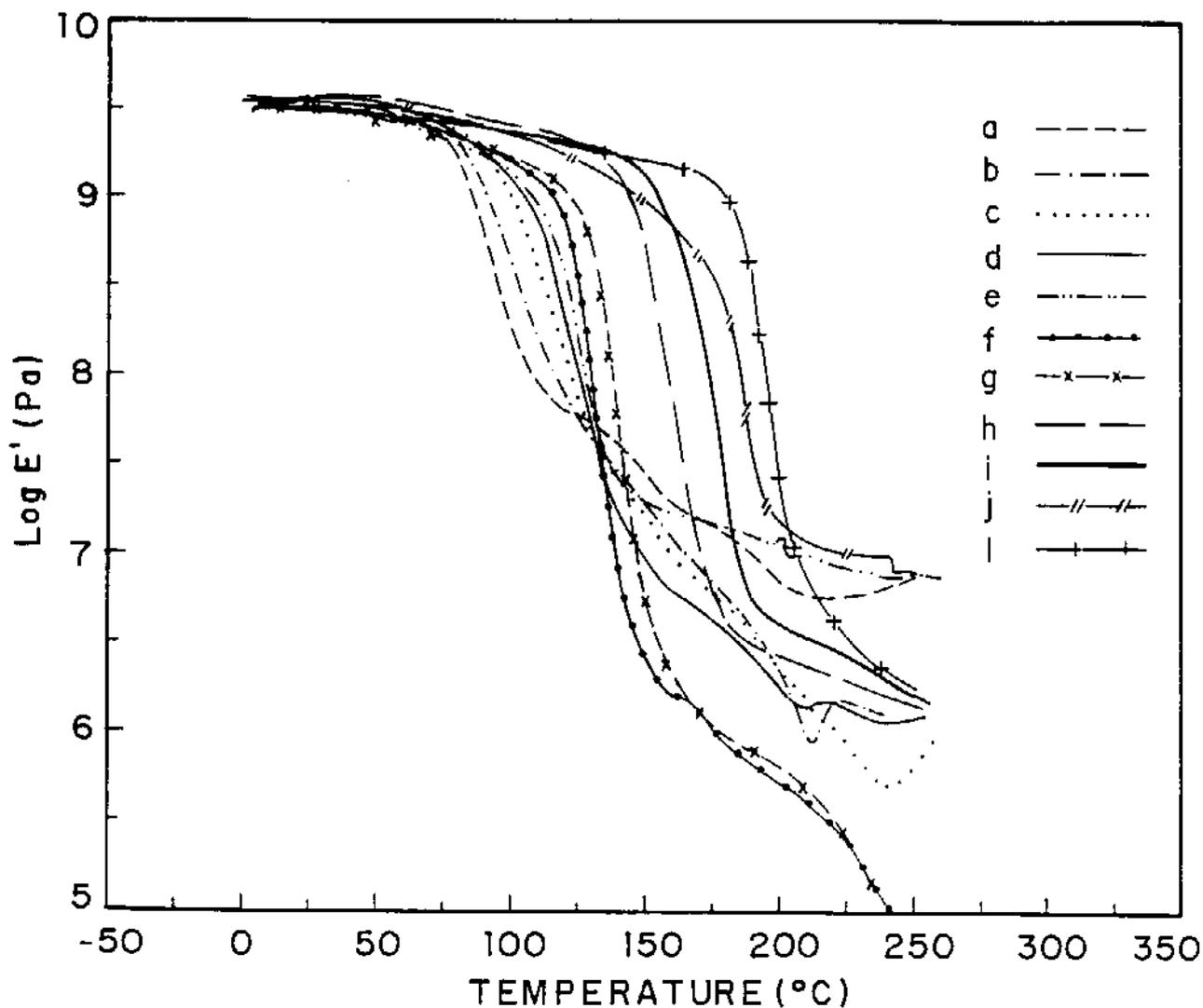


Figura 28. Curvas do módulo de E' em função da temperatura obtidas para o par PVA1 88/PVP 360 (frequência de 1 Hz; taxa de aquecimento de 2°C/min).

A curva "1" presente nas Figuras 26 e 28, referente ao PVP 360, mostra uma única queda no valor do módulo de E' na região de transição vítrea a 181°C , com variação de cerca de 10^4 Pa.

Nas curvas de \log de E' em função da temperatura obtidas para as blendas compostas por PVAI 99 e PVP 10, mostradas na figura 25, observa-se a dependência do módulo na região de comportamento elástico com a composição da blenda. Na figura 29 é apresentada a dependência do módulo de armazenamento tomado a temperatura de 200°C , em função da composição para os diferentes conjuntos de blendas. Observa-se no caso das blendas constituídas de PVP 360 e PVAI 99 que o valor do módulo diminui com o aumento da concentração de PVP, passando por um mínimo à concentração de 70% desse polímero.

As blendas PVAI 88/PVP 360 apresentam um comportamento similar às blendas PVAI 99/PVP 360. Entretanto o valor mínimo do módulo é encontrado em amostras contendo 50% de PVP.

A diluição do PVAI pelo PVP causa a diminuição do grau de cristalinidade (item 3.1.1, tabelas de 1 a 4) e, portanto a queda no valor do módulo. O grau de cristalinidade do PVAI 88 assim como de suas blendas é menor que aquele encontrado no PVAI 99 e em suas respectivas blendas, causando a diminuição mais acentuada no valor do módulo para as blendas contendo até 50% em massa de PVP. O aumento do módulo observado para altas concentrações de PVP (acima de 50 e 70% para as blendas de PVAI 88 e PVAI 99, respectivamente) deve-se a alta rigidez das cadeias de PVP 360, as quais podem se entrelaçar formando uma rede que dificulta o escoamento do material. Portanto, o comportamento do módulo na região intermediária a transição vítrea e a fusão é governado pela cristalinidade e pelo teor de cadeias

rígidas de PVP 360. As blendas de PVAI 99 exibem ponto de mínimo a concentrações mais altas de PVP que as blendas de PVAI 88, porque as primeiras apresentam fase cristalina a maiores teores de PVP. Além disso, o maior grau de cristalinidade das blendas de PVAI 99 faz com que a queda do módulo para amostras contendo baixos teores de PVP seja menos acentuada que para as correspondentes blendas de PVAI 88/PVP 360. Uma vez extinta a fase cristalina, o comportamento do módulo é governado apenas pelo PVP 360, pois não há diferença significativa entre os dois valores de módulo para os dois pares de blendas em questão.

O efeito de baixa massa molar do PVP no comportamento do módulo das blendas foi também observado. As cadeias curtas do PVP 10, apesar de rígidas, não conseguem conferir resistência mecânica às misturas, assim, as cadeias sofrem um processo de reptação, o qual é caracterizado pela queda acentuada do módulo nas temperaturas acima da T_g . As curvas de módulo em função da composição para as blendas PVAI 99/PVP 10 e PVAI 88/PVP 10 mostram que o valor do módulo diminui com o aumento da concentração de PVP, não exibindo um mínimo como as correspondentes blendas de PVP 360. Neste caso, o comportamento mecânico das blendas contendo PVP 10 é predominantemente governado pelo PVAI.

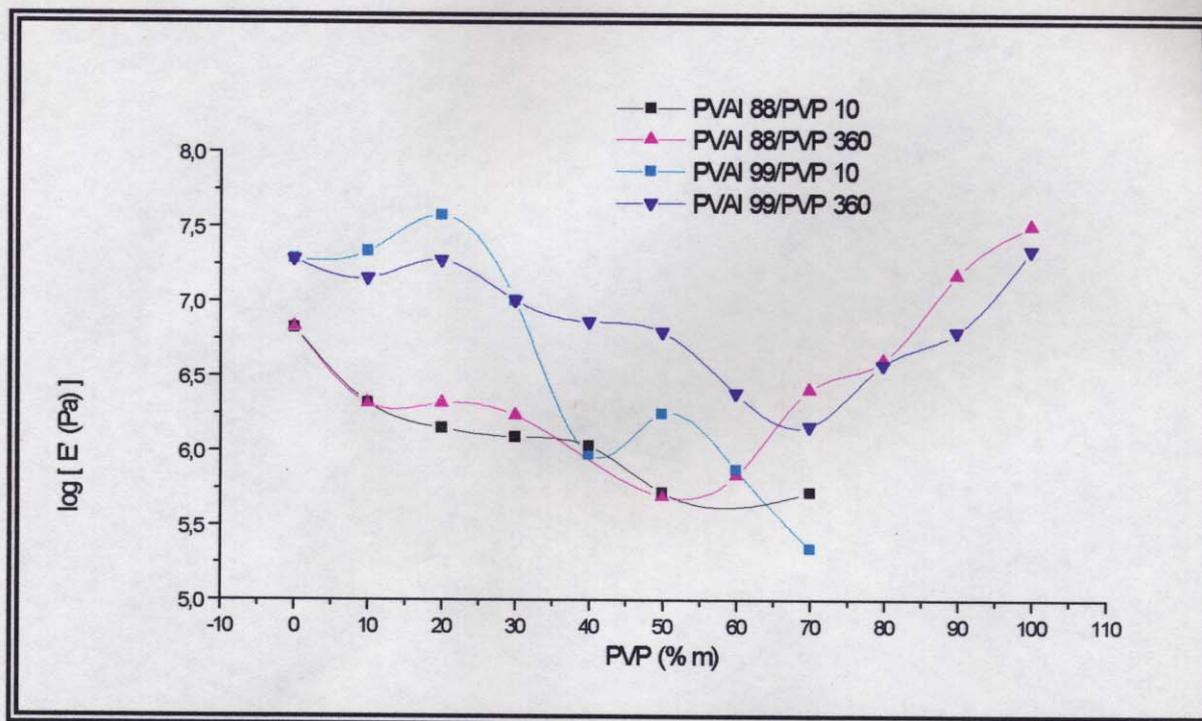


Figura 29. Dependência do módulo de armazenamento (E') em função da composição, a 200°C.

É interessante observar que o valor do módulo para as blendas PVAI 99/PVP 10 contendo até 20% em massa de PVP é maior que para as blendas PVAI 99/PVP 360.

O mesmo efeito da variação do módulo de E' em relação à massa molar do PVP que foi observado nos pares contendo PVAI 99, é visto nas blendas que contem PVAI 88. Porém, neste caso nota-se uma dependência maior nos valores do módulo de armazenamento na região elástica em função da composição, devido ao menor grau de cristalinidade do PVAI 88.

Conclusões

O estudo da influência da massa molar do PVP, no comportamento de fases das blendas de PVAI/PVP, mostrou que o PVP de baixa massa molar confere maior cristalinidade às blendas mesmo quando em altas porcentagens, quando comparado às blendas que contem PVP 360. Devido ao maior grau de cristalinidade do PVAI 99, as blendas compostas por este polímero também apresentaram maior grau de cristalinidade quando comparadas às respectivas blendas de PVAI 88.

A variação de capacidade calorífica (Δc_p) na transição vítrea, apresentou um comportamento similar, tanto com relação à variação de massa molar do PVP, como à variação do grau de hidrólise do PVAI, observando-se a não linearidade desta em função da composição das blendas, em consequência da não aditividade de volume, sugerindo que há interações fortes no sistema PVAI/PVP. Análises da largura da transição vítrea (ΔL) em função da composição, revelaram que as blendas compostas por PVP 10 possuem um número de relaxações maior que aquelas compostas por PVP 360, indicando que a densidade de interações presentes no primeiro caso é maior.

A dependência da transição vítrea com a composição não foi descrita pela teoria de Fox ou de Gordon-Taylor de forma satisfatória, provavelmente devido às fortes interações presentes no sistema PVAI/PVP.

A miscibilidade das blendas foi avaliada através da teoria de depressão do ponto de fusão de Flory-Huggins. Mesmo não sendo possível a obtenção de dados da temperatura de fusão de equilíbrio para as blendas, qualitativamente foi possível determinarem-se os valores dos parâmetros χ_{12} e B, os quais foram

negativos em todos os casos, indicando a miscibilidade do sistema independentemente da massa molar do PVP ou do grau de hidrólise do PVAI utilizados.

A existência de interações do tipo pontes de hidrogênio foi confirmada por dados de FTIR-ATR, observando-se claramente os deslocamentos da banda de carbonila do PVP quando na presença do PVAI e, da banda de hidroxila do PVAI quando na presença do PVP.

Os resultados de DMA também confirmaram a miscibilidade do sistema, onde observa-se a ocorrência de uma única transição vítrea. Entretanto, através desta técnica foi possível a detecção de relaxações secundárias, as quais não foram observadas por DSC. A existência de relaxações secundárias confirma a hipótese de haverem microambientes neste sistema, causados por flutuações na densidade de interações por pontes de hidrogênio.

As curvas de módulo de armazenamento, E' , em função da composição, mostraram os efeitos de reforço conferidos às propriedades mecânicas das blendas, pela fase cristalina e pelas cadeias de PVP. O PVP de alta massa molar atua como agente de reforço, assim como a fase cristalina de PVAI, enquanto que o PVP 10, apesar de ser mais rígido que o PVAI, favorece os movimentos de reptação das cadeias.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Walsh, D.J., *Polymer Blends*, em: "Comprehensive Polymer Science", Allen, G., Bevington, J. C., Booth, C., Price, C. (eds.), 1ªed., Pergamon Press, São Paulo, 1989, vol 2, p. 135-153.
- [2] Thomas, D. A., Sperling, L. H., *Interpenetrating Polymer Networks*, em: "Polymer Blends", Paul, D. R., Newman, S. (eds.), Academic Press Inc., New York, 1978, vol. 2, p. 3.
- [3] Utracki, L. A., "Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology", 1ªed., Hanser Publishers, New York, 1990, p.1-27.
- [4] Soderquist, M. E., Dion, R. P., *High Impact Polystyrene*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 12, p. 90-93.
- [5] Klempner, D., Berkowski, L., *Interpenetrating Polymer Networks*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol.8, p. 320.
- [6] Walsh, D.J., Rostami, S., *Advances in Polymer Science* 70 (1985) 121-130.
- [7] Manabe, S., Murakami, R., Takayanagi, M., *Memoirs of Faculty of Engineering Kyushu University*, 28 (1969) 295-312.
- [8] Olabisi, O.; Roberson, L. M. e Shaw, M. T., "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press Inc., New York, 1979. p. 19-64, 282-283.
- [9] Eguiazábal, J.I., Calahorra, E., Cortázar, M., Guzmán, G. M., *Makromol. Chem.* 187 (1986) 2439-2444.
- [10] Marten, F. L., *Vinyl Alcohol Polymers*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 17, p. 167-198.
- [11] Kanamoto, T., Kiyooka, S., Tovmasyan, Y., *Polymer* 31 (1990) 2039-2045.
- [12] Pshezhetskii, V.S., Rakhnyanskaya, A.A., Gaponenko, I.M., Nalbandyan, Yu. E., *Vysokomol. Soyed. A32*: 4 (1990) 784-787.
- [13] Van Gurp, M., *Inter. J. Polym. Mater.* 22 (1993) 219-229.
- [14] Nishio, Y., Suzuki, H., Sato, K., *Polymer* 35 (1994) 1452-1461.
- [15] Barabas, E. S., *N-Vinyl Amide Polymers*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (eds.), 2ªed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 17, p. 199-257.

- [16] Qipeng, G., *Eur. Polym. J.* **28** (1992) 1049-1051.
- [17] Ping, Z., Nguyen, Q. T. e Néel, J., *Macromol. Chem. Phys.* **195** (1994) 2107.
- [18] Nguyen, Q. T., Ping, Z., Néel, J., *J. Polym. Adv. Tech.* **5** (1994) 313-319.
- [19] Zang, H., Yin, J., *Makromol. Chem.* **191** (1990) 375-380.
- [20] Nishio, Y., Haratani, T. e Takahashi, T., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **28** (1990) 355-376.
- [21] Flory, P. J. "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [22] Hoffman, J. D. e Weeks, J. J., *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A*, **66** (1962) 13.
- [23] Ping, Z-H, Quang, T-N, Neel, J., *Makromol. Chem.* **189** (1988) 437-448.
- [24] Feng, H., Feng, Z. e Shen, L., *Polymer* **34** (1993) 2516.
- [25] Zhang, X., Takegoshi, K. e Hikichi, K., *Polymer* **33** (1992) 712-717.
- [26] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.* **10** (1942) 51-61.
- [27] Huggins, M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1712-1719.
- [28] Cowie, J. M. G., *Miscibility*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (eds.), 2^aed., John Wiley & Sons, New York, 1988, Supplement, p. 455-480.
- [29] Greco, P., Martuscelli, E., *Polymer* **30** (1989) 1475-1483.
- [30] Paglia, E. D., Beltrame, P. L., Canetti, M., Seves, A., Marcandalli, B., Martuscelli, E., *Polymer* **34** (1993) 996-1001.
- [31] Avella, M., Martuscelli, E., *Polymer* **29** (1998) 1731-1737.
- [32] Cesteros, L. C., Quintana, J. R., Fernández, J. A., Katime, I. A., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **27** (1989) 2567-2576.
- [33] Vachon, C., Vasco, M., Perrier, M., Prud'homme, J., *Macromolecules*. **26** (1993) 4023-4033.
- [34] Brown, M. E., "Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications", 1^a ed., Chapman and Hall Ltda, New York, 1988, p. 23-49.
- [35] Runt, J., Harrison, I. R. "Methods of Experimental Physics", vol. 16 B, 1980, 287-337.
- [36] Cimmino, S., Martuscelli, E., Silvestre, C., Canetti, M., De Lalla, C., Seves, A., *J Polym Sci Polym Phys.* **27** (1989) 1781.
- [37] Scott, R. L., *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 279.
- [38] Nishi, T. e Wang., T. T. *Macromoles* **8** (1975) 909.

- [39] Fukae, R., Yamamoto, T., Sangen, O., Saso, T., Kako, T., Kamachi, M., *Polym. J.* 22 (1990) 636-637.
- [40] McCrum, N. G., *J. Polym. Sci.* 27 (1958) 555-558.
- [41] Huelck, V., Thomas, D. A., Sperling, L. H., *Macromolecules* 5 (1972) 348-353.
- [42] Colmenero, J., Alegria, A., Alberdi, J. M., del Val, J. J., Ucar, G., *Am. Phys. Soc. Phys. Rev. B* 35 (1987) 3995-4000.
- [43] Lopatov, Y. S., Rosovitsky, V. F., Babkina, N. V., *Polymer* 34 (1993) 4697-4702.
- [44] Ceccorulli, G., Pizzoli, M., Scandola, M., Giovanni, C. A., Turturro, A., *Polymer* 30 (1989) 1251-1256.
- [45] Ceccorulli, G., Pizzoli, M., Scandola, M., *Polym. Commun.* 27 (1986) 228-230.
- [46] Elsevier Applied Sci. Publishers, **Developments in Polymer Characterisation (cap 5)**, Dawkins, J. V. (ed), London, 1986, 179.
- [47] Murayama, T., *Dynamic Mechanical Properties*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2^aed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 5, p. 299- 329.
- [48] Schmidt-Rohr, K., Kulik, A. S., Beckham, H. W., Ohlemacher, A., Pawelzik, U., Boeffel, C., Spiess, H. W., *Macromolecules* 27 (1994) 4733-4745.
- [49] Bartenev, G. M., Lomovskoi, V. A., Ovchinnikov, E. Yu., Karandashova, N. Yu., Tulinova, V. V., *Polym. Sci.: Serie A* 35 (1993) 1386-1393.
- [50] Fox, T. G., *Bull. Am. Phys. Soc.* 1 (1956) 123.
- [51] Gordon, M. e Taylor, J. S., *J. Appl. Chem.* 2 (1952) 493.
- [52] Araujo, M. A.; Stadler, R. e Cantow, H-J., *Polymer* 29 (1988) 2235.
- [53] Kwei, T. K., *J. Polym. Lett. Ed.* 22 (1984) 307.
- [54] Runt, J. P., *Crystallinity Determination*, em: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwits, J. I. (eds.), 2^aed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol 4, p. 482-518.
- [55] Mirabella, F. M., *Pract. Spectrosc.* 6 (1988) 85.
- [56] Abdel-Hakeem, N., *Polym Degrad. Stabil.* 36 (1992) 275-279.
- [57] Moharram, M. A., Rabie, S. M., Hamouly, W. S., *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 3025-3033.
- [58] Stadler, R., (comunicação pessoal).

[59] Roberts, G. E., White, E. F. T., *Relaxation Processes in Amorphous Polymers*, em: "The Physics of Glassy Polymers", Haward, R. N. (ed.), Applied Science Publishers Ltda., London, 1973, p. 153-218.