

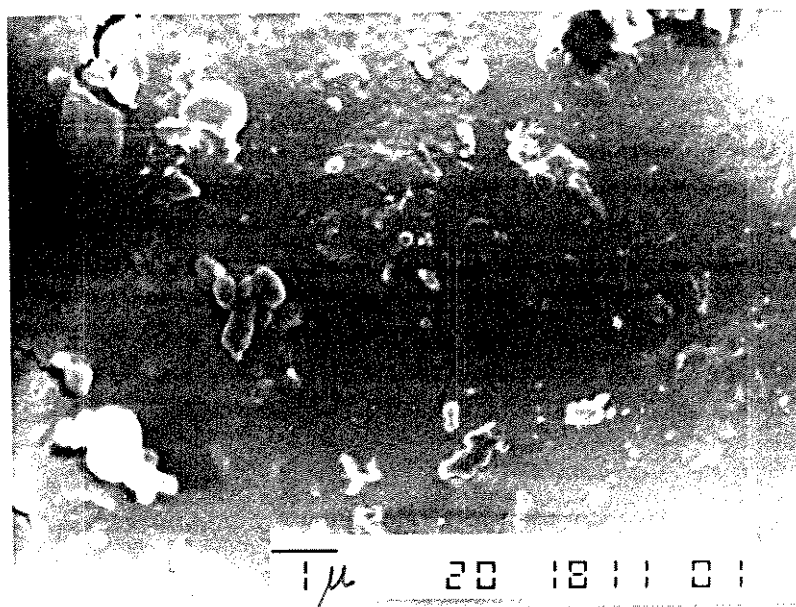


Figura 28) Superfície de PMMA da junção III, após a extração de PS com ciclohexano (MEV).

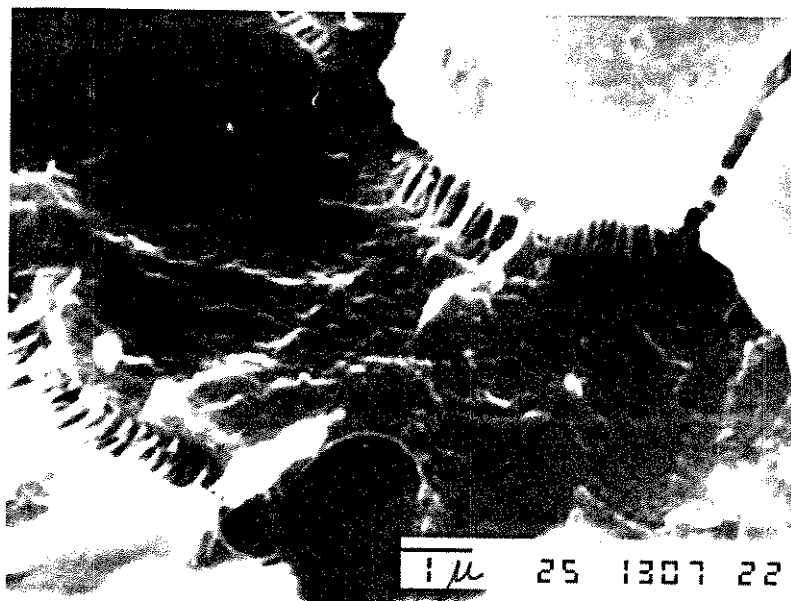


Figura 29) Superfície da junção I de PVDF/PMMA, após a extração de PMMA com clorofórmio (MEV).

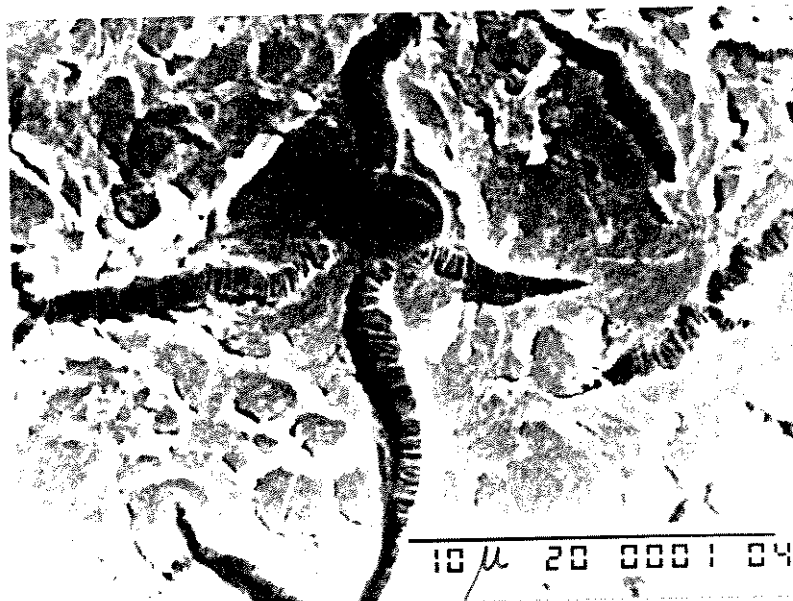


Figura 30) Superfície de PVDF prensado à 0,1 atm de pressão e $(185 \pm 5)^{\circ}\text{C}$, contra PMMA o qual foi extraído com clorofórmio (MEV).

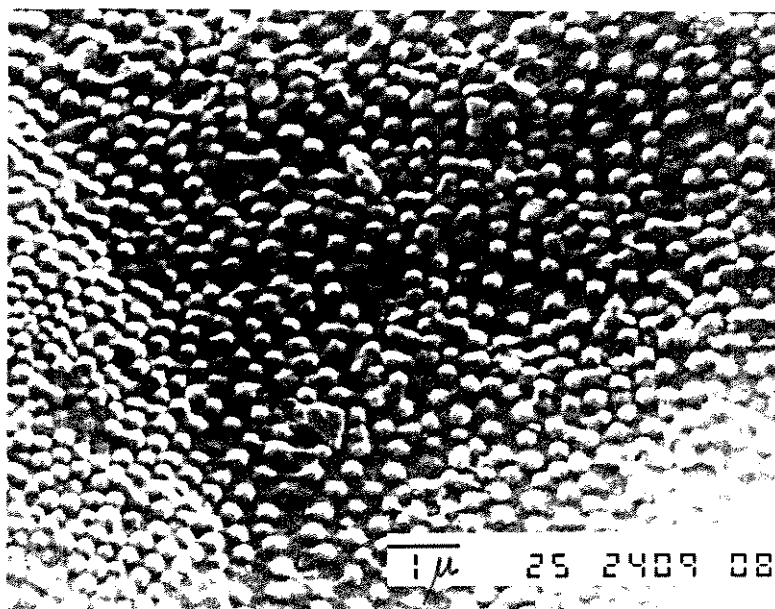


Figura 31) Filme da blenda de PVDF/PMMA (1:2), após extração com clorofórmio (MEV).

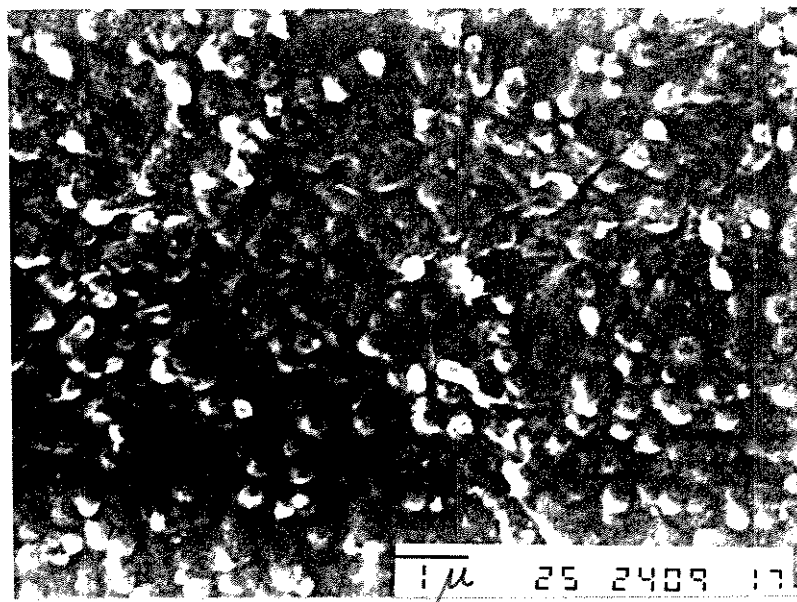


Figura 32) Filme da blenda PVDF/PMMA (1:4), após extração com clorofórmio (MEV).

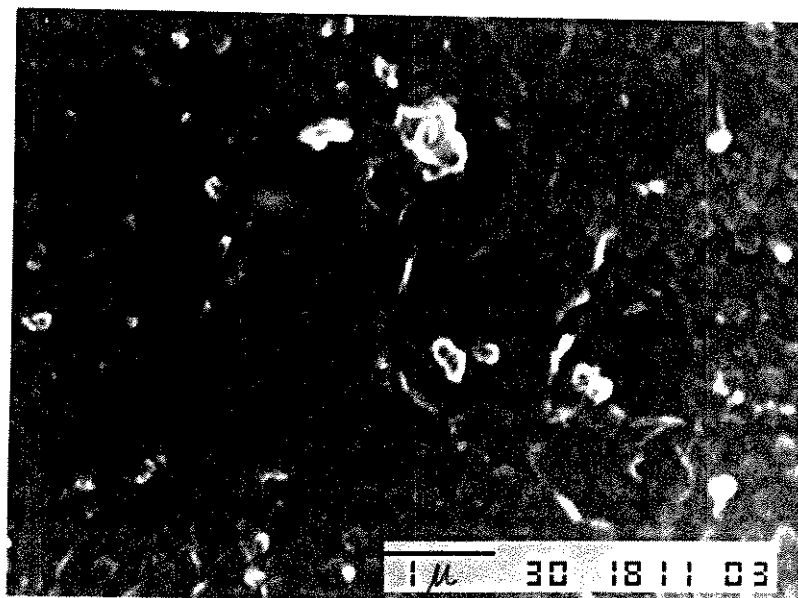


Figura 33) Filme da blenda PVDF/PMMA (2:1), após extração com clorofórmio (MEV).

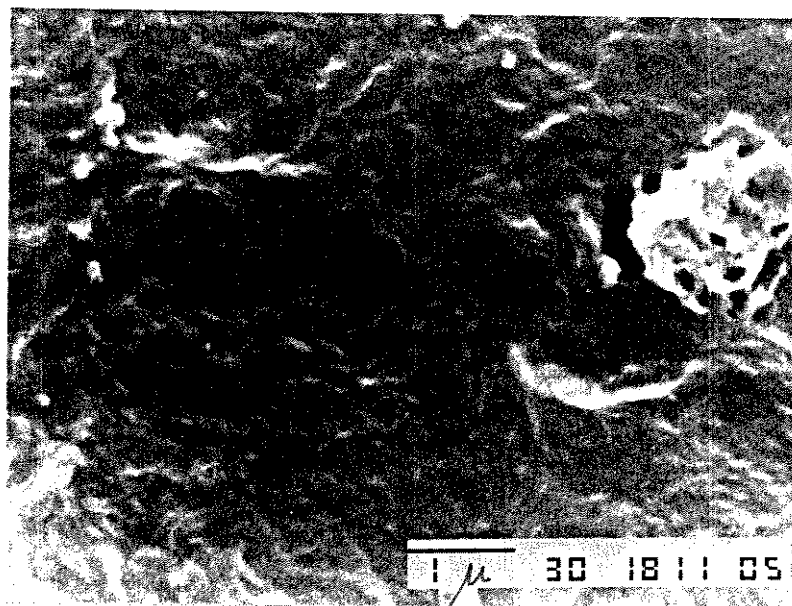


Figura 34) Filme da blenda PVDF/PMMA (4:1), após extração com clorofórmio (MEV).

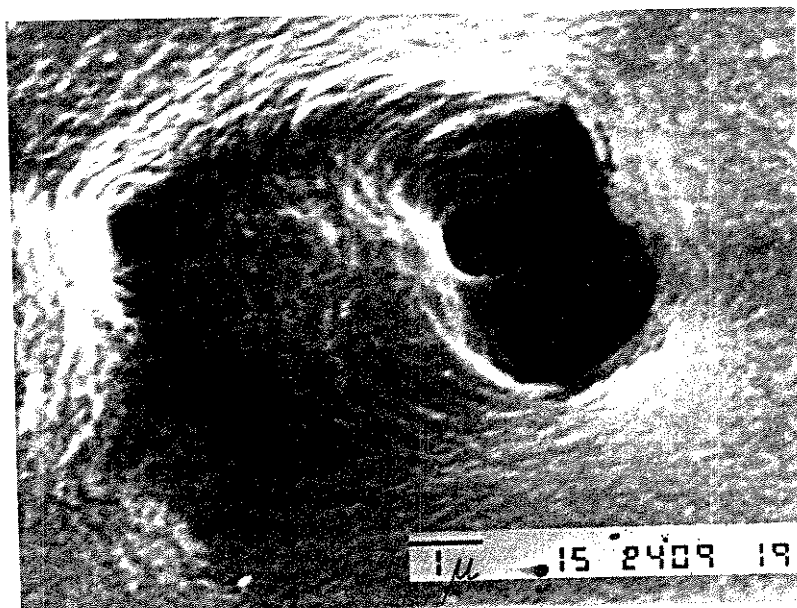


Figura 35) Filme de PVDF puro após extração com clorofórmio (MEV).

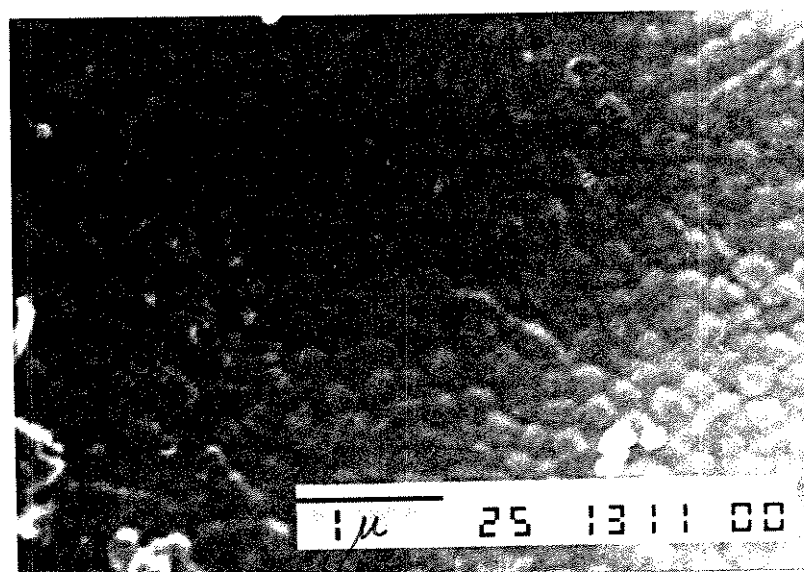


Figura 37) Blenda PVDF/PMMA (1:1) obtida no Brabender, após extração com clorofórmio (MEV).

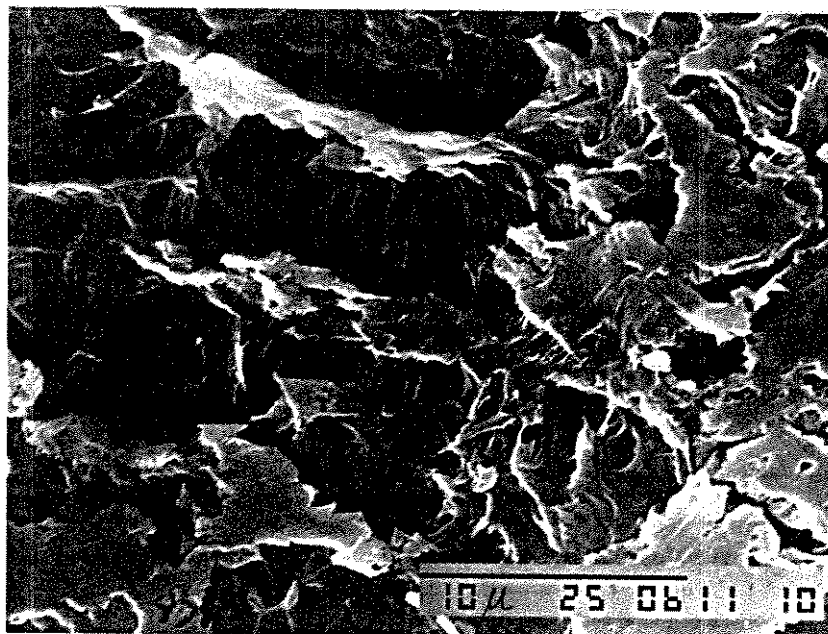


Figura 38) Superfície de PVDF da junção I de PVDF/PMMA, após extração de PMMA com ácido acético glacial.

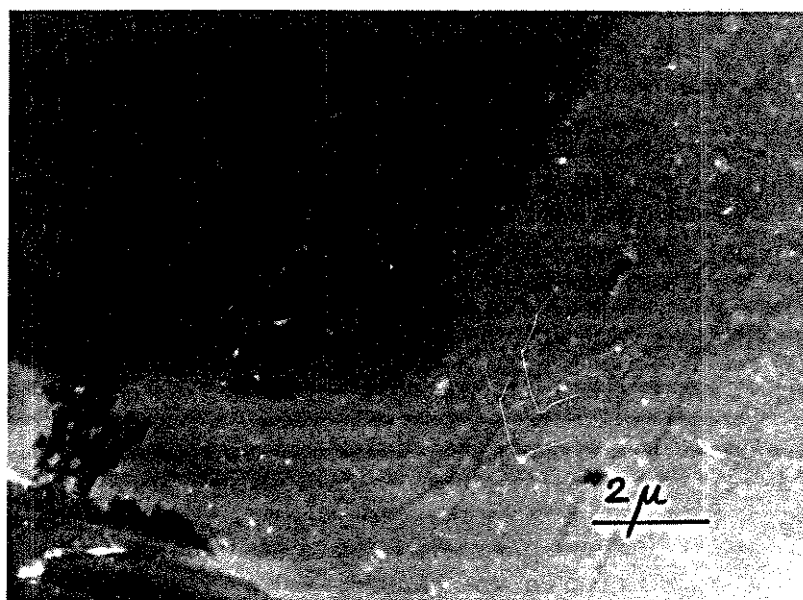


Figura 39) Corte da interface da junção I de PVDF/PMMA (TEM). Imagem formada por elétrons inelásticos ($\Delta E = 61$ eV).

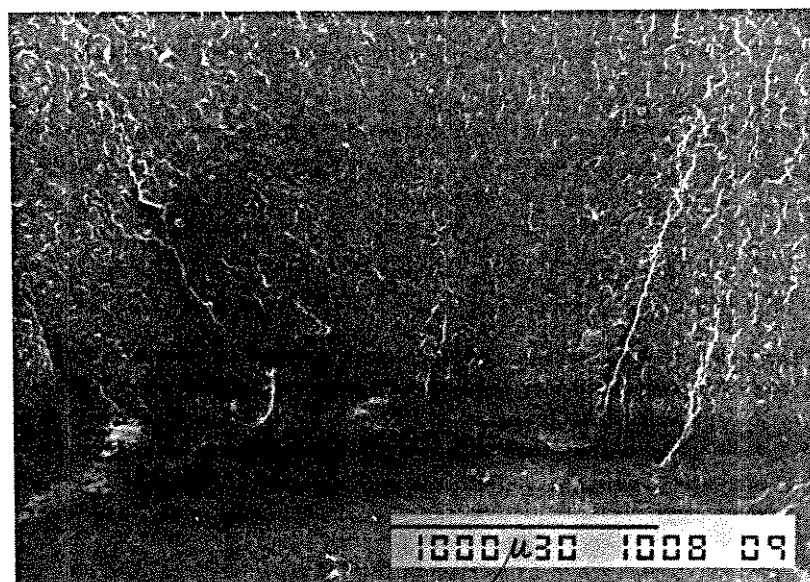


Figura 41) Superfície de fratura da junção I de PVDF/PMMA (MEV).

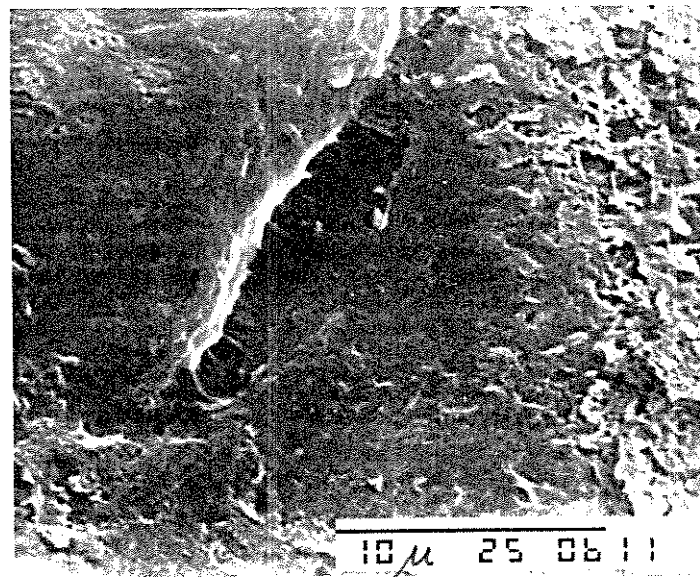


Figura 42) Superfície de PVDF da junção II de PVDF/PMMA, após a extração de PMMA com clorofórmio (MEV).

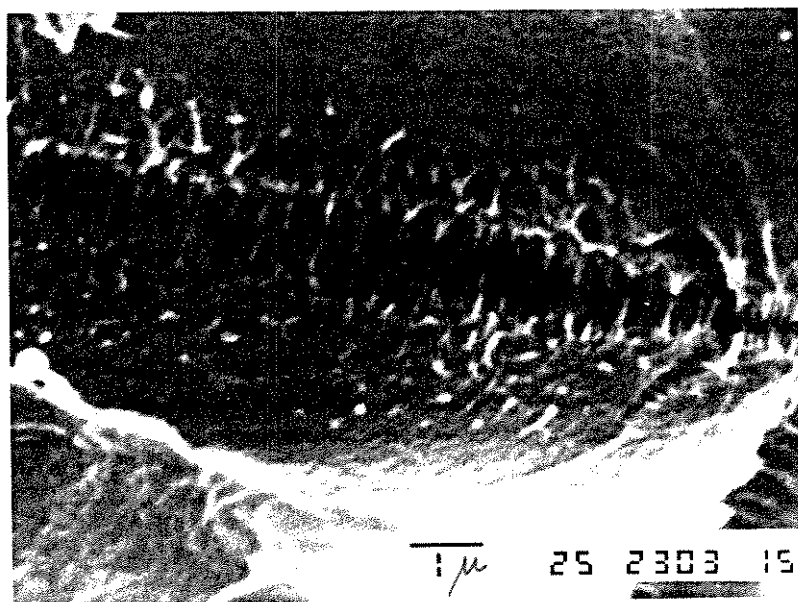


Figura 43) Superfície de PVDF da junção IV, compatibilizada com SMMA (4,8% de S), após extração com clorofórmio (MEV).



Figura 44) Superfície de PVDF da junção IV, compatibilizada com a blenda PMMA/PS (9,4% de PS), após extração com clorofórmio (MEV).

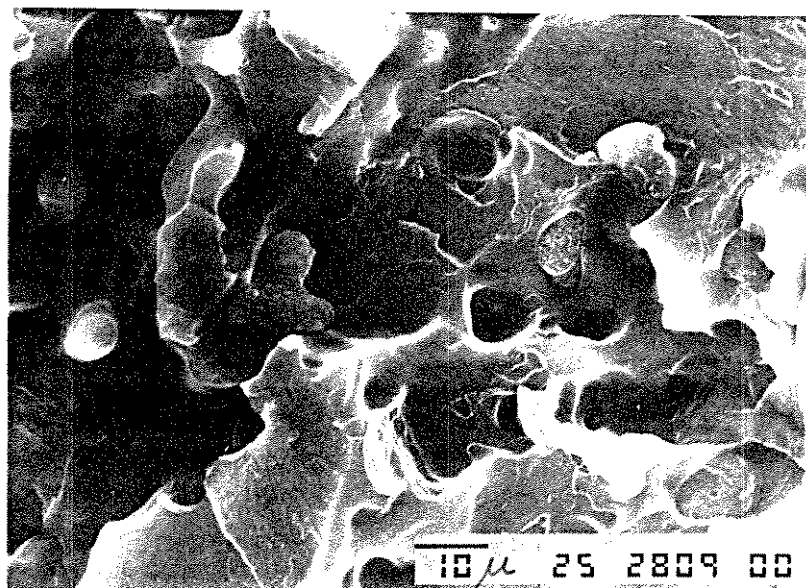


Figura 45) Superfície de fratura da blenda PVDF/PS (1:1), preparada no Brabender (MEV).

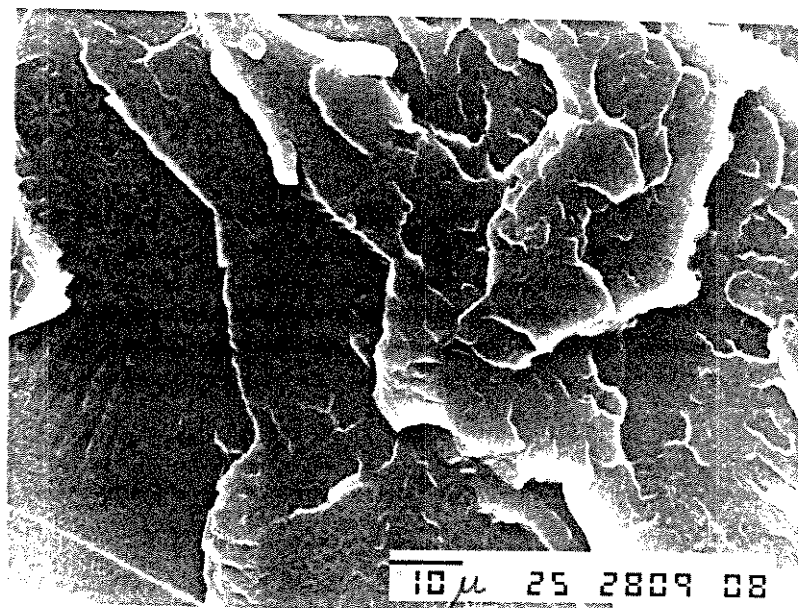


Figura 46) Blenda de PVDF/PS (1:1) preparada no Brabender, após extração com clorofórmio (MEV).

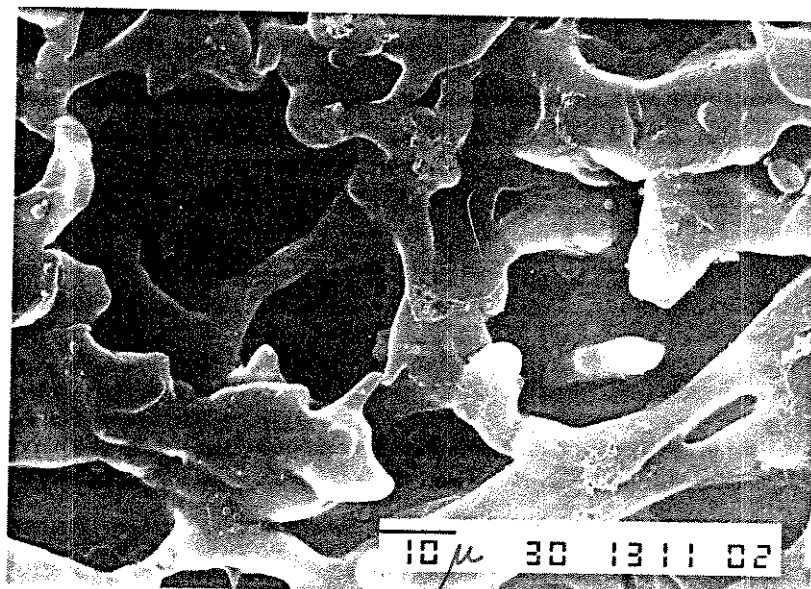
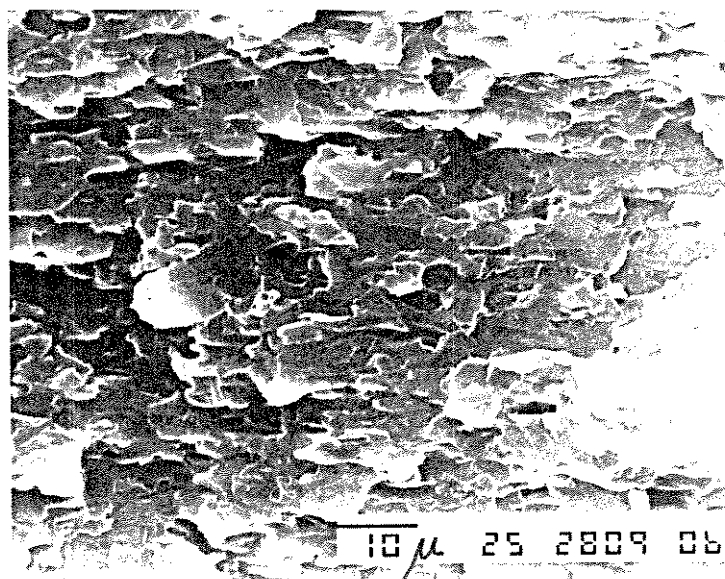
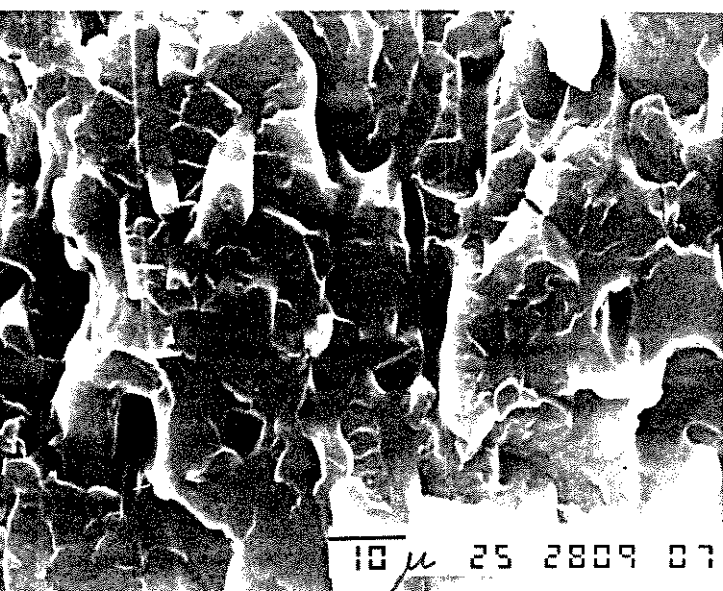


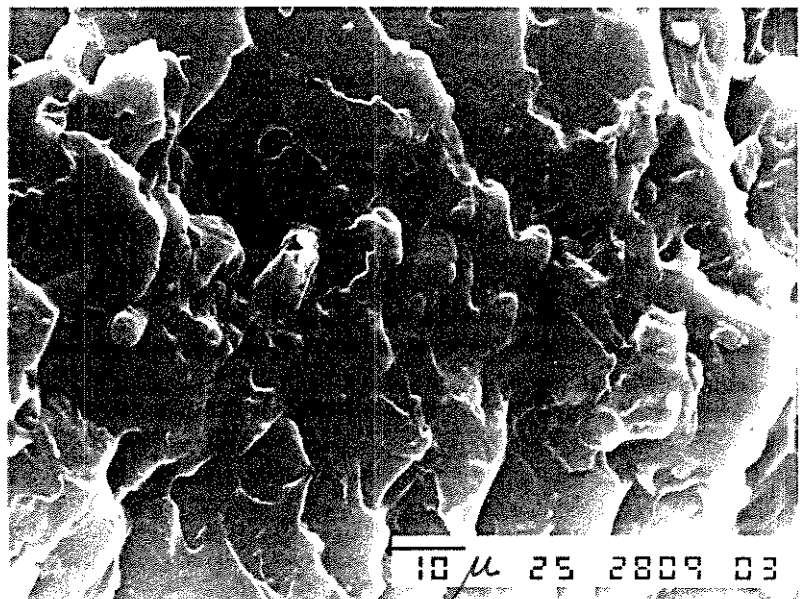
Figura 47) Superfície de fratura da blenda de PVDF/PMMA (1:1) preparada no Brabender (MEV).



a



b



c

Figura 48) Superfície de fratura da blenda obtida no Brabender : PVDF/PMMA/PS (a) 45/10/45; (b) 40/20/40 e (c) 33/33/33 (MEV).

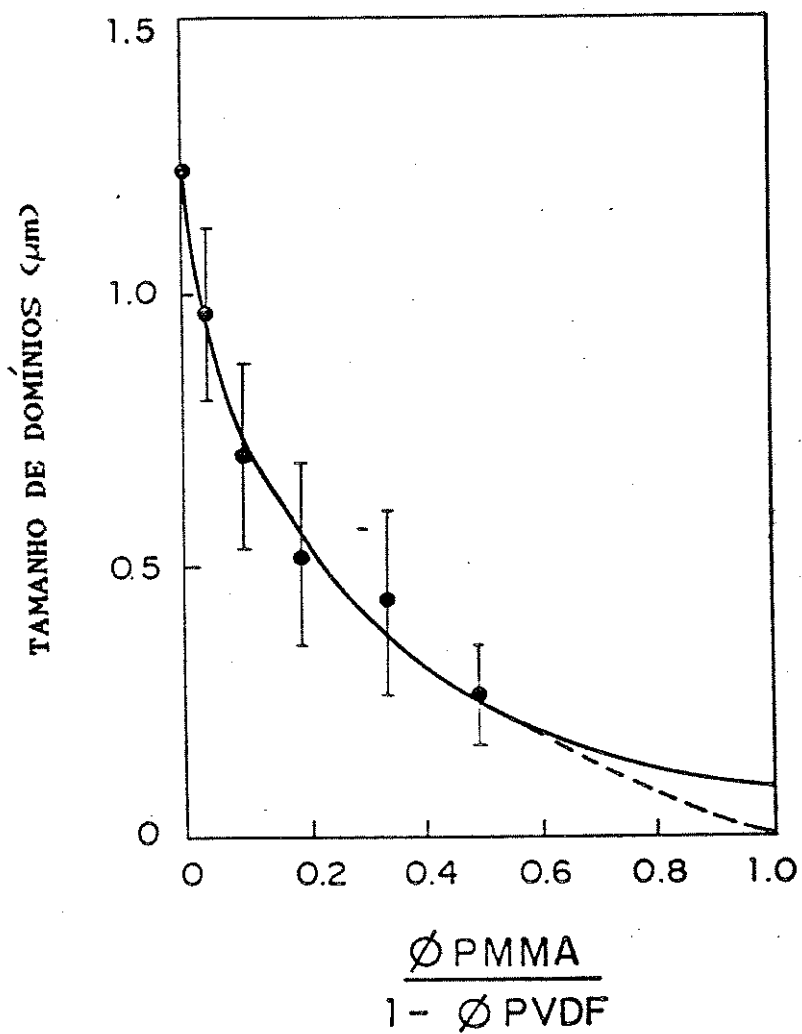


Figura 49) Variação dos tamanhos dos domínios de separação de fase da blenda ternária PVDF/PMMA/PS, obtida no Brabender, em função do teor de PMMA na blenda.

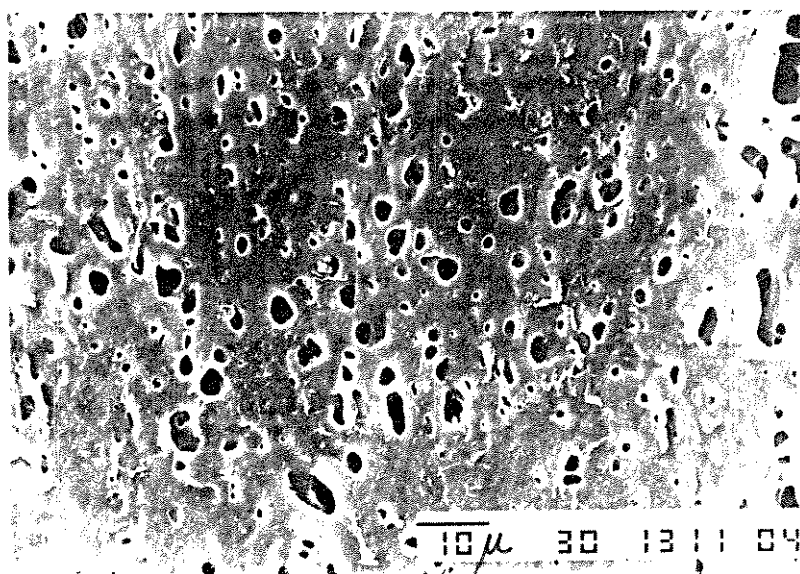


Figura 50) Blenda ternária de PVDF/PMMA/PS, obtida no Brabender, após extração com clorofórmio (MEV).

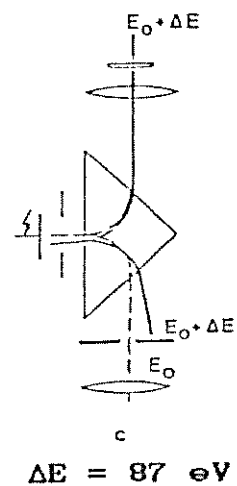
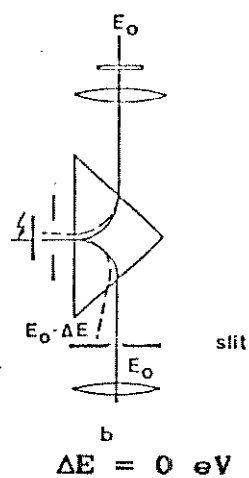
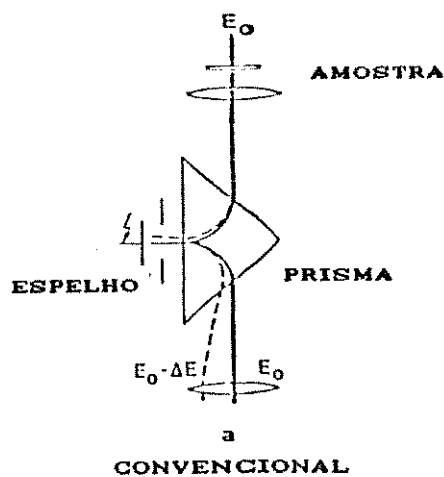


Figura 51) Filme da blenda PVDF/PMMA (70/30) (TEM). (a) Imagem convencional; (b) imagem formada somente por elétrons elásticos e (c) imagem formada somente por elétrons inelásticos ($\Delta E = 87 \text{ eV}$).

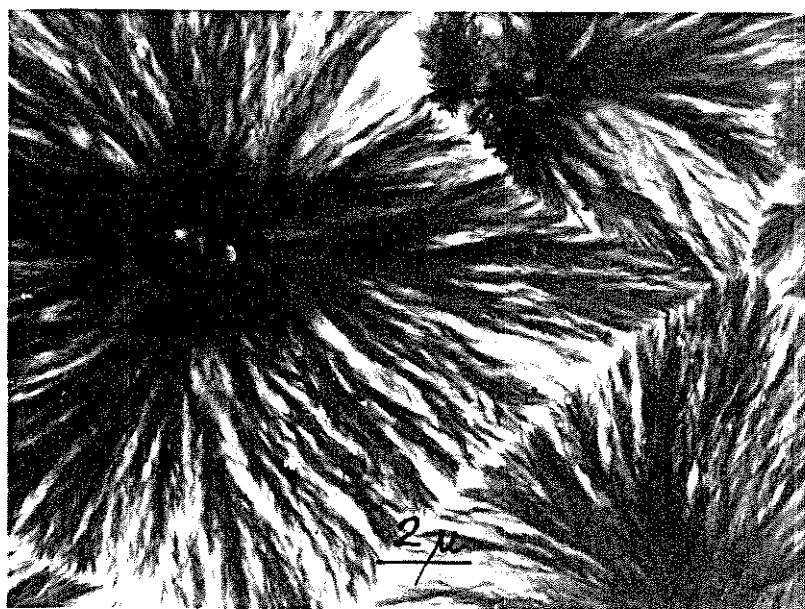


Figura 52) Filme de PVDF puro (TEM).

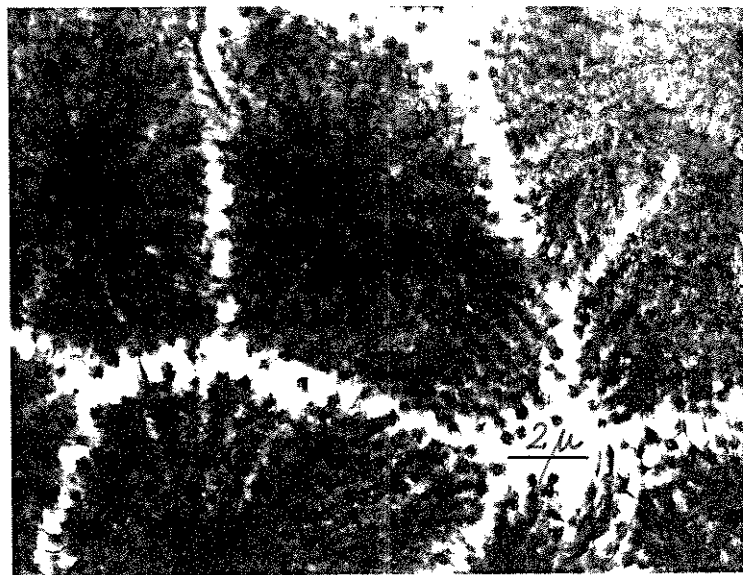


Figura 53) Filme da blenda PVDF/SMMA (4,8% de PS) (80/20) (TEM).

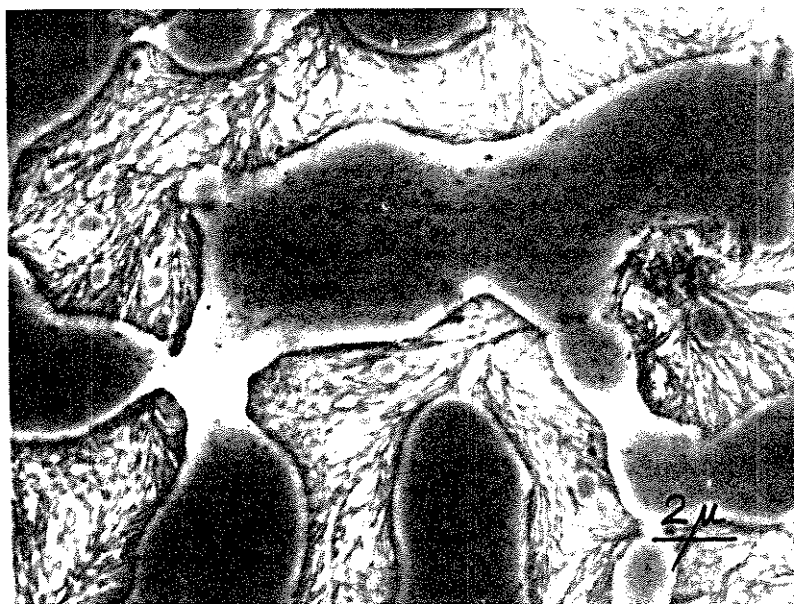
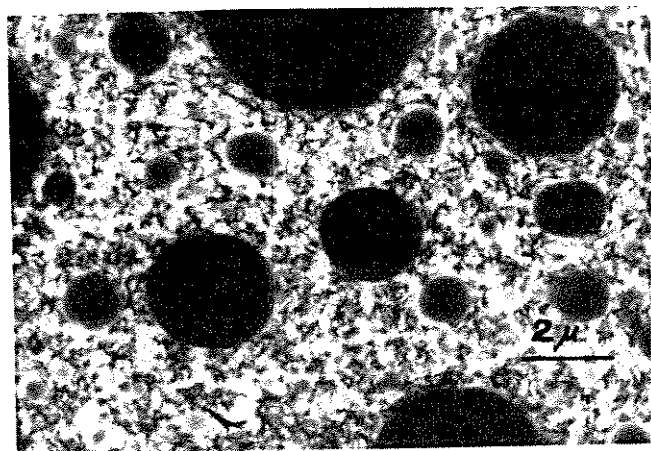
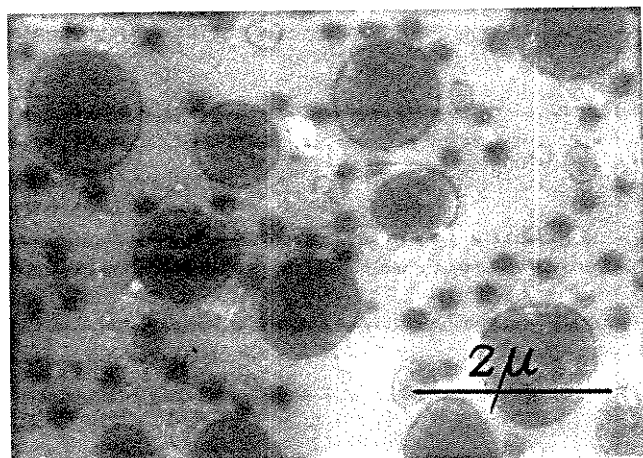


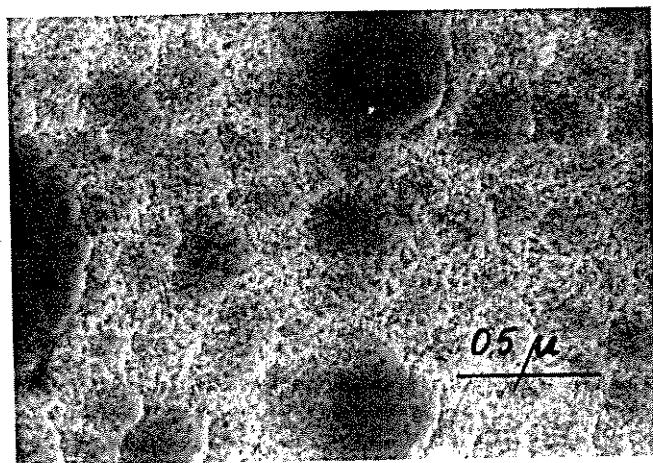
Figura 54) Filme da blenda PVDF/SMMA (40% de S) (80/20) (TEM).



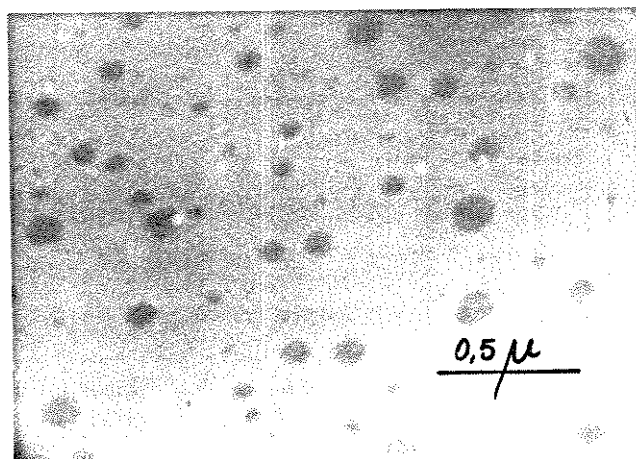
a



b



c



d

Figura 55) Filme da blenda: (a) PVDF/PS (80/20); (b) PVDF/PMMA/PS (45/33/22); (c) PVDF/PMMA/PS (21/61/18) e (d) PVDF/PMMA/PS (21/75/5) (TEM).

3. DISCUSSÃO

3.1. Adesão

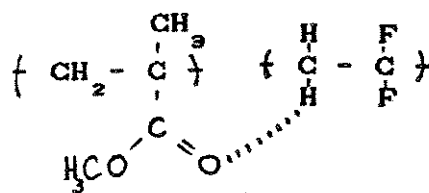
As propriedades mecânicas insatisfatórias de blendas imiscíveis podem ser atribuídas à baixa adesão nas interfaces polímero-polímero. Valores baixos de resistência à ruptura da Tabela 5 correspondem a baixos valores na Tabela 3, onde os sistemas imiscíveis, como PVDF/PS são observados.

A resistência mecânica de juntas de polímeros termoplásticos devida puramente à interações termodinâmicas é baixa, é da ordem da energia superficial. Para se obter juntas com boa resistência mecânica, deve haver um transporte de massa através da interface, o qual, na literatura (39), é considerado como um processo puramente de interdifusão de cadeias. Wu (39) propôs que a fim de obter uma forte junta adesiva, as cadeias do polímero devem difundir para formar uma espessura interfacial da ordem de tamanho mínimo de um "mesh" de entrelaçamento, favorecendo uma fratura coesiva. Quando a espessura interfacial é menor, ocorre fratura interfacial (57). Exemplos típicos de fratura coesiva são juntas de polímeros idênticos ou compatíveis, quando as interações entre as suas cadeias entrelaçadas são muito fortes.

Considerando-se a interdifusão em juntas de polímeros diferentes, a espessura interfacial característica é inversamente proporcional ao parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ) (52,89). Isto concorda com a proposta de Gennes de que a velocidade das moléculas de polímero através da interface entre pares miscíveis é proporcional a χ e à mobilidade das cadeias (46). Portanto para pares miscíveis, o movimento das moléculas de polímero através da interface é entalpicamente muito favorável. No item correspondente à morfologia das interfaces é discutida a

possibilidade de ocorrência de convecção, a qual contribui mais ainda para a espessura interfacial e para a força da junção. Neste caso, os valores de espessura e de força da junção devem ser superiores aos calculados pelas teorias que levam em conta somente a interdifusão, sem efeitos convectivos. A Tabela 3 mostra que as junções I de PVDF/PMMA apresentam valores de tensão de ruptura maiores que as junções I de PMMA/PS e de PVDF/PS (sem adesão).

PVDF/PMMA é um sistema polimérico miscível e vem sendo largamente estudado por vários grupos (10,33,39,51,76-84). PVDF e PMMA são miscíveis no estado amorfo em todas as composições. A miscibilidade se dá através de pontes de hidrógeno (81) (Figura 24), cuja entalpia de formação envolvida é de $\Delta H = - 1,9$ kcal/mol (84). O parâmetro de interação (χ) para este sistema varia com a composição, numa faixa de -0,1 a -0,7 (76-82).



$$\Delta H = - 1,9 \text{ kcal/mol}$$

Figura 24) Representação molecular da interação entre PVDF e PMMA, através da formação de ponte de hidrogênio.

As junções I de PVDF/PMMA são coesivas e apresentam alta resistência à ruptura (Tabela 2), ($21,5 \pm 4,8$ MPa), enquanto que as junções I de PVDF/PS não apresentam adesão, indicando que não ocorre interações específicas atrativas entre os dois polímeros. Uma provável razão para isto é que tanto PVDF como o PS são retiradores de elétrons, dificultando a interação intermolecular.

Blendas de PMMA/PS apresentam valores de $\chi = 0,01$, intermediários entre os valores para PVDF/PMMA e PVDF/PS. Juntas de PMMA/PS apresentam, assim adesão intermediária entre aquelas de PVDF/PMMA e PVDF/PS. O teste de adesão mostra-se, portanto, bastante seletivo em relação à miscibilidade de pares poliméricos.

As junções I de PVDF/PMMA preparadas com PMMA de peso molecular baixo apresentaram valores de tensão de ruptura aproximadamente 50% maior que as junções I de PVDF/PMMA preparadas com PMMA de alto peso molecular. Este resultado está de acordo com a teoria de de Gennes, que propõe o coeficiente de difusão, D, inversamente proporcional ao peso molecular (item 1.2 da introdução).

Para temperaturas de trabalho de 185°C , variando o tempo de contato (1,0, 2,5 e 6,0 horas), não houve variação nos valores de tensão de ruptura e nem nos valores de trabalho de adesão prática. Variações de tensão de ruptura com o tempo de contato só foram observados com temperaturas de trabalho abaixo do ponto de fusão do PVDF (145°C). A 185°C , mesmo com uma hora de contato, as junções PVDF/PMMA já apresentam valores de resistência à ruptura muito elevados, os quais não se diferenciam dos valores obtidos para junções de tempos de contato mais longos.

As junções obtidas a 145°C apresentaram interfaces planas e baixa resistência à ruptura. Esta temperatura, embora abaixo do ponto de fusão do PVDF, permite a mobilidade das cadeias das regiões amorfas do PVDF e as forças termodinâmicas são suficientemente altas para favorecer a adesão, que é aumentada com o tempo de contato.

O teste de adesão também se mostrou bastante útil para avaliação de compatibilizantes. A Tabela 4 mostra que a força da junção PVDF/PS varia com a introdução de um filme fino de copolímero entre os tarugos dos polímeros puros. PMMA mostrou ser o melhor compatibilizante para este sistema ($23,2 \pm 2,7$ MPa). Observou-se que a força da junção diminui com o aumento do teor de S na composição do copolímero SMMA.

Copolímeros bloco e "graft" são frequentemente utilizados como compatibilizantes para blendas de polímeros imiscíveis (90,91). Nestes casos, cada bloco é pelo menos parcialmente miscível com um dos componentes da blenda e o copolímero está localizado na interface entre as fases imiscíveis, aumentando a adesão entre eles. Há alguns exemplos do uso de copolímeros estatísticos como compatibilizantes descritos na literatura (9,21-23,91-95). A miscibilidade em blendas de polímeros tem sido relacionada às interações intermoleculares específicas. A miscibilidade entre copolímeros estatísticos e homopolímeros pode ser até maior que a esperada, quando se considera somente interações intermoleculares. Porém, quando há repulsão entre os constituintes do copolímero, repulsões intramoleculares contribuem para a entalpia de mistura, tornando-a mais exotérmica. Nos copolímeros de SMMA, a repulsão intramolecular não é muito alta, pois o parâmetro de interação de Flory-Huggins para o sistema PMMA/PS tem um valor baixo ($\chi = 0,01$) (85).

Os resultados de tensão de ruptura obtidos para junções de PVDF/PS compatibilizadas com copolímeros estatísticos SMMA, com diferentes teores de S podem ser relacionados com os valores de energia de interação, B, para a mistura de segmentos. O valor de B para os pares PVDF/SMMA e PMMA/SMMA pode ser obtido a partir de dados da literatura para o parâmetro de interação de Flory-Huggins, χ , para PVDF/PMMA (39) e PMMA/PS (85) e parâmetro de solubilidade, δ , para PVDF e PS, usando as equações (2) e (7).

O valor de δ para PVDF é de $11 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ (98), o qual foi calculado em dimetilacetamida. Substituindo os dados da literatura, $\chi_{\text{PVDF/PMMA}} = -0,7$, $\chi_{\text{PMMA/PS}} = 0,01$ e $\delta_{\text{PS}} = 8,9 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$, obtivemos os seguintes valores de B:

$$B_{\text{PVDF/PMMA}} = -17,3 \times 10^6 \text{ J.m}^{-2}$$

$$B_{\text{PMMA/PS}} = 0,2 \times 10^6 \text{ J.m}^{-2}$$

$$B_{\text{PVDF/PS}} = 18,4 \times 10^6 \text{ J.m}^{-2}$$

A partir da interação entre os copolímeros e cada homopolímero da junção, os valores de B podem ser obtidos por:

$$B_{\text{PVDF/SMMA}} = B_{\text{PS/PVDF}} \cdot \phi_S^{\text{COPOL}} + B_{\text{PMMA/PVDF}} \cdot \phi_{\text{MMA}}^{\text{COPOL}} - B_{\text{PS/PMMA}} \cdot \phi_S^{\text{COPOL}} \cdot \phi_{\text{MMA}}^{\text{COPOL}} \quad (22)$$

$$B_{\text{PS/SMMA}} = B_{\text{PS/PS}} \cdot \phi_S^{\text{COPOL}} + B_{\text{PS/PMMA}} \cdot \phi_{\text{MMA}}^{\text{COPOL}} - B_{\text{PS/PMMA}} \cdot \phi_S^{\text{COPOL}} \cdot \phi_{\text{MMA}}^{\text{COPOL}} \quad (23)$$

onde, ϕ_S^{COPOL} e $\phi_{\text{MMA}}^{\text{COPOL}}$ são frações volumétricas de estireno e metil metacrilato no copolímero SMMA.

Valores de $B_{\text{PMMA/SMMA}}$ variam de 0 a $0,2 \cdot 10^6 \text{ J.m}^{-2}$ para toda a faixa de composição, enquanto que uma grande variação de $B_{\text{PVDF/SMMA}}$ pode ser observada, como mostra a Figura 25. Para frações de S no copolímero maiores que 0,5, os valores de $B_{\text{PVDF/SMMA}}$ são positivos, correspondendo à uma interação desfavorável, a qual é confirmada pelos baixos valores de resistência à ruptura das junções PVDF/compatibilizante/PS.

Uma vez verificado que o PMMA é o melhor compatibilizante para a blenda PVDF/PS, amostras contendo diferentes teores de PMMA foram obtidas em misturador Brabender. Para efeito de comparação foram também obtidas blendas de PVDF/PS (sem PMMA), PMMA/PS e PVDF/PMMA.

As blendas foram submetidas a ensaios mecânicos, cujos resultados estão na Tabela 5. No caso das blendas binárias os valores de tensão de ruptura concordam com o teste de adesão para cada par de polímero: PVDF/PMMA > PMMA/PS > PVDF/PS. Blendas de PVDF/PS com 10% de PMMA apresentam tensão de ruptura 40% maior que aquelas sem compatibilizantes. Blendas de PVDF/PS com 33% de PMMA apresentam valores de tensão de ruptura comparáveis aos da blenda miscível PVDF/PMMA.

Homopolímeros são raramente utilizados como compatibilizantes. Há poucas blendas poliméricas ternárias descritas na literatura (21,96,97). A energia de interação para a mistura de segmentos de polímeros, B, pode ser obtido para uma blenda ternária PVDF/PMMA/PS a partir dos valores de $B_{PVDF/PMMA}$, $B_{PVDF/PS}$ e $B_{PMMA/PS}$, usando a seguinte equação (21):

$$B = B_{PVDF/PMMA} \frac{(\phi_{PMMA})^2}{1 - \phi_{PVDF}} + B_{PVDF/PS} \frac{(\phi_{PS})^2}{1 - \phi_{PVDF}} + \Delta B \frac{\phi_{PMMA} \phi_{PS}}{(1 - \phi_{PVDF})^2} \quad (24)$$

onde, ϕ_i é a fração volumétrica do componente i e

$$\Delta B = B_{PVDF/PMMA} + B_{PVDF/PS} - B_{PMMA/PS}$$

Os valores de B para a blenda ternária de PVDF/PMMA/PS foram obtidos em função da composição, como é mostrado na Figura 26. Para valores de $\phi_{PMMA} / (1 - \phi_{PVDF})$ maiores que 0,55, B é

negativo. Isto explica o alto valor de tensão de ruptura para a blenda de PVDF/PMMA/PS (1:1:1) ($\phi_{\text{PMMA}} / (1 - \phi_{\text{PVDF}}) = 0,5$) mostrado na Tabela 5., o qual é comparável ao valor obtido para blends miscíveis de PVDF/PMMA.

3.2. Morfologia

3.2.1. Morfologia da interface polímero-polímero

As junções I de PVDF/PS que tiveram PS extraído por CHCl_3 , apresentam superfícies remanescentes de PVDF bastante regulares, lisas, o que confirma a imiscibilidade dos dois polímeros (Figura 27). O mesmo foi observado nas interfaces de PMMA/PS, que possuem miscibilidade limitada ($\chi = 0,01$) (85) (Figura 28). Ao contrário, junções I de PVDF/PMMA que tiveram PMMA extraído em CHCl_3 , mostram superfícies remanescentes de PVDF com estruturas bastante complexas, contendo fibrilas, o que lembra estruturas de "crazes" (Figura 29).

Interfaces de placas de PVDF e PMMA prensadas a $(185 \pm 5)^\circ\text{C}$ e à baixa pressão (0,1 atm), cujo PMMA foi extraído, mostram que também ocorre a formação de estruturas fibrilares (Figura 30), verificando-se que a pressão não influencia a sua formação.

A extração do PMMA pelo clorofórmio se dá facilmente. Isto se deve ao fato de que a interação do PMMA com CHCl_3 ($\chi = -0,795$) (86) é maior do que a interação entre PVDF e PMMA ($\chi = -0,70$) (39). A fim de eliminar uma possível alteração das estruturas formadas causada pela saída do solvente na temperatura ambiente, na qual as cadeias de PVDF tem certa mobilidade, o clorofórmio foi eliminado por liofilização.

Para se verificar o efeito do solvente sobre a morfologia da interface, dois controles foram feitos:

1.^o controle - Filmes das blendas obtidos a partir de soluções de PVDF/PMMA em dimetilformamida com diferentes proporções de polímeros foram secos, deixados em clorofórmio, liofilizados e observados no MEV. Estes apresentaram estruturas globulares, sem a presença de fibrilas. A formação destas estruturas globulares pode ser explicada da seguinte maneira. Com a extração de PMMA, resta uma camada pouco densa de PVDF em contato com CHCl_3 . Uma vez que CHCl_3 não é um bom solvente para PVDF, a camada de PVDF tende a contrair para diminuir a área de contato entre PVDF e CHCl_3 . A ordem, tamanho e número de estruturas globulares variam com o teor inicial de PMMA na blenda: blendas de PVDF/PMMA (1:2) (Figura 31) mostram um número maior de estruturas globulares/unidade de área que as blendas PVDF/PMMA (1:4) (Figura 32), sendo que as primeiras, PVDF/PMMA (1:2), apresentam glóbulos de diâmetro menor. Isto é esperado uma vez que uma camada mais densa é deixada após a extração de CHCl_3 . Estruturas semelhantes foram observadas para blendas de outras composições imersas em CHCl_3 . No caso de blendas com teores mais elevados de PVDF, os glóbulos não são mais observados (Figuras 33, 34 e 35). Observou-se que blendas contendo mais que 97% de PMMA dissolvem em CHCl_3 , e assim, um diagrama de fase ternário para PVDF/PMMA/ CHCl_3 é proposto (Figura 36). O mesmo tipo de estrutura foi observado em blendas obtidas por mistura mecânica dos polímeros fundidos em um misturador Brabender, que foram colocadas em CHCl_3 e liofilizadas (Figura 37).

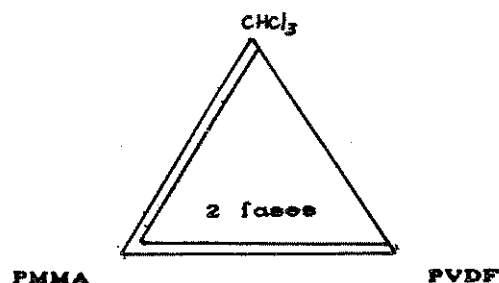


Figura 36) Diagrama de fase ternário proposto para o sistema PVDF/PMMA/ CHCl_3 .

2º controle - Para a extração do PMMA das junções I de PVDF/PMMA foram testados outros solventes: tolueno, benzeno, xileno e ácido acético glacial. Os três primeiros solventes não dissolveram totalmente o PMMA, num período de tempo de uma semana. O ácido acético glacial dissolveu o PMMA em 48 horas de contato. As interfaces das junções I de PVDF/PMMA, cujo PMMA foi extraído em ácido acético glacial, foram observadas no MEV. As superfícies remanescentes de PVDF mostram estruturas fibrilares semelhantes às observadas com clorofórmio (Figura 38). A ocorrência das estruturas, portanto, independe do solvente usado.

Os resultados do 1º e 2º controles comprovam que as estruturas fibrilares observadas nas interfaces das junções não são causadas pelo solvente, durante a extração do PMMA. São decorrentes do transporte de massa na interface quando os dois polímeros fundidos são colocados em contato. Esta afirmação foi ainda comprovada por microscopia eletrônica de transmissão. Um corte da interface difusa da junção I de PVDF/PMMA foi observado no MET. A micrografia eletrônica de transmissão (Figura 39) mostra que a interface tem um perfil bastante acidentado, o que concorda com o observado por MEV., nas junções I de PVDF/PMMA, onde PMMA foi extraído com clorofórmio. O contraste foi aumentado, utilizando-se na formação da imagem apenas elétrons inelásticos, monocromáticos, com perda de energia $\Delta E = 61$ eV.

Na junção PVDF/PMMA, a entalpia de mistura é bastante negativa, o que favorece um intenso transporte de material através da interface. Se o transporte de massa ocorresse somente por interdifusão, como proposto na literatura (39), as interfaces observadas seriam homogêneas, sem estruturas fibrilares, como foi observado nos filmes das blendas. Isto sugere que o transporte de massa ocorre em grande parte por convecção. Flutuações de tensão interfacial polímero-polímero podem favorecer movimentos convectivos para diminuir a energia interfacial. O abaixamento da energia interfacial ocorre com a expansão geométrica da interface,

onde a tensão interfacial é baixa. Onde a tensão interfacial é mais alta ocorre contração da interface. Este é o conhecido efeito Marangoni (87).

A interface PVDF/PMMA não é plana, mas sim, ovalada (Figura 40). Esta forma deve-se ao fato de que, no estado fundido, o polímero tende a fluir com a pressão aplicada, mas o atrito das cadeias que estão em contato com as paredes é maior do que o das cadeias localizadas na região central. Além disso, este formato permite aumentar a área de contato, uma vez que energia livre de mistura é negativa. Junções de PVDF/PS, com elevada tensão interfacial apresentam interfaces planas, o que faz com que a área de contato entre os dois polímeros imiscíveis seja mínima.

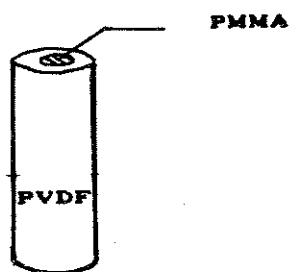


Figura 40) Representação da interface e do processo de fratura da junção I de PVDF/PMMA.

As junções I de PVDF/PMMA apresentam uma interface bem difusa, com fratura coesiva e vítrea, sem regiões de deformação. A MEV da superfície de fratura (Figura 41) mostrou que há uma região central formada por PMMA e um anel ao seu redor de PVDF.

Junções I de PVDF/PMMA, preparadas a 145°C apresentaram interface regular, sem estruturas complexas (Figura 42), concordando com a baixa resistência à ruptura (Tabela 3). Nesta temperatura, não ocorre fusão do PVDF, porém há uma certa mobilidade das cadeias de PVDF da superfície que permite uma limitada adesão com PMMA.

Quando filmes do copolímero estatístico SMMA foram utilizados como compatibilizantes na junção de PVDF/PS, as mesmas estruturas fibrilares foram observadas na interface (Figuras 43), porém em menor quantidade para a mesma área. A morfologia variou com o teor de S no copolímero. Para copolímeros contendo fração de S maior que 40%, a morfologia da interface é semelhante àquela observada para as juntas de PVDF/PS não compatibilizadas. Quando a blenda de PMMA/PS foi utilizada como compatibilizante, a mesma estrutura macroscópica foi observada, mas ao invés de estruturas fibrilares internas que ocorrem com copolímeros contendo o mesmo teor de S, observaram-se pequenas cavidades (Figura 44). Esta morfologia pode ocorrer devido à segregação de domínios de PS pelo PVDF e PMMA.

3.2.2 Morfologia de blendas obtidas por fusão

A morfologia das blendas obtidas no misturador Brabender foi observada de duas formas: i) fraturando-as em nitrogênio líquido e ii) colocando-as em clorofórmio, seguido de liofilização. As superfícies de fratura de blendas de PVDF/PS observadas no MEV mostraram domínios de separação de fase bem destacados (Figura 45). Quando o PS é extraído com clorofórmio resta uma estrutura muito porosa (Figura 46). Para as blendas de PVDF/PMMA a mistura é efetiva, apresentando superfície de fratura bastante homogênea (Figura 47). Todas as blendas foram preparadas nas mesmas condições. Mesmo em blendas de PVDF/PMMA foram observados domínios pequenos, demonstrando que as condições de mistura não foram suficientes para garantir completa dispersão.

Blendas ternárias de PVDF/PMMA/PS apresentam domínios de separação de fase, cujo tamanho decresce com o aumento da proporção de PMMA (Figura 48). Tal morfologia concorda com os

resultados de ensaio mecânico apresentados na Tabela 5, bem como com a variação da energia de interação, B, para a blenda ternária com o teor de PMMA, conforme apresentado na Figura (49).

A tensão interfacial governa a miscibilidade e o tamanho dos domínios das fases obtidas nas mistura de polímeros. Para polímeros imiscíveis como PVDF e PS, a tensão interfacial, γ , é alta, a ordem de 10^{-2} N/m. Se for aplicado um cisalhamento elevado, da ordem de 10^4 N/m², obter-se-ia uma dispersão com domínios de aproximadamente $1\mu\text{m}$ de raio, R, de forma que $\gamma/R = 10^4$ N/m². À medida que a tensão interfacial diminui, com o mesmo cisalhamento é possível obter domínios menores. Assim, qualquer agente compatibilizante que diminua a tensão interfacial entre a fase dispersa e a matriz, diminui também o tamanho dos domínios.

Quando blendas de PVDF/PMMA foram expostas ao clorofórmio, não foi observada uma estrutura porosa, ao contrário de blendas de PVDF/PS, que mostraram poros bastante abertos com a saída de PS (Figura 46). Blendas ternárias PVDF/PMMA/PS após a extração do PMMA e PS com clorofórmio (Figura 50) apresentaram poros menores e menos frequentes que no caso de PVDF/PS, de acordo com a morfologia das superfícies de fraturas das blendas (sem extração com solvente). Tal procedimento pode, assim, ser sugerido como um método de obtenção de membranas com tamanho e número de poros bem controlados.

3.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão de blendas

Para investigação da morfologia das blendas poliméricas por MET foi utilizado o microscópio Zeiss EM 902. Como descrito na introdução (Ítem 1.6.4.2), há a possibilidade de obtenção de três tipos diferentes de imagem, como ilustrado na Figura 51 para a blenda contendo 70% de PVDF e 30% de PMMA. Na primeira

micrografia, o contraste é devido apenas ao diafragma da objetiva, sendo a imagem formada por elétrons elásticos, inelásticos e não espalhados. Na segunda micrografia, utilizou-se o filtro magnético, selecionando-se elétrons sem perda de energia, eliminando a contribuição de elétrons inelásticos. Há assim uma melhora considerável no contraste. Grande parte das micrografias aqui apresentadas foram obtidas desta maneira ($\Delta E = 0$ eV). Na terceira micrografia selecionaram-se apenas elétrons inelásticos com perda de energia $\Delta E = 87$ eV.

A faixa correspondente a ΔE até pouco acima de 50 eV é conhecida como "Plasmon". Nela estão incluídos 90% dos processos de espalhamento inelástico, que são decorrentes de interações com elétrons da camada de valência. Destas interações podem resultar, por exemplo, processos de ionização de moléculas ou transições tipo $\pi-\pi^*$ (99). A aplicação analítica desta faixa de energia é, porém, limitada pela falta de resolução do espectrômetro. Mas em alguns casos, micrografias obtidas com ΔE até aproximadamente 100 eV podem apresentar melhor contraste e revelar detalhes não observados com $\Delta E = 0$. Quando se utiliza ΔE mais elevado obtêm-se imagens específicas que revelam a presença de determinados elementos, como por exemplo carbono ($\Delta E = 284$ eV) e oxigênio ($\Delta E = 525$ eV).

Filmes finos de PVDF puro e da blenda PVDF/PMMA (70%/30%) foram observados no MET. Os filmes de PVDF puro apresentam alta cristalinidade e observa-se a formação de esferulitos (Figura 52).

PVDF é um polímero semicristalino que apresenta pelo menos 4 fases cristalinas α , β , γ e α_p . A fase β é a mais importante delas, por ser a responsável pela propriedade de piezoelectricidade deste material e pode ser obtida por estiramento ou através da blenda PVDF/PMMA na relação em massa de 70%/30% (82), sendo que somente as regiões amorfas de PVDF miscibilizam com PMMA. A Figura 51 mostra blendas de PVDF/PMMA.

Alguns grupos (10,80) verificaram que as blendas de PVDF e PMMA apresentam valores negativos de χ , os quais variam com a composição da blenda. Com o abaixamento da temperatura (no caso de polímeros fundidos) ou evaporação do solvente (no caso de blendas obtidas por solução), a região cristalina vai se ordenando até que todas as lamelas estejam orientadas na forma de esferulitos. A interação entre os dois polímeros não é forte o suficiente para impedir a cristalização do PVDF. A presença do PMMA desloca o ponto de fusão de equilíbrio para uma temperatura mais baixa, devido ao fato de que a fusão é acompanhada pela mistura energeticamente favorável de cadeias de PVDF com PMMA na fase amorfa. Assim, há um decréscimo na velocidade de cristalização (82).

Morra e Stein (78,79) verificaram através de espalhamento de raio-X de baixo ângulo (SAXS), que o material amorfo (PMMA e PVDF) está totalmente dentro dos esferulitos, entre as lamelas de PVDF. Wendorff e colaboradores (80) verificaram através de SAXS e relaxação dielétrica, que blendas cristalinas de PMMA/PVDF apresentam uma fase cristalina de PVDF, uma fase amorfa contendo PVDF e PMMA e uma interfase amorfa entre as referidas partes cristalinas e amorfas, contendo cadeias de PVDF. A cristalinidade nas blendas de PVDF/PMMA é limitada pela composição das mesmas. Blendas contendo mais que 40% de PMMA são totalmente amorfas (82).

Blendas de PVDF/SMMA(4,8% S) mostram esferulitos com o 2º polímero localizado entre as lamelas de PVDF, com pequenos domínios de separação de separação de fase, devido à presença do estireno no SMMA (Figura 53). Em blendas de PVDF com copolímeros SMMA com teores de S elevados, observam-se grandes domínios amorfos separados das regiões cristalinas (Figura 54).

Blendas de PVDF/PS (80%/20%) apresentam regiões cristalinas e grandes domínios amorfos de separação de fase (Figura 55 a). Quando compatibilizadas com PMMA, nota-se uma redução no tamanho dos domínios (Figuras 55 b, 55 c e 55 d). As

interfaces entre os domínios e a matriz tornaram-se também, cada vez mais difusas à medida que se aumenta a proporção de PMMA, o que está de acordo com os valores de B apresentados na Figura 49.

4. CONCLUSÕES

1) O método aqui proposto para a verificação de miscibilidade e compatibilização de sistemas poliméricos, se mostrou bastante eficiente. Sistemas com diferentes graus de miscibilidade apresentaram diferentes respostas aos ensaios de adesão. Os resultados de ensaios de adesão de juntas de pares poliméricos concordaram com os resultados de ensaios mecânicos de blendas preparadas no misturador Brabender, o que evidencia a eficiência e validade do método. Este método além de contribuir para o desenvolvimento de compatibilizantes para blendas poliméricas, também pode ser aplicado ao aperfeiçoamento de propriedades de adesão entre laminados coextrudados, os quais são utilizados largamente na indústria.

2) Através de MEV observou-se que na interface da junção PVDF/PMMA, com entalpia de mistura bastante negativo, ocorre convecção, além de simples interdifusão, o que não é levado em consideração em modelos apresentados na literatura.

3) A compatibilização da blenda imiscível PVDF/PS, com PMMA e copolímero estatístico SMMA, foi verificada por MET (filmes obtidos por solução) e MEV (blendas obtidas no misturador Brabender). O tamanho dos domínios de separação de fase diminuem com a adição do compatibilizante, ao mesmo tempo que a interface se torna cada vez mais difusa. O grau de compatibilização variou com: i) o teor de estireno na composição do copolímero estatístico SMMA; ii) a teor de PMMA na composição da blenda PVDF/PMMA/PS. Esta variação pode ser explicada por um modelo que leva em consideração a energia de interação, B.

5. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1) Prosseguir na investigação da influência do peso molecular no transporte de material através da interface, usando PMMA e PVDF de diferentes pesos moleculares. Este estudo poderá informar, por exemplo, sobre a validade neste caso, da relação proposta por de Gennes, $D \propto M^{-2}$, onde D é o coeficiente de difusão e M é o peso molecular. Junções de PVDF/PMMA devem ser obtidas à temperaturas menores que 185°C , uma vez que para temperaturas maiores que 185°C , a adesão já é excessiva para que se detecte qualquer variação significativa. Este trabalho já foi iniciado e alguns resultados mostram que mesmo à temperaturas menores que a temperatura de fusão de PVDF, ocorre adesão.

2) Construir o diagrama de fase ternário para o sistema PVDF/PMMA/PS e estudar sua miscibilidade por diferentes técnicas, como por exemplo, análise térmica (DSC).

3) Com base na morfologia observada para blendas preparadas no Brabender, seguida de extração com clorofórmio, desenvolver membranas de PVDF/PMMA/PS com diferentes composições, a fim de se obter tamanhos de poros controlados.

4) Estudar o efeito de compatibilização e a morfologia da interface com o uso de copolímero blocos ao invés de estatísticos.

REFERÊNCIAS

- (1) PAUL, D.R. and BARLOW, J. W.. Multiphase Polymer Alloys. Conferência : 32nd. International Symposium on Macromolecules, IUPAC. Kyoto, Japan. August 1988.
- (2) RUPHOLD, Hans. Polymer blends - Current state of progress and future developments from an industrial viewponit. Makromolekulare Chemie, Macromolecule Symposium. 16: 57-89, 1988.
- (3) COWIE, J. M. G.. Specific intermolecular interactions in polymer blends. In: KLEINTJENS, L. A. and LEMSTRA, P. J., editors. Integration of Fundamental Polymer Science and Technology. Elsevier, London, 1986. P.138-147.
- (4) TAGER, Anna A.. Physical Chemistry of Polymers. 2 ed. Moscow. Mir Publishers, 1978. P 419-452.
- (5) OLABISI, Olagoke et alii. Polymer-Polymer Miscibility. New York, Academic Press, 1979. P.47-103.
- (6) SANCHEZ, Isaac C. and LACOMBE, R. H.. An elementary equation of state for polymer liquids. Polymer Letters edition. 15: 71-75, 1977.
- (7) DELMAS, G. et alii. Characterization of industrial polymer mixtures by turbidimetric measurements at the lower critical solution temperature. In: KLEINTJENS, L. and LEMSTRA, P. J., editors. Integration of Fundamental Polymer Science and Technology. Elsevier, London, 1986. P 77-81.
- (8) INOUE, Takashi and OUGIZAWA, T.. Characterization of phase behavior in polymer blends by light scattering. Journal of Macromolecular Science - Chemistry. A26 (1): 147-173, 1989.
- (9) FUJIOKA, K. et alii. Compatibility of a random copolymer of varying composition with each homopolymer. Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems, Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 1984. P. 149-168.
- (10) DEGRÉ, Pierre et alii. Gas chromatographic investigation of poly(vinylidene fluoride)-poli(methyl methacrylate) blends.

Macromolecules. 15: 885-889, 1982.

(11) PAUL, D. R. et alii. A comparison of blend binary interaction parameters measured by different methods. Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems, Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 1984. P.43-58.

(12) HIGGINS, J. S.. Light, neutron and X-ray scattering techniques for studying polymer blends. In: WALSH, D. J., editor. Polymer Blends and Mixtures. Netherlands, Martin Nijhoff Publishers, 1985. P. 69-88.

(13) WANG, Carl B. and COOPER, Stuart L.. Segmental orientation in multicomponent polymer systems. Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems, Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 1984. P. 112-128.

(14) WARD, Thomas C. and LIN, T. S.. Compatibility studies of poly(vinylidene fluoride) blends using C^{13} NMR. Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems, Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 1984. P.59-74.

(15) KAMBOUR, Roger P.. The mechanical properties of homogeneous glassy polymer blends. In: WALSH, D. J., editor. Polymer Blends and Mixtures. Netherlands, Martin Nijoff Publishers, 1985. P. 331-348.

(16) SHAW, M. T.. Microscopy and others methods of studying blends. In: WALSH, D. J., editor. Polymer Blends and Mixtures. Netherlands, Martin Nijoff Publishers, 1985. P. 35-56.

(17) KRAMER, Edward J.. Mechanism of toughening plastics. In: SOLC, Karel, editor. Polymer compatibility and incompatibility. New York, MMI Press, 1982. P. 251-276.

(18) KESKKULA, Henno. Toughened plastics. In: SOLC, Karel, editor. Polymer compatibility and incompatibility. New York, MMI Press, 1982. P.323-354.

(19) BUCKNALL, Clive B.. Mechanical properties of high-impact polymers. In: WALSH, D. J., editor. Polymer Blends and Mixtures. Netherlands, Martin Nijoff Publishers, 1985. P.349-362.

- (20) FRUND, Zane N.. Reactive extrusion. Plastics compounding. September- October : 24-38, 1986.
- (21) PAUL, D. R. and BARLOW, J. W.. A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends. Polymer. 25: 487-494, 1984.
- (22) KARAZ, Frank E. et alii. Phase behavior in copolymer blends: poly(2,6 dimethyl - 1,4- phenylene oxide) and halogen - substituted styrene copolymers. Macromolecules. 16: 1827-1832, 1983.
- (23) KAMBOUR, Roger P. et alii. Phase behavior of polystyrene, poly(2,6 dimethyl - 1,4 - phenylene oxide) and their brominated derivatives. Macromolecules. 16: 753-757, 1983.
- (24) SERMANN, Carl J. et alii. On the phase behavior and the limits of miscibility of styrene-co-vinylphenol blends with poly(alkyl methacrylate). Macromolecules. 18: 1937-1940, 1985.
- (25) MIN, K. E. and PAUL, D, R.. Miscibility of tetramethyl bisphenol A polycarbonate and styrene/methyl methacrylate copolymers. Macromolecules. 20: 2828-2832, 1987.
- (26) RODRIGUEZ, Ferdinand. Principles of Polymer Systems. 2 ed. New York, Hemisphere Publishing Corp., 1982.
- (27) ELIAS, Hans-Georg. Macromolecules. 2 ed. New York, Plenum Press, 1984.
- (28) STARKWEATHER, Howard W.. Compatibility of crystallizable polymers. In: SOLC, Karel, editor. Polymer Compatibility and Incompatibility. New York, MMI Press, 1982.
- (29) VESELY, D. and FINCH, D. S.. Microstructure of miscible polymer blends. Makromolekulare Chemie, Macromolecule Symposium. 16: 329-340, 1988.
- (30) GARDLUNG, Zack G.. Properties and morphology of poly(methyl methacrylate)/ bisphenol A polycarbonate blends. Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems, Advanced Chemistry Series, American Chemical Society, Washington, 1984.
- (31) SPERLING, L. H.. Microphase structure. In: KROSHWITZ, Jacqueline, editor. Encyclopedia of Polymer Science and

Technology. New York. Interscience Publishers, 1987. V. 9, P.760-788.

(32) WHITE, James L. and MIN, Kyonsuku. Development of polymer blend phase morphology during pressing. Makromolekulare Chemie, Macromolecule Symposium. 16: 19-39, 1988.

(33) INOUE, Takashi et alii. Upper critical solution temperature behavior in poly(vinylidene fluoride)/ poly(methyl methacrylate) blends. Polymer Journal. 19 (4): 405-412, 1987.

(34) INOUE, Takashi et alii. In: OTTENBRITE, UTRACKI and INOUE, T., editors. Development of modulated structure in polymer blends. Toronto, Hanser Publishers, 1987.

(35) LEMSTRA, P. J. et alii. Structured polymer blends. Makromolekulare Chemie, Macromolecule Symposium. 16: 113-135, 1988.

(36) ROUSE, Prince E. Jr.. A theory of linear viscoelastic properties of dilute solution of coiling polymers. The Journal of Chemical Physics. 21: 1272-1280, 1953.

(37) DE GENNES, Pierre-Gilles. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. The Journal of Chemical Physics. 55: 572-579, 1971.

(38) DE GENNES, Pierre-Gilles. Scaling Concepts in Polymer Physics. London, Cornell University Press, 1979.

(39) WU, Souheng and CHUANG, Hsiao-Ken. Diffuse interface between polymers: structure and kinetics. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 24:143-159, 1986.

(40) DOI, Masao and EDUARD, S. F.. Dynamics of concentrated polymer systems. Journal Chemical Faraday Transactions II. 75: 38-54, 1979.

(41) KLEIN, Jacob. Macromolecular dynamics. In: KROSCWITZ, Jaqueline, editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1987. V. 9, P. 205-225.

(42) KLEIN, Jacob. Dynamics of entangled linear, branched and cyclic polymers. Macromolecules. 19: 105-118, 1986.

- (43) COMPOSTO, Russel and KRAMER, Edward J.. Mutual diffusion in the miscible polymer blend: polystyrene/ poly(xylene ether). Macromolecules. 21: 2580-2588, 1988.
- (44) GREEN, Peter F. et alii. Marker displacement measurements of polymer-polymer interdiffusion. Macromolecules. 18: 501-507, 1985.
- (45) GREEN, Peter F. et alii. Matrix effects on the diffusion of long polymer chains. Macromolecules. 19: 1108-1114, 1986.
- (46) DE GENNES, Pierre-Gilles. In: Georges, J. M., editor. Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrification. Elsevier, Netherlands, 1982. P. 355-367.
- (47) DONALD, A. M. et alii. Mutual diffusion in a miscible polymer blend. Nature. 321 (6066): 161-162, 1986.
- (48) KRAMER, EDWARD J. et alii. Interdiffusion and marker movements in concentrated polymer-polymer diffusion couples. Polymer. 25: 473-480, 1984.
- (49) GREEN, Peter F. and DOYLE, B. L.. "Thermodynamic slowing down" of mutual diffusion in isotopic polymer mixtures. Macromolecules. 20: 2471-2474, 1987.
- (50) KAWASAKI, Kyozi and SEKIMOTO, Ken. Concentration dynamics in polymer blends and block copolymer melts. Macromolecules. 22: 3036-3075, 1989.
- (51) GARBELLA, Rüdiger W. and WENDORFF, Joachim H.. Small angle X-ray studies on interdiffusion process in blends of PMMA and PVDF. Makromolekulare Chemie Rapid Communication. 7: 591-597, 1986.
- (52) WU, Souheng. Polymer interface and adhesion. New York. Marcel Dekker Inc., 1982.
- (53) WU, Souheng. Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate) and polystyrene. Journal of Physical Chemistry. 74 (3): 632-638, 1970.
- (54) HELFAND, Eugene. Polymer interface. In: SOLC, Karel, editor. Polymer compatibility and incompatibility. Harwood Academic

Publishers, 1982. P. 143-164.

(55) MEYER, Fred J.. Adhesion and bonding. In: KROSCWITZ, Jacqueline, editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1985. V. 1, P.476-546.

(56) HADLEY, D. W. and WARD, I. M.. Mechanical properties. In: KROSCWITZ, Jacqueline, editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1987. V. 9, P.379-466.

(57) KAUSCH, Hans-Henning. Polymer Fracture. 2 ed., Heidelberg, Springer-Verlag, 1987. P. 416-443.

(58) WARD, I. M.. Mechanical Properties of Solid Polymers. Interscience Publishers, 1983.

(59) WISCHNITZER, Saul. Introduction to Polymer Microscopy. 3 ed., Pergamon Press, 1981.

(60) THOMAS, Edwin L.. Electron microscopy. In: KROSCWITZ, Jacqueline, editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York. Interscience Publishers, 1986, V. 5, P. 645-687.

(61) GOLDSTEIN, Joseph I. et alii. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York. Plenum Press, 1984.

(62) SAWYER, Linda C. and GRUBB, David T.. Polymer Microscopy. New York. Chapman and Hall, 1987.

(63) REIMER, Ludwig. Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Springer - Verlag, 1967. P. 333-374.

(64) KUNZ, Martin et alii. Electron spectroscopic imaging studies on semicrystalline and block copolymer systems. Makromolekulare Chemie, Macromolecule Symposium. 23: 57-72, 1989.

(65) CANTOW, Hans-Joachim et alii. Element specific electron microscopy of polymeric materials. Progress in Colloid and Polymer Science. 77: 238-241, 1988.

(66) CANTOW, Hans-Joachim et alii. The net distribution of elements in multiphase polymer materials via element-specific electron microscopy. Makromolekulare Chemie, Macromolecule

Symposium, 26: 191-196, 1989.

(67) THOMAS, D. A.. Morphology characterization of multiphase polymers by electron microscopy. Journal of Polymer Science: Polymer Symposium. 60: 189-200, 1977.

(68) FROELING, P. E. and PIJPERS, A. J.. Ruthenium tetroxide staining agent for transmission electron microscopy of polyamide-polyether blends and block copolymers. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 25: 952-974, 1987.

(69) MOREL, D. E. and GRUBB, D. T.. Staining of melt crystallized isotactic polystyrene by RuO_4 . Polymer Communication. 25: 68-71, 1984.

(70) TRENT, John S. et alii. Ruthenium tetroxide staining of polymers for electron microscopy. Macromolecules. 16: 589-598, 1983.

(71) TRENT, John S.. Ruthenium tetroxide staining of polymers: new preparative methods for electron microscopy. Macromolecules. 17: 2930-2931, 1984.

(72) BASSET, D. C. and OLLEY, R. H.. An improved permanganic etchant for polyolefines. Polymer: Polymer Communications. 23: 1707-1710, 1982.

(73) EASTMOND, G. C. and PHILLIPS, D.G.. Use of an etch technique to observe morphologies in polycarbonate - containing graft copolymers and their blends. Polymer Communication. 26: 98-101, 1985.

(74) THOMPSON, Edward V.. Morphology and phase relationships of low molecular- weight polystyrene in poly(methyl methacrylate) and methyl methacrylate/ styrene copolymers. In KLEMPNER, Daniel and FRISCH, Kurt, editors. Polymer Science and Technology. New York. Plenum Press, 1980. V. 11, P. 1-40.

(75) BRAUN, D. et alii. Praktikum der Makromolekulare Organische Chemie. Verlag - Heidelberg, 1966. P. 158-167.

(76) WENDORFF, Joachim H. et alii. Dielectric relaxation of the crystal-amorphous interphase in PVDF and its blends with PMMA.

Macromolecules. 18: 718-721, 1985.

(77) WENDORFF, Joachim H. et alii. Evidence for a crystal and amorphous interphase in PVDF/PMMA blends. Polymer. 28: 201-208, 1987.

(78) MORRA, Bruce S. and STEIN, Richard. Morphological studies of PVDF and its blends with PMMA. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 20: 2261-2275, 1982.

(79) MORRA, Bruce S. and STEIN, Richard. Melting studies of PVDF and its blends with PMMA. Journal of Polymer Science: Physics Edition. 20: 2243-2259, 1982.

(80) WENDORFF, Joachim H.. Concentration fluctuations in PVDF/PMMA mixtures. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition. 18: 439-445, 1980.

(81) MONNERIE, L. et alii. Hydrogen bonding in PMMA - fluorinated polymer blends: F.T.I.R. investigations using ester model molecules. Polymer. 26: 1507-1513, 1985.

(82) MONNERIE, L. et alii. F.T.I.R. evidence of β crystal phase formation in PVDF/PMMA blends. Polymer Communication. 24: 110-114, 1983.

(83) MONNERIE L. et alii. Crystallization of PVDF/PMMA blends: analysis of the molecular parameters controlling the nature of the PVDF crystalline phase. Macromolecules. 21: 2988-2994, 1988.

(84) FOWKES, F. M. et alii. Acid-base complexes of polymers. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 22: 544-566, 1984.

(85) HELFAND, Eugene and TAGAMI, Yukiko. Theory of the interface between immiscible polymers. Polymer Letters. 9: 741-746, 1971.

(86) SAEKI, S. et alii. The effect of polymer side chain on vapour sorption in PMMA and polymethacrylate solutions. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. 21: 2049-2056.

(87) ELLIS, S. R. and BIDDULPH, M.. Interfacial turbulence measurements. Chemical Engineering Science. 21: 1107-1109, 1966.

(88) CANTOW, Hans-Joachim et alii. Imaging polymer interfaces by

element specific electron microscopy and electron energy loss spectroscopy. A ser publicado.

(89) KOBERSTEIN, Jeffrey T.. Interfacial properties. In: KROSCWITZ, Jacqueline, editor. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Interscience Publishers, 1987. V. 8, P. 237-279.

(90) KOBERSTEIN, Jeffrey T. et alii. Compatibilizing effect of block copolymers added to the polymer-polymer interface. Macromolecule. **22**: 1449-1453, 1989.

(91) PAUL, D. R. and TUCKER, P. S.. Simple model for enthalpic effect in homopolymer/ block copolymer blends. Macromolecules. **21**: 2801-2807, 1988.

(92) WALSH, D. J.. The role of specific interactions of polymer miscibility. In: KLEINTJENS, L. A. and LEMSTRA, P. J., editors. Integration of Fundamental Polymer Science and Technology. Elsevier, London, 1986. P. 119-127.

(93) PAUL, D. R. and BARLOW, J. W.. The importance of enthalpic interactions in polymer systems. Polymer Engineering Science. **27**: 1482-1494, 1987.

(94) KONISVELD, Ronald and KLEINTJENS, Ludo A.. Liquid-liquid phase separation in multicomponent polymer systems. **22**. Thermodynamics of statistical copolymers. Macromolecules. **18**: 243-252, 1985.

(95) PAUL, D. R. et alii. Experimental simulation of the effect of intramolecular repulsion on the heat of mixing for polymer blends. Macromolecules. **18**: 1937-1940, 1985.

(96) YANHENG, YANG et alii. A F.T.I.R. study on NBR/PVC, BR/PVC and BR/PVC/NBR blends. Journal of Polymer Science: Polymer Letters. **27**: 223-227, 1989.

(97) JÉROME, R. et alii. Molecular design of multicomponent polymer systems. X. Emulsifying effect of poly(styrene-b-methyl methacrylate) in PVDF/ Noryl blends. Journal of Polymer Science: Polymer Physics . **24**: 973-981, 1986.

(98) BOTTINO, A. et alii. Solubility parameters of poly(vinylidene

fluoride). Journal of Polymer Science: Polymer Physics. 26: 785-794, 1988.

(99) ISAACSON, Michael. Interaction of 25 keV electrons with the nuclei acid bases, adenine, thymine and uracyl. II. Inner shell excitation and inelastic scattering cross sections. The Journal of Chemical Physics. 56: 1813-1818, 1972.