

Universidade Estadual de Campinas

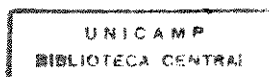
Instituto de Química

*Estudo de Relaxações em Polímeros e
Blendas Poliméricas através de uma
Sonda Fluorescente.*

SANDRA MARA MARTINS FRANCHETTI

Tese de Doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Teresa D. Zambon Atvars



Junho 1992

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Sandra Mara Martins Franchetti e aprovado pela Comissão Julgadora composta pelos seguintes Professores Doutores: Teresa D.Z. Atvars, como Presidente, Laerte Miola, José A. Agnelli, Marco A. de Paoli e Ines Joekes, como membros, no dia 15 de junho de 1992.


Teresa D.Z. Atvars

Sandra M. Martins Franchetti

Às minhas filhas,

Mariana e Júlia

AGRADECIMENTO ESPECIAL:

Agradeço à Professora Doutora TERESA DIB ZAMBON ATVARIS pela sua valiosa orientação e amizade, além da objetividade e clareza sempre demonstradas durante o trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Déborah D. Brunelli pela forte amizade, solidariedade e incentivo constantes, além das interessantes discussões.

A Leda Coltro pela grande amizade, carinho e discussões produtivas.

Ao Duva L.S. Brunelli e Vilardes Nunes Jr., pelo carinho e confiança demonstrados.

Ao Ismael J. Simões pelo incentivo e carinho.

A Claudia Bortolato pelo apoio em momentos difíceis.

A Márcia Dezotti e João/Jucely Novo pelo apoio e amizade.

A Adriana N.R. Raimundo, Ana Marta Tucci, Lauro C. Dias Jr. pelo incentivo.

A Cristina Rubega, M. Lúcia Sanvido e Eleonora Carmona pelo ânimo transmitido.

Ao Prof. Edvaldo Sabadini pelo apoio no início do trabalho.

Ao Prof. Francisco B.T. Pessine pelo apoio.

Aos Profs. Celso A. Bertran e Marcelo G. de Oliveira.

A Profa. Isabel Felisberti pela atenção.

Ao Prof. Pedro Vasques pela utilização dos programas computacionais.

As amigas e técnicas: Ercília P. de Oliveira, M. Helena A. da Silva, Cássia R. Rigoletto e Regina R. Biscola pela qualidade do trabalho e apoio constante.

A minha família: Neuza B. Martins, Margarete Muliterno e Donizete Zequine pelo incentivo e confiança.

A família Franchetti pelo carinho e amizade.

A Ronaldo Bella pela qualidade dos desenhos.

A Adriana Maria R.F. Freitas pela digitação.

Aos Profs. Wagner Volpe e Silve Govone do Depto. de Estatística - UNESP/Rio Claro.

Ao Reginaldo Bertolin pelo apoio técnico (UNESP/Rio Claro).

Ao Luiz D. Rosário, Carmem S. Casonato e Angela Barbosa pelo auxílio técnico (UNESP/Rio Claro).

A Claudio Neves, Paulo Silas da Poliolefinas e a Márcia D. Zamboni pelas medidas de GPC.

Ao pessoal do xerox: Laurindo, Iara e Normélia; da biblioteca: Toninho e Rose e da secretaria: Eliete e Eliene.

À Direção do Instituto de Química, do CNPq e a FAEP pelo apoio financeiro.

Formação Acadêmica

Graduação: Licenciatura e Bacharelado em Química

Local: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara (UNESP) -
Araraquara, S.P.

Período: 1971-1975

Mestrado: Química Orgânica

Local: IQ - USP - São Paulo, S.P.

Período: Março/76 - Fevereiro/81

Doutorado: Físico-Química

Local: IQ - UNICAMP - Campinas, S.P.

Período: Agosto/86 - junho/92

Trabalhos Publicados

Alkaline Hydrolysis in Micellar Sodium Dodecyl Sulfate: The Binding of OH^- to Anionic Micelles. S.M. Martins - Franchetti, F.H. Quina, I.M. Cuccovia, M.J. Politi and H. Chaimovich.

In: K.L. Mittal and E.J. Fendler (Ed.). Solution Behavior of Surfactants, vol. 2. Plenum Press, New York and London, 1125-1136 (1982).

Ion Exchange in Micellar Solutions 'Buffered Systems'. S.M. Martins-Franchetti, F.H. Quina, M.J. Politi, E. Baumgarten and H. Chaimovich.

J. Chem. Phys. 84, 361-365 (1980).

Ion Exchange in Micellar Solutions. Effect of Detergent Structure on the Binding and Reactivity of OH^- in Cationic Micellar Solutions. S.M. Martins-Franchetti, E.J. Ribaldo, J.B.S. Bonilha, G. Chlericato, Jr. and F.H. Quina.

J. Chem. Phys. 86, 4941-4947 (1982).

Trabalhos apresentados em Congressos

1. Symposium on Solution Behavior of Surfactants/Theoretical and Applied Aspects. Potsdam, New York, USA (Jul/1980).

The Alkaline Hydrolysis of N-Alkyl-4-Cyanopyridinium Ions in Micellar Solution.

2. 1º Encontro Informal Brasileiro de Fotoquímica e Fotobiologia. UNICAMP, Campinas (out/1981).

Estudos Fotoquímicos e Fotofísicos em Solução Micelar.

3. III Reunião Regional da PAABS Cone Sul e X Reunião Anual da SBBQ. Hotel Glória, Caxambu (abr/1981).

Hidrólise Alcalina de Octatnoato de p-Nitrofenila e de Ions N-Alquil-4-Ciano Piridínios em Dodecil Sulfato de Sódio.

4. 8º Congresso Brasileiro de Ciências e Materiais. UNICAMP, Campinas (dez/1988).

Birrefringência e Separação de Fase de Blendas de EVA/PC.

5. VI Seminário de Polímeros - VI SEMPOL Brasil/França. Instituto de Macromoléculas da UFRJ, Rio de Janeiro, RJ (Jan/1988).

Phase Separation and Birefringence in EVA/Polycarbonate Blends.

6. 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Águas de São Pedro (dez/1990).

Estudos de Relaxações de Polímeros e de Blendas através de uma Sonda Fluorescente.

7. 1º ABPDL - Centro de Convenções do Anhembi. São Paulo (Nov/1991).

Aplicação da Espectroscopia Óptica de Fluorescência ao Estudo de Relaxações de Polímeros e de Blendas Poliméricas.

8. 3º Encontro Latinoamericano de Fotoquímica y Fotobiología. Mar del Plata, Argentina (out/1991).

Uso de Moléculas Fluorescentes Aplicado ao Estudo da Morfologia de Polímeros e Blendas.

ÍNDICE

Resumo.....	001
Abstract.....	002
Legendas.....	003
I. INTRODUÇÃO.....	004
1.1. Considerações Gerais.....	004
1.2. Relaxações em Polietileno.....	007
A- Temperaturas de Relaxação- α (T_{α}).....	007
B- Temperaturas de Relaxação- β (T_{β}) e vítrea (T_g)...	010
C- Temperaturas de Relaxação- γ (T_{γ}).....	015
1.3. Relaxações em Poli(cloreto de vinila) (PVC).....	018
1.4. Espectroscopia de Luminescência aplicada ao estudo das Relaxações Poliméricas.....	023
1.5. Objetivos do Trabalho.....	028
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	031
2.1. Material Utilizado.....	033
2.2. Preparação das Amostras.....	032
a- Preparação das Amostras de Polietileno contendo antraceno.....	033

b- Preparação dos Filmes de PVC a Partir de soluções.....	033
c- Preparação dos Filmes de PVC/PE a partir de soluções.....	034
2.3. Técnicas Utilizadas.....	035
2.3.1. Difração de raios-X.....	035
2.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)...	035
2.3.3. Microscopia óptica de Fluorescência.....	035
2.3.4. Espectroscopia de Fluorescência.....	036
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	038
3.1. Difractometria de raios-X.....	038
A- Amostras de Polietileno.....	038
A.1. Resultados Obtidos.....	038
A.2. Modelos Morfológicos para Polietilenos preparados por Fusão.....	045
B- Amostras de PVC.....	057
B.1. Resultados Obtidos.....	057
B.2. Modelos Morfológicos para o PVC preparado por Evaporação.....	061
C- Amostras de PVC/PE.....	064
C.1. PVCA/PEBD.....	064
C.2. PVCB/PEBD.....	066
3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	074

A- Amostras de PEBD.....	074
B- Amostras de PEAD.....	076
C- Amostras das Blendas de PEAD/PEBD.....	079
D- Amostras de PVCA e PVCB.....	087
E- Amostras das Blendas de PVCA/PVCB.....	089
F- Amostras das Blendas de PVC/PEBD.....	093
3.3. Microscopia Óptica de Fluorescência.....	098
3.3.1. Amostras de PVC.....	098
3.3.2. Blendas Poliméricas de PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9.....	105
3.3.3. Blendas de PVCA/PEDB e PVCB/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9.....	109
3.4. Espectroscopia de Fluorescência.....	117
3.4.1. Espectros de fluorescência do Antraceno....	117
3.4.2. Fluorescência do Antraceno em PEAD/PEBD e Blendas.....	121
3.4.3. Fluorescência do Antraceno em PVCA/PVCB e Blendas.....	132
3.4.4. Fluorescência do Antraceno em PVC/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9.....	142
3.5. Intensidades de Fluorescência do Antraceno.....	152
3.5.1. Considerações Iniciais.....	152
3.5.2. Relaxações das Amostras de PE.....	157
A- PEAD.....	157

B- PEBD.....	159
C- PEAD/PEBD 1:1.....	160
3.5.3. Relaxações em Amostras de PVC.....	168
A- PVCA e PVCB.....	168
B- PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9.....	169
3.5.4. Relaxações em Amostras de PVC/PE.....	174
A- PVCA/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9.....	174
B- PVCB/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9.....	176
IV. CONCLUSÕES.....	184
REFERÊNCIAS	186
Apêndices.....	201

RESUMO:

Uma sonda fluorescente (antraceno) foi utilizada para investigar certas relaxações em alguns polímeros orgânicos e blendas poliméricas. Foram empregadas as seguintes matrizes poliméricas: polietileno (PE) de alta e de baixa densidades e poli (cloroeto de vinila) de alta e de baixa massas molares e as blendas de PE e de PVC/PE em diferentes composições.

O estudo da emissão do antraceno em função da temperatura permitiu que se determinasse faixas de temperatura que foram atribuídas à relaxação β do polietileno. O mecanismo molecular desta relaxação envolve movimentos curtos da macromoléculas nas regiões interfaciais do polímero (Amorfa/cristalina). A temperatura ($T_\beta = -40^\circ\text{C}$) determinada para a relaxação β do PE é independente da massa molar e da história térmica das blendas do PE. Também, foram determinadas as faixas de temperaturas atribuídas à relaxação β do poli (cloroeto de vinila), $T_\beta = -60^\circ\text{C}$ devida à movimentos de pequenos segmentos da cadeia principal (5 a 7 CH_2), em regiões interfaciais.

No caso das blendas de PVC/PE a relaxação obtida foi atribuída à relaxação β do polietileno ($T_\beta = -40^\circ\text{C}$), devida a segmentos curtos da cadeia em regiões interfaciais (cristalina de PE/amorfa de PVC e PE).

ABSTRACT:

A fluorescent probe (anthracene) was used to study some relaxations in organic polymers and polymeric blends. The following polymeric matrices were studied: low and high density polyethylene and low and high molecular weights (PVC), as well as their blends, in different proportions.

The dependence of the anthracene fluorescence on the temperature allowed us to determine the temperature of the relaxation- β of polyethylene. The molecular mechanism of the β -relaxation involves motion of small segments of the macromolecules in the interfacial regions of the polymer (amorphous/crystalline interphase). The temperature ($T_{\beta} = -40^{\circ}\text{C}$) determined for the β -relaxation of PE is independent of the molecular weight and thermal history of the blends.

It has also been determined by the same method the temperature of the β -relaxation of poly (vinyl chloride) and some blends. The temperature is observed at $T_{\beta} \sim -60^{\circ}\text{C}$ and this relaxation is assigned to the motions of small segments (5 to 7 methylene units) located at the interfacial region of the matrix.

In blends of (PVC/PE) the relaxations obtained were assigned to polyethylene β -relaxation ($T_{\beta} = -40^{\circ}\text{C}$), caused by small segments in the interfacial regions (PE crystalline/PVC and PE-amorphous).

Legendas

T_{α} - temperatura de relaxação α

T_{β} - temperatura de relaxação β

T_{γ} - temperatura de relaxação γ

T_g - temperatura de transição vítrea

PE - polietileno

PEAD - polietileno de alta densidade

PEBD - polietileno de baixa densidade

PVC - Poli(cloreto de vinila)

PVCA - Poli(cloreto de vinila) de alta massa molar

PVCB - Poli(cloreto de vinila) de baixa massa molar

PMMA - Poli(metil metacrilato)

PS - Poliestireno

DCIet - dicloroetano

THF - tetrahidrofurano

r - resfriamento rápido

l - resfriamento lento

2θ - ângulo de difração

$A_{110}A_{200}$ - áreas dos picos cristalinos do PE, de índices de Miller 110 e 200 e respectivamente.

SAXS - espalhamento de raios-X de baixo ângulo.

I. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

O estudo extensivo da natureza de várias relaxações de secundárias em polietileno (PE) e poli(cloreto de vinila) (PVC) tem sido importante para elucidar as propriedades físicas destas matrizes. A dureza ou flexibilidade de polímeros típicos se relaciona a diferentes modos de movimento de uma cadeia polimérica, que podem sofrer alteração com a temperatura (1).

Numa matriz polimérica, os movimentos da macromolécula envolvem uma grande variedade de movimentos específicos de átomos ou grupos de átomos dentro da molécula. Geralmente, são caracterizados três tipos de movimentos:

- a) movimento translacional do centro de massa da molécula macromolécula;
- b) rotação do segmentos ao redor das ligações covalentes da cadeia principal.
- c) rotação de um grupo funcional ligado à cadeia principal.

Os dois primeiros tipos de movimentos, controlam as propriedades físicas da matriz polimérica. Para que esses movimentos ocorram é necessária uma certa energia de ativação e a faixa de temperatura em que ocorrem as relaxações secundárias depende do método empregado para detectá-las (1).

Um tipo de relaxação, particularmente importante, do ponto de vista tecnológico, é a relaxação vítrea, cuja temperatura é denominada T_g , temperatura de transição vítrea. Nesta faixa de temperatura o polímero passa de vítreo a elastomérico, isto é, suas unidades individuais sofrem intensivo movimento térmico ou movimento micro-Browniano (2), não se constituindo em uma transição termodinâmica. Isto é, quando um segmento se move para um sítio adjacente, um volume vazio deve existir antes que o segmento se mova (3). Portanto, o movimento molecular (reptação) não acontece sem a presença de vazios, que como um todo são chamados de volume livre (3). Na verdade, este movimento é caracterizado por pequenos deslocamentos de grupos, ou segmentos de cadeia (movimentos libracionais), sem movimentos translacionais do centro de massa do polímero (1). Esta transição é um fenômeno primariamente, cinético porque a temperatura da transição pode ser mudada pela mudança na escala de tempo do experimento. Medidas mais lentas, resultam em temperaturas de transição vítrea mais baixas e o tempo de relaxação medido, próximo a transição se aproxima da escala de tempo do experimento (3).

Na maioria dos polímeros flexíveis, a T_g é devida a ocorrência de movimento de segmentos muito longos da cadeia polimérica, consistindo de unidades de 20 a 50 átomos de carbono (1). Acima da T_g , o movimento de cadeias flexíveis se torna mais rápido, pois nesta condição a mobilidade conformacional das cadeias poliméricas parece ser tão grande, que é como se estas estivessem diluídas num bom solvente (1).

Vários métodos têm sido empregados nos estudos de relaxações poliméricas, principalmente na determinação de T_g . Estes métodos estão baseados na alteração das propriedades físicas, mecânicas e elétricas

da matriz polimérica e entre os mais usuais estão os:

métodos dilatométricos - medidas de volume de um líquido confinando um polímero, em função da temperatura;

métodos térmicos - baseados na mudança da capacidade calorífica de um polímero em função da temperatura (análise térmica diferencial e calorimetria diferencial de varredura);

métodos mecânicos - que incluem análise torsional, movimento de pêndulo de torsão e análise mecano-dinâmica;

métodos dielétricos e magnéticos tais como: relaxação dielétrica - onde grupos polares do polímero respondem ao campo de frequência aplicado e medidas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) baseada no fato que interações fortes existentes entre os dipolos magnéticos de diferentes núcleos de hidrogênio nos polímeros, abaixo da T_g , resultam num sinal largo. Próximo à T_g , o sinal se estreita, devido ao aumento da distribuição aleatória de orientações de prótons ao redor de um determinado núcleo, marcando assim a transição (3).

Outros métodos, são aplicados, atualmente na elucidação dos movimentos moleculares e relaxações de macromoléculas (4): espectroscopia de fluorescência e fosforescência com e sem polarização, supressão da fosforescência e espectroscopia de luminescência resolvida no tempo (1, 4). A emissão de fluorescência em condições estacionárias de uma molécula sonda dissolvida em uma matriz polimérica com a finalidade de investigar as relaxações será enfocado num sub-ítem posterior.

1.2. Relaxações em Polietileno (PE)

O polietileno é um polímero semicristalino que apresenta várias formas, dependendo da sua estrutura molecular. Entre estas, estão o polietileno de alta densidade (PEAD), de estrutura linear, altamente cristalino, com ponto de fusão em torno de 135°C e o polietileno de baixa densidade (PEBD), de estrutura molecular diferente, podendo ser ramificado, parcialmente cristalino, com ponto de fusão em torno de 115°C (3) ou linear (copolímero), com ponto de fusão variável de acordo com sua composição (5).

Estes polímeros apresentam movimentos de relaxação de cadeias em três regiões de temperatura, que são designadas por $T\alpha$, $T\beta$ e $T\gamma$, em ordem decrescente de temperaturas.

Como este estudo é assunto de muita controvérsia quanto às faixas de temperatura atribuídas a cada relaxação (principalmente $T\beta$) e tipos de movimentos da cadeia, pretende-se investigar os vários trabalhos, extraíndo daí o que for de maior consenso.

A- Temperaturas de Relaxação - α ($T\alpha$)

Segundo KHANNA e col. (6), o mecanismo da relaxação α envolve movimentos ou deformações da macromolécula dentro de regiões interfaciais produzidos pela mobilidade de cadeias nos cristais. Esses movimentos precedem a fusão do material. A faixa de variação da $T\alpha$ (entre 20°C e 70°C) depende da espessura dos cristalitos, ou seja, cristais mais

esgross apresentam temperaturas de relaxação mais altas (6). SINNOT, apud Khanna (6), demonstrou que a relaxação α é devida a movimentos de dobras da cadeia nas superfícies do cristal de PE linear. Por outro lado, BOYD (7) propôs que o mecanismo da relaxação α ocorre na fase amorfa, mas exige a mobilidade dos cristais. POPLI e col. (8) caracterizam a relaxação α como devida a movimentos de unidades de cadeias localizadas dentro da porção cristalina do polímero. Suas conclusões estão baseadas nas mudanças de intensidade da relaxação α com a cristalinidade, aplicando-se métodos mecânico-dinâmicos em polietilenos lineares cristalizados da massa total. Obtiveram como resultado uma faixa de T_α de -20 a 120°C .

Experimentos de relaxação dielétrica com polietileno cristalizado sob resfriamento rápido e sob resfriamento lento, mostraram diferenças na T_α de cerca de 40°C . Portanto, concluiu-se que tanto o grau de cristalinidade da amostra como a espessura da lamela controlam esta transição (9). Em alguns casos, verificou-se o aparecimento de uma segunda relaxação α_1 , atribuída a movimentos de cadeias nas regiões ao redor dos cristalitos, chamadas de regiões de blocos intermosaicos ou relaxação intralamelar (9), em PE lineares. HIDEISHIMA e col. (9) trabalhando com polietilenos ramificados identificaram dois tipos de relaxação α : α_1 e α_2 , sendo que a primeira se desloca para mais altas frequências com o aumento no grau de ramificação, ou com o decréscimo da espessura da lamela, levando os autores a optarem pelo modelo de relaxação interlamelar invés do modelo intralamelar (9), para explicar esta relaxação.

Estudos de RMN com polietilenos lineares, também mostraram que a relaxação α não é única e que relaxações observadas por métodos

mecânicos, dielétricos e por medidas por RMN, observadas na mesma faixa de temperatura são causadas pelo mesmo modo de movimento molecular (10). Estas medidas de RMN levam a dois processos, na região α , que são classificados de α' e α . O primeiro, α' se correlaciona com a relaxação α , obtida pelo método dielétrico e o segundo α se relaciona com o processo mecânico α_2 , devido a movimento molecular no interior de cristais. Portanto, o processo α_1 mecânico é diferente do processo dielétrico α e o do RMN α' . Supõe-se então que os processos dielétrico α e de RMN α' sejam causados por movimentos moleculares na superfície lamelar enquanto que o processo mecânico α_1 é devido a recobrimento dos limites dos cristalitos (11).

De experimentos mecano-dinâmicos com polietileno de alta densidade cristalizado da massa total, ALBEROLA e col. (12) mediram a relaxação α , que se desdobra em α_1 e α_2 , em ordem de frequência decrescente (na faixa de 30 a 120°C). A temperatura de relaxação α_1 parece não depender da história térmica da amostra, enquanto α_2 depende. A presença das duas relaxações α é explicada pela distribuição de tamanho de cristalitos. Como as temperaturas destas duas relaxações α parecem ser governadas pela espessura lamelar, os autores propõem que as relaxações α_1 e α_2 surgem da difusão de defeitos tanto, dentro de cristalitos mais espessos como dos menos espessos. Para tempos muito longos de relaxação, sugerem que a fase amorfa, em regiões interfaciais contribui também para o mecanismo do processo α iniciado pelos movimentos de defeitos nos cristalitos (12).

Há, portanto, uma forte evidência dos estudos mecânicos, dielétricos e de RMN que a relaxação α envolve e exige a fase cristalina (8), o que não é suficiente para atribuir ao processo α os movimentos moleculares

dentro desta fase (12). A fase amorfa é modificada pela presença de cristalitos e deve contribuir para esta relaxação (10). A faixa de temperatura de relaxação mais aceita é a de 30° a 120°C, de trabalhos mais recentes (12) e concordante com a obtida por KHANNA e col. (6) e por POPLI e col. (8).

B- Temperaturas de Relaxação - β (T_β) e vítrea (T_g)

Estas temperaturas de transição são as mais controvertidas, quanto à faixa de temperatura, na qual ocorrem e à atribuição do tipo de movimento a que se relacionam.

Através de medidas de volume específico do polietileno de alta densidade em função da temperatura, BARTENEV e col. (13) consideraram que a transição β ocorria abaixo de -100°C e era ocasionada por movimentos de pequena escala na fase cristalina (mobilidade de defeitos pertencendo a segmentos de cadeias terminais de dobras compreendendo 4 átomos de carbono) (13). KHANNA e col. (6) observaram por medidas mecânicas, que a relaxação β ocorria na faixa de temperaturas entre -5 e -35°C, dependendo do tipo de polietileno e que a intensidade da relaxação era maior para o polietileno de baixa densidade (PEBD). A verdadeira origem da relaxação β segundo estes autores, não é esclarecida, mas é comumente atribuída à movimentos de ramificações da cadeia presentes na fase amorfa. Propuseram com base nestes estudos que a relaxação β é a transição vítrea e que a influência dos parâmetros físico-químicos na relaxação β pode ser explicado em termos de transição vítrea, ainda que o valor da T_g de polietilenos seja muito controvertida.

Os principais argumentos em favor da designação da relaxação β como sendo a transição vítrea são os seguintes (6,14):

- 1) a intensidade da relaxação β tende a ser maior para o PEBD, que possui fração amorfa maior do que para o PEAD. A relaxação β , pode representar movimentos na fase amorfa, e, portanto pode ser classificada como a transição vítrea;
- 2) com base em avaliações quantitativas da diferença na capacidade calorífica entre o polietileno cristalino e o polietileno amorfo, WUNDERLICH apud Khanna (6) propôs um valor para a T_g de $\sim -36^\circ\text{C}$, que está de acordo com a temperatura de relaxação β sugerida por outros autores (6). Observaram ainda que a temperatura de relaxação β tende a se elevar com o aumento da massa molar do polímero, por exemplo, para o PEAD de $\bar{M}_w = (150 - 250) \times 10^3 \text{ g/mol}$ esta é $-30 \pm 5^\circ\text{C}$ e para o PEAD de mais alta massa molar ($\bar{M}_w = 5400 \times 10^3 \text{ g/mol}$) é $-14 \pm 6^\circ\text{C}$ (6).

A presença de ramificações volumosas na cadeia principal desloca a temperatura de relaxação β ou T_g para valores mais altos, sendo que para o PEBD ramificado ocorre a temperatura mais alta, $-10 \pm 4^\circ\text{C}$, enquanto para o PEBD linear ocorre a $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ (6). Concluíram assim que a relaxação β destes polietilenos corresponde a transição vítrea o que concorda com um artigo de BOYD (7) que conclui que a transição vítrea é a relaxação β de polietilenos lineares ocorrendo na faixa de temperaturas entre -60°C a -30°C (através de medidas mecano-dinâmicas, a 1 Hz).

POPLI e col. (8) estudaram uma variedade de polietilenos

através de métodos mecano-dinâmicos de baixa frequência, e da análise da influência de diferentes fatores estruturais na transição β , concluíram que esta transição resulta da relaxação de unidades de cadeias, localizadas em regiões interfaciais. Os fatores estruturais, aqui, levados em conta foram o grau de cristalinidade, a espessura lamelar, a natureza e a extensão da estrutura interfacial, a estrutura supermolecular (15), a massa molar e as ramificações. Estes autores apontaram que a relaxação β para PE lineares pode ser observada na faixa de temperaturas de $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Como esta relaxação pode ser observada em PE lineares, certamente que a causa dela não pode ser a presença de pontos de ramificação. Entretanto, a intensidade da relaxação é aumentada claramente em polímeros ramificados, o que sugere que a presença de ramificações não pode ser considerada como causa desta transição, mas como um fator que, aumenta a intensidade da relaxação.

Resultados obtidos para polietilenos lineares mostram também que a intensidade da relaxação β pode variar bastante para amostras tendo o mesmo grau de cristalinidade. Para amostras com massa molar mais alta a transição β é bem definida e em torno de -10°C (8). Portanto algum outro fator estrutural, ao lado do grau de cristalinidade pode ser a causa desta relaxação. O estudo da espessura das camadas cristalinas e da região interfacial de polietilenos cristalizados de solução e da massa total, através da espectroscopia Raman mostrou que o conteúdo interfacial é relativamente alto para amostras de mais alta massa molar, amostras não fracionadas e para polietilenos ramificados, para os quais se observa a relaxação β . A relaxação β é quase imperceptível quando o conteúdo interfacial é menor que 7%. Uma

descontinuidade observada no coeficiente de expansão a -26°C para PE ramificado pode ser identificada como a transição β (8).

Em um trabalho anterior, DAVIS e col., investigando a variação do volume específico do PE linear, encontraram um valor de T_g de -42°C (16), atribuído a movimentos da região amorfa, próxima à camadas limites das lamelas (16).

Segundo BOYER (2) a maioria dos polímeros semicristalinos possui uma relaxação a uma temperatura abaixo da T_g , relacionada à movimentos de segmentos curtos de uma cadeia polimérica localizada na região amorfa em contraste com o movimento micro-Browniano que ocorre na transição vítrea e que envolve cadeias de 50 átomos consecutivos ou mais. Esse autor se refere à temperatura desse processo como $T < T_g$. A T_g correta para o PE amorfo, segundo BOYER está na faixa de $-78^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ e para o PE linear na faixa de $-128^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$.

Estudos de espectroscopia RAMAN (17) com polímeros cristalizados na forma lamelar a partir de soluções, permitiram que se concluísse que a transição β , convencionalmente observada para polietilenos pode ser identificada com relaxações na região interfacial. Estes autores (17) concordam com trabalhos anteriores no que se refere a não identificação desta relaxação com a T_g do PE, embora esteja associada com regiões não-cristalinas (17). De interesse particular é o fato de que o conteúdo interfacial é desprezível para homopolímeros lineares, mas se torna importante com a introdução na cadeia de co-unidades não cristalizáveis ou outras irregularidades estruturais. Por exemplo, a incorporação de 0,24% em mol de ramificações no PE, provoca um aumento na descontinuidade do

coeficiente de expansão para -25°C (região da relaxação- β para o PE) em relação a -120°C para o PE linear cristalizado de solução (temperatura considerada a T_g do PE) (17). Com o aumento da proporção de ramificações a temperatura de relaxação- β permanece invariável. Portanto, o súbito aparecimento desta relaxação, sua constância com a composição, é consistente com a formação e manutenção da região interfacial (17). Estes autores (17) acharam que a análise dos modos internos de espalhamento RAMAN do PE cristalizado da massa total, pode ser aplicada a cristais formados de solução diluída. Os resultados levam a valores consistentes quanto aos conteúdos cristalino e não-cristalino.

Investigações desta relaxação, em PE linear e ramificado, através de análise de RMN de ^{13}C (18) levaram os autores a concluírem que a transição β (na faixa de -30° a $+10^{\circ}\text{C}$), pode ser atribuída ao início de movimentos de um carbono metínico ou de um grupo lateral como um todo (18), que poderiam estar associados com as regiões interfaciais em polímeros semicristalinos (9,18).

CARELLA e col. (19) aceitam que a relaxação β está relacionada a dois modos de relaxação molecular ocorrendo na fase amorfa localizada na superfície lamelar e em regiões interlamelares e sua faixa de temperaturas está em torno de -50 a -30°C .

CARELLA e col. (20) trabalhando com medidas do coeficiente de expansão térmica, aplicada a polietileno extrusado, concluíram que sua T_g está na faixa de -110°C e corresponde ao processo de relaxação γ associado à fase amorfa, e que o processo β , está na faixa de -20°C e corresponde a relaxação de unidades de cadeia localizadas na região interfacial.

Um trabalho mais recente (21), com polietileno de baixa densidade ramificado, mostra que a relaxação β foi observada na faixa de temperatura entre 10 e -30°C sendo atribuída a movimentos moleculares de ramificações curtas de cadeias situadas nas regiões interfaciais das lamelas. Através de variações na frequência do modo acústico longitudinal em função da temperatura determinado por espectroscopia de RAMAN, os autores (21) sugeriram um ordenamento de cadeias nas interfaces lamelares e subsequente cristalização de ramificações de cadeia. Deste artigo, os autores concluíram que algumas inconsistências dos últimos dez anos foram resolvidas, ou seja: a relaxação- β não está associada com a T_g e sugere-se que esta seja independente da espessura cristalina, da estrutura supermolecular e do grau de cristalinidade. O consenso corrente, segundo estes autores, então é que a relaxação β é um processo de segunda ordem em natureza e é atribuída a movimentos moleculares de ramificações curtas da cadeia, localizadas nas regiões interfaciais das lamelas (8, 17).

C- Temperaturas de Relaxação γ (T_γ)

Muitas controvérsias também existem sobre a origem e a faixa de temperatura da relaxação γ (6). Por exemplo, enquanto ILLERS, apud Khanna (6), propôs que a relaxação γ é devida à fração amorfa. SINNOT, apud Kanna (6), propôs que essa é devida estritamente a defeitos na fase cristalina. O mecanismo para a relaxação proposto por SINNOT e HOFFMANN, apud Khanna (6), está baseado na ocorrência desta relaxação, também, em cristais únicos (sem fase amorfa discreta) de polietileno linear, que pode ser atribuída a

reorientação de finais de cadeias (defeitos) no cristal polimérico. KANNA e col. (6) investigando PEAD linear e PEBD linear e ramificado mostraram que a relaxação γ se encontra a -107°C para o PEAD linear e a -111 e -114°C para o PEBD linear e ramificado, respectivamente. Esses autores (6), propuseram que esta relaxação envolve o movimento de segmentos curtos (3 a 4 unidades metilênicas) na região amorfa do PE e inclui a reorientação de finais de cadeia das frações cristalinas e amorfas.

PETERLIN (22) mostrou que a relaxação γ ocorre em torno de -130°C , baseado em estudos de relaxação de spin protônico em polietilenos lineares. Esta se relaciona à reorientação de grupos metilas terminais e de ramificações.

Muitos pesquisadores mostraram que a relaxação γ não é uma relaxação única mas sim um conjunto sobreposto de relaxações (23). FUKUI e col. (23) detectaram 3 relaxações γ : γ_1 , γ_2 e γ_3 em ordem decrescente de temperatura. Para estudar o mecanismo dessas relaxações os autores estudaram o efeito do solvente (CCl_4) no deslocamento das temperaturas de relaxações observando que: as duas primeiras são deslocadas para temperaturas maiores pela presença de um solvente (no caso CCl_4), enquanto que não ficou claro se a terceira é ou não afetada pela presença do solvente. Como a molécula do solvente não penetra no interior das lamelas de PE, concluíram que as relaxações γ_1 e γ_2 podem ser atribuídas à movimentos moleculares nas superfícies lamelares e/ou nas regiões amorfas interlamelares onde o CCl_4 pode difundir. Estudando o efeito da cristalinidade sobre as relaxações γ_1 e γ_2 concluíram que a relaxação γ_1 ocorre em regiões amorfas interlamelares (depende do grau de cristalinidade) e γ_2

ocorre nas superfícies lamelares (independe do grau da cristalinidade).

Em trabalhos subsequentes, os mesmos autores (24, 25), tentaram obter mais informação a respeito dos mecanismos moleculares envolvidos nas três relaxações γ em PE linear, cristalizado de solução, através de medidas de mecânicas das relaxações por RMN. Para isso trataram o PE com ácido nítrico, HNO_3 , que remove a parte amorfa do sólido, concluindo que: as relaxações γ_1 e γ_2 ocorrem na região amorfa e se originam de movimentos de cadeias interlamelares e de dobras de cadeia, respectivamente; a relaxação γ_3 se origina do movimento rotacional de cadeias ciliares na superfície lamelar. Posteriormente, foram feitas medidas semelhantes em PE linear irradiado com raios γ (26) e os autores concluíram que a relaxação γ_3 , atribuída a movimento de cadeias ciliares, aumenta quando se aumenta a dose de radiação. Sugere-se, então que grupos finais carboxílicos são introduzidos em cadeias ciliares produzidas por quebra oxidativa da cadeia, pois os valores do segundo momento do RMN na região γ concordam com aqueles obtidos para a amostra tratada com HNO_3 .

CARELLA e col. (20), medindo relaxações mecânicas em fibras de polietileno extrusado, concluíram que a relaxação γ ocorre em temperaturas próximas a -110°C , e está associada com a fase amorfa, sendo a T_g do PE.

Através destes estudos, pode-se concluir que a relaxação γ está na faixa de temperatura entre -130°C e 110°C , envolve segmentos curtos da cadeia polimérica e ocorre na região amorfa.

1.3. Relaxações em Poli(cloreto de vinila) (PVC)

O PVC comercial é um polímero vítreo, podendo conter uma pequena fração de estrutura cristalina, em geral menor que 10% (27). Devido as suas características de sólido vítreo e o interesse tecnológico associado a sua processabilidade, diversos estudos sobre suas relaxações vem sendo realizados. FUDSS, apud Hill (28), observou a presença de dois processos de relaxação, α e β , ocorrendo acima e abaixo da temperatura de transição vítrea, respectivamente. KISBÉNYI, apud Hill (28), examinou o efeito de um plastificante adicionado ao polímero para melhorar suas propriedades mecânicas e elétricas. Verificou que a presença de um plastificante, geralmente, diminui a T_g do polímero, sugerindo então um aumento na mobilidade de suas cadeias, devido ao decréscimo da interação entre os dipolos Cl - Cl de moléculas adjacentes (28). Mostrou-se ainda (29) que a transição β pode desaparecer em sistemas de PVC plastificado, pois moléculas do plastificante podem aderir ao segmento de PVC, que passa a ter os movimentos de cadeia restringidos, como se estivesse preso. Isso se reflete no decréscimo da força de impacto do PVC plastificado. A relaxação β , na presença de pequenas quantidades de plastificante, é portanto muito reduzida, o que é explicado pelo preenchimento do volume livre, limitando o movimento molecular responsável pela relaxação à baixa temperatura. Esta relaxação foi denominada de modo de relaxação local, pois envolve pequenos segmentos da cadeia principal.

A técnica de corrente estimulada termicamente (CET) foi empregada no estudo dos efeitos de taticidades e de massas molares nas relaxações do PVC (30). A faixa de temperaturas da relaxação β encontrada foi

próxima de -70°C e seu mecanismo não foi explicado. Também foi observada que a T_g (relaxação α , para estes autores), sofre uma forte influência da taticidade (30).

Outros trabalhos de CET e de corrente de despolarização (CD), permitem investigar movimentos estruturais na matriz polimérica e movimentos de grupos dipolares, respectivamente. Destes estudos, os autores (31) estabeleceram a existência de duas relaxações principais no PVC denominadas α e β (31), sendo que a primeira é mais intensa e está ao redor da região da transição vítrea (80 a 85°C). À temperaturas mais baixas que a ambiente, o PVC apresenta uma relaxação secundária (β), devida a movimentos locais de segmentos, cuja importância está ligada às propriedades mecânicas deste polímero. A faixa de temperaturas da relaxação β é larga e cada técnica, CET e CD, apresenta um máximo, localizado a -78°C e a -91°C , respectivamente. A relaxação β , segundo estes autores (31), leva à respostas mecânicas e dielétricas semelhantes, devido ao caráter dos movimentos moleculares envolvidos e do tamanho das unidades móveis. Isto concorda com o pequeno deslocamento de temperatura e valores de energias de ativação, experimentalmente observados, nas respostas mecânicas e dielétricas (31).

Outros trabalhos mais (32, 33), levaram à conclusão de que a relaxação β em polímeros vítreos, determina as propriedades mecânicas a baixas temperaturas ou alta velocidade de deformação. Estes autores (32), estudando o efeito de modificadores (copolímeros de acrilato/metacrilato) em PVC, verificaram um aumento na intensidade do processo beta viscoelástico, já presente no PVC. Este processo é importante pois influencia o comportamento de impacto do PVC isolado ou contendo modificadores (33). A presença de uma

cadeia rígida na matriz de PVC não apenas reduz a grandeza do processo β , em termos de diluição, mas afeta a dinâmica do processo (32). Medidas mecânicas em PVC com massas molares diferentes (de 55 a 69000 g/mol) levaram à conclusão de que o processo β é independente da massa molar do PVC (33).

Nestes estudos de determinação da tensão mecânica em diferentes temperaturas, verificou-se que o processo mais rápido tem uma energia de ativação semelhante ao processo β viscoelástico, enquanto o mais lento tem energia de ativação semelhante ao processo α viscoelástico (34). Esta observação sugere que os processos de tensão e de relaxação viscoelástica podem ter mecanismos semelhantes (34). Também, há evidências sugerindo que estes dois processos são semelhantes aos observados nos estudos de relaxação dielétrica (34). Em outras palavras, quando um sistema polimérico é perturbado por um estímulo elétrico, viscoelástico ou de tensão, o equilíbrio pode ser alcançado por segmentos poliméricos usando os mesmos movimentos e vencendo as mesmas barreiras energéticas (34). As relaxações α e β , também foram observadas em amostras de PVC moldadas sob compressão, nas faixas de temperaturas de $\sim 75^{\circ}\text{C}$ e $\sim -55^{\circ}\text{C}$, respectivamente (35). Estas relaxações dependem do modo de preparação da matriz e do modificador utilizado.

Estudos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) de placas de PVC moldadas sob compressão e de garrafas moldadas sob sopro, mostraram mudanças conformacionais de cadeias (isto é, diferenças na ductibilidade) nas garrafas contendo um certo modificador, enquanto nenhuma alteração foi verificada nas placas de PVC contendo o mesmo modificador (35).

Nos vários estudos do processo viscoelástico β do PVC (32 - 36), foram utilizadas expressões matemáticas para representar esta relaxação em materiais vítreos e/ou polares utilizando o modelo de MANSFIELD (37). Essas expressões levaram à obtenção de parâmetros ligados à largura e assimetria do sinal viscoelástico do processo β , em função da temperatura, que procuram explicar os mecanismos moleculares envolvidos nos processos de relaxação. Esse modelo descreve os processos de relaxação viscoelástica α e β em termos de parâmetros de interação e de rigidez da cadeia, e supõe que os movimentos de segmentos são inibidos por interações intramoleculares representadas por um sistema mola amortecedor e intermoleculares, representadas por um amortecedor. Segundo MANSFIELD (37) a cadeia polimérica é descrita como uma combinação mola amortecedor em série, representando assim o potencial de inibição a movimentos rotacionais dos segmentos em relação aos segmentos vizinhos, e as conexões do amortecedor ao meio representam as restrições intermoleculares ao mesmo movimento. A representação de restrições intramoleculares à orientação, por uma mola e um amortecedor leva a um tempo de relaxação dependente da temperatura e da tensão, desde que modelos de relaxação são inerentemente sensíveis à temperatura e tensão. Ao lado disso, o modelo de MANSFIELD concorda com o modelo de REE-EYRING que trata de tensão mecânica em polímeros e postula a existência de barreiras de energia separando posições de equilíbrio (35). Durante uma medida viscoelástica, os segmentos moleculares respondem inicialmente com movimentos ao redor de suas posições de equilíbrio, numa barreira de energia potencial. Esta resposta inicial é não dissipativa e independente do tempo. Dependendo da frequência da deformação aplicada, da

sua grandeza ou da temperatura, um número de segmentos pode ter suficiente energia livre para relaxar e ultrapassar a barreira de energia, encontrando uma nova posição de equilíbrio (processo β). Isto torna o processo dependente do tempo e dissipativo. O número de segmentos que relaxa depende da deformação, da temperatura e da frequência da deformação (35). Destes estudos, conclui-se que a relaxação β do PVC é influenciada pelo modo de preparação e pelo tipo de modificador misturado a ele (numa blenda, por exemplo), mas a natureza da interação PVC/modificador, na interface, não foi ainda esclarecida (35). Além disso, conclui-se que esta relaxação β viscoelástica é independente da massa molar do PVC (33).

Do resumo apresentado pode-se extrair como resultados consensuais que o valor de temperatura para a relaxação α do PVC, está em torno de 75°C (35) e que esta é menor que a sua T_g (80 a 85°C) (31). A relaxação β está na faixa de temperatura de -50 a -60°C e que os processos α e β ocorrem nas interfaces do PVC sólido (35).

Das duas revisões bibliográficas (do PE e do PVC) apresentadas, percebe-se que: 1. os mecanismos da relaxação β do PE e sua faixa de temperatura ainda permanecem como uma questão em aberto; 2. no caso do PVC suas relaxações α e β parecem estar melhor descritas, porém muitas de suas propriedades mecânicas ainda não estão bem definidas, devido a existência de uma complexa hierarquia de estruturas a nível molecular e de fase (38).

1.4. Espectroscopia de Luminescência Aplicada ao Estudo das Relaxações Poliméricas

A aplicação da espectroscopia de fluorescência e de fosforescência ao estudo de polímeros tem crescido muito ultimamente. Uma dessas aplicações visa investigar as propriedades fotofísicas de polímeros que contêm grupos fluorescentes ou fosforescentes ligados à macromolécula. Outra aplicação é a de investigar as propriedades de conformação e morfologia da macromolécula, através de sondas fluorescentes ou fosforescentes. Estas sondas, são moléculas pequenas de corantes dissolvidas na matriz polimérica (4,39). A utilização de uma sonda luminescente, tem sido mais frequente devido às seguintes vantagens:

- a) alta sensibilidade, isto é, medidas de luminescência podem ser realizadas empregando-se quantidades da ordem de nanomolares;
- b) não destrutibilidade - as propriedades físicas e mecânicas do sistema não são alteradas pela presença de pequenas quantidades da sonda;
- c) gama de sondas disponíveis que pode, oferecer informações sobre mudanças no polímero em distâncias variando de poucos a $100 \text{ \AA}$ ao redor da sonda, numa faixa muito grande de escala de tempo - de segundos à pico-segundos.

Portanto, o estudo das propriedades dos polímeros baseado nas propriedades da sonda luminescente, pode ser usado, não apenas como instrumento de alta resolução espacial, para medida de distâncias e avaliação de microestruturas, mas também para detectar movimentos moleculares

(relaxações), numa faixa ampla de tempo (39).

É muito extenso o campo de aplicações da espectroscopia de luminescência à ciência dos polímeros, sendo assim pretende-se analisar alguns trabalhos relacionados à investigação de relaxações de polímeros. Os métodos luminescentes mais utilizados com esta finalidade são os que estudam a dependência da intensidade de fluorescência e da fosforescência com a temperatura; despolarização da fluorescência ou da fosforescência, tempo de vida de fluorescência ou fosforescência, intensidade de emissão ou tempo de vida de excímeros (4). Alguns desses exemplos estão resumidos abaixo.

O comportamento da intensidade de fluorescência (I_f) em função da temperatura ($T^{\circ}\text{C}$) de certas sondas dissolvidas em matrizes de poli(metil metacrilato) (PMMA), leva à obtenção da T_g destas matrizes. Nesse caso, a intensidade de fluorescência da sonda decresce linearmente com o aumento da temperatura, até que ocorre uma alteração no coeficiente angular da curva de $I_f \times T^{\circ}\text{C}$ em 106°C , ou seja na T_g do PMMA atático (4, 40). Da mesma maneira, uma alteração no coeficiente angular da curva $I_f \times T^{\circ}\text{C}$ de outra sonda em PMMA sindiotático, ocorre a 125°C , a T_g desse polímero (40).

O comportamento da intensidade de luminescência em função da temperatura em diferentes tipos de sondas dissolvidas em matrizes poliméricas, permite a obtenção de outras relaxações de cadeias e a avaliação da dimensão dos segmentos da cadeia que participam da relaxação. Por exemplo, a utilização de antraceno como sonda (uma molécula fortemente fluorescente) dissolvida em polietileno glicol-600 levou à determinação de sua T_g (41), enquanto que o uso da benzofenona (uma molécula fortemente fosforescente à temperaturas baixas), nesta mesma matriz levou à obtenção da temperatura de

relaxação γ , atribuída a movimentos curtos de segmentos da cadeia na fase amorfa. Neste caso se discutiu a dimensão dos segmentos da macromolécula envolvida na relaxação, tendo em vista que a supressão da fosforescência pode ser feita pela difusão de moléculas pequenas, (como por exemplo O_2), enquanto que a supressão da fluorescência exige a difusão de moléculas de antraceno.

GUILLET e col. (42) realizaram muitos estudos de determinação de temperaturas de relaxação de polímeros, entre estes o que investigou a intensidade de fosforescência de vários filmes poliméricos contendo grupos naftalênicos e/ou cetônicos na faixa de temperatura de 77 - 300 K. As curvas de Arrhenius para a dependência da intensidade de luminescência com a temperatura são lineares, com mudanças no seu coeficiente angular ocorrendo na temperatura de relaxação T_γ do poliestireno. Os autores atribuem esta alteração a uma combinação de efeitos da mobilidade conformacional da cadeia e da difusão do oxigênio, que desativa não radiativamente o estado triplete dos grupos cetônicos ou naftalênicos (42).

O decaimento exponencial da fosforescência da benzofenona em PMMA sofre um desvio acima da T_g e abaixo da temperatura correspondente ao início da rotação do grupo éster do polímero ($T_g = -30^\circ C$ para o PMMA), permitindo aos autores concluir tanto pela ocorrência da relaxação quanto pelo seu mecanismo, no caso envolvendo a supressão do estado triplete da benzofenona por grupos ésteres do PMMA (4).

Por meio do comportamento característico de uma sonda, constituída por um rotor molecular (molécula que pode sofrer transferência de energia intramolecular), LOUFTY demonstrou que a sua intensidade de

fluorescência em matriz de poliestireno (PS), aumenta com o aumento de sua massa molar polímero, até o valor crítico de massa molar de 10^4 g/mol. Isto é atribuído a um decréscimo no volume livre da matriz. Uma mudança brusca da I_f da sonda em PS com massa molar maior que 10^4 g/mol é atribuída a uma mudança na morfologia do PS (43).

Outra técnica importante no estudo de movimentos moleculares de polímeros é a que envolve a despolarização da fluorescência ou da fosforescência das sondas luminescentes. Essa técnica está baseada no princípio de que as transições eletrônicas envolvidas nos processos de emissão são controladas por simetria e multiplicidade de spin e para a maioria das moléculas, a absorção e a emissão são polarizadas no plano molecular ou perpendicular a ele. A luz polarizada excita seletivamente algumas moléculas. A natureza anisotrópica do momento de transição combinada com a orientação das moléculas excitadas resulta na emissão de luz polarizada. Quando as moléculas sofrem rotação, a luz emitida pode ser despolarizada, e a velocidade da despolarização da emissão fornecerá informações importantes sobre a relaxação rotacional da molécula (42). Em uma das aplicações dessa técnica ao estudo de relaxações em polímeros mediu-se o tempo de relaxação de segmentos em redes estiradas de poliisopropileno, utilizando-se como marcador o antraceno. NORTH e SOUTAR, apud Itagaki (4), usaram a medida do tempo de despolarização da fluorescência do antraceno e o naftaleno para medir a mobilidade de segmentos de polímeros rígidos de metacrilatos e de estireno. Experimentos com moléculas de poliestireno e polibutadieno marcados com moléculas de antraceno, dispersas em matriz de polibutadieno não marcado, levaram os autores a sugerirem que a difusão das cadeias

corresponde ao modelo de "relaxações conformacionais cooperativas" (4).

MILLER e col. (44) investigaram, a possibilidade de usar a despolarização da fosforescência em cetonas aromáticas como meio de estudar o movimento molecular em matrizes poliméricas na faixa de tempo de milisegundos. Utilizaram como sondas a antrona e a benzofenona em várias matrizes poliméricas e mediram o grau de polarização da fosforescência em função da temperatura, concluindo que a despolarização ocorre por um rápido movimento libracional restrito, comparável ao processo de relaxação β dos polímeros analisados (44).

Existem diversos trabalhos relacionados as medidas do tempo de vida de fluorescência e de fosforescência em função da temperatura, podendo-se exemplificar o caso de experimentos de medidas de tempo de vida de fosforescência em função da temperatura para benzofenona em PMMA que mostram três tipos de processos de relaxação, refletidas pela alteração da curva nas temperaturas de -30 , 50 e $130 - 150^{\circ}\text{C}$, atribuídas a relaxação β , α' e à T_g , respectivamente (40).

Outra técnica utilizada é a medida da intensidade de fluorescência de excímeros para a análise da dinâmica das cadeias poliméricas. Esta técnica pode fornecer informações sobre a distribuição e mudanças de volume livre em sistemas poliméricos (45, 46). Como o movimento da sonda está relacionado com a mobilidade de segmentos, a formação do excímero pode ocorrer quando o volume livre disponível na vizinhança do cromóforo é suficiente para permitir uma mudança conformacional intramolecular. Dessa forma, pode-se em alguns casos concluir que a mobilidade rotacional de

excímeros intramoleculares reflete a relaxação de transição vítrea da matriz polimérica. Medidas da razão de intensidade de fluorescência do excímero/monômero em função da temperatura, numa matriz de polibutadieno, permitem determinar o início da mobilidade das cadeias. Neste exemplo a sonda está detectando a transição vítrea da matriz dentro do tempo de vida do cromóforo excitado, (45) porém existem muitos outros trabalhos que determinam temperaturas de relaxação envolvendo mobilidade de grupos pequenos nos polímeros.

A espectroscopia de fluorescência também é utilizada na investigação da compatibilidade de blendas poliméricas. O método mais empregado é a transferência de energia não radiativa entre um polímero marcado com um grupo doador fluorescente, e um polímero marcado com um grupo receptor fluorescente. A transferência de energia é possibilitada pela interpenetração de espécies poliméricas, sendo portanto, um indicador sensível da compatibilidade polimérica (47).

1.5. Objetivos do Trabalho

A revisão bibliográfica realizada, mostrou que:

- 1) as temperaturas de relaxações, de polímeros e seus mecanismos no nível de movimentos moleculares das macromoléculas ainda é um assunto controvertido, mesmo para polímeros bastante estudados;
- 2) a espectroscopia de luminescência pode ser uma técnica útil para a determinação das temperaturas de relaxação, para a discussão das

dimensões dos segmentos macromoleculares envolvidos no processo de relaxação e para o estudo de compatibilidade de blendas.

- 3) trabalhos recentes do nosso grupo de pesquisa mostraram que moléculas fosforescentes (benzofenona) podem ser úteis na determinação de temperaturas de relaxação envolvendo segmentos curtos da macromolécula, enquanto que moléculas fluorescentes (antraceno e fluoresceína di-sódica) permitem a determinação de temperaturas de relaxação envolvendo segmentos mais longos das macromoléculas (14, 48, 49)

Neste trabalho, temos por objetivo principal investigar as relaxações de polímeros e de blendas poliméricas, utilizando uma sonda fluorescente dissolvida nas matrizes poliméricas, procurando-se:

- a) determinar as faixas de temperatura de relaxação;
- b) identificar os principais mecanismos moleculares envolvidos na relaxação polimérica;
- c) estabelecer alguns fatores que influenciam o processo de relaxação: massa molar, história térmica, métodos de preparação e composição da blenda polimérica.

Foram escolhidos dois polímeros importantes, tecnologicamente, para estes estudos: o polietileno (PE) e o poli(clorato de vinila) (PVC) e suas blendas, em diferentes composições em massa, a saber:

- a) de polímeros semelhantes: PEAD/PEBD 1:1

PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9

b) de polímeros diferentes : PVCA/PEBD e PVCB/PEBD,

As composições 9:1, 1:1 e 1:9 indicadas se referem a porcentagens em massa

O método utilizado para atingir estes propósitos está baseado nas medidas de intensidade de fluorescência da sonda dissolvida na matriz polimérica, em função da temperatura. Devido ao fato de que esses polímeros não apresentam grupos cromóforos capazes de absorver a radiação de U.V empregada, adicionou-se, de modo passivo, nestes polímeros, uma sonda fluorescente. A sonda escolhida foi o antraceno, uma molécula aromática, altamente fluorescente, com parâmetro de solubilidade de Hildebrandt de $\delta = 9,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (50), solúvel nos PVC.

Como métodos de caracterização das amostras foram utilizados: a difratometria de raios-X, a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a microscopia óptica de fluorescência, permitindo-se, assim, um estudo da morfologia das amostras preparadas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Material Utilizado

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- a) Poli(cloreto de vinila) de massa molar alta (PVCA), marca Fluka, com a seguinte especificação (purum K-value 69-71). Sua massa molar foi determinada por cromatografia de exclusão por tamanho (GPC), cujo padrão utilizado foi o poliestireno, o solvente foi o tetrahidrofurano (THF), a temperatura de 25 - 26°C e o resultado obtido foi $M_w \sim 68.000$ g/mol, consistente com o valor de K, especificado pelo fabricante (51).
- b) Poli(cloreto de vinila) de massa molar baixa (PVCB), marca Fluka (purum K-value 55-57), com massa molar na faixa de 55.000 a 57.000 g/mol.
- c) Polietileno comercial, de alta densidade (PEAD), marca Polialdem, amostra J.T 300, para moldagem por injeção, índice de fluidez 30 g/10 min.⁻¹ à 190°C. Por solicitação ao fabricante, essa amostra não contém carga, estabilizantes ou aditivos. A massa molar foi determinada por GPC, usando-se 1, 2, 4 - tricloro benzeno como eluente, a 135°C, sendo o valor obtido $M_w = 740.000$ g/mol. Pode-se observar também uma grande dispersividade ($M_w/M_n = 12,2$), conforme mostrado na Figura 1.1 do Apêndice 1.
- d) Polietileno comercial, de baixa densidade (PEBD), sem carga ou aditivos de processos, marca Polialdem de massa molar $M_w \sim 510.000$ g/mol, obtida através de GPC, com polidispersividade $M_w/M_n = 10,4$, conforme mostrado na

Figura 1.2 do Apêndice 1.

- e) Antraceno, p.a., marca Carlo Erba, usado como recebido.
- f) Dicloroetano (DCEt), p.a., marca Reagen com um parâmetro de solubilidade de Hildebrandt de $\delta = 9,42 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (52) escolhido por ser um bom solvente para o PVC, cujo parâmetro de solubilidade é $\delta = 9,53 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (52).
- g) Tetrahidrofurano (THF), p.a., marca Carlo Erba, com um parâmetro de solubilidade de $\delta = 9,49 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ (52), escolhido por dissolver a quente o polietileno [$\delta = 7,9 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$] (3).

2.2. Preparação das Amostras

As amostras de polímero ou de blendas poliméricas, contendo antraceno, foram preparadas utilizando-se uma proporção de 0,1% em massa, em relação à massa do polímero. Esta porcentagem foi utilizada, tendo em vista que nesta concentração o antraceno não forma agregados, como mostrado em trabalhos anteriores (14).

Os métodos de preparação das matrizes poliméricas foram de dois tipos: a partir de fusão (no caso das amostras formadas apenas pelo PE), devido a baixa solubilidade dos polietilenos nos diversos solventes; e a partir de solução, no caso das amostras contendo PVC.

a) Preparação das Amostras de Polietileno contendo Antraceno

Devido a baixa solubilidade do polietileno em DC1Et e em THF à temperatura ambiente e devido à dificuldade de se obter um filme a partir do PE solubilizado, utilizando-se os solventes à quente, a mistura do antraceno neste polímero foi feita a partir da fusão. Procedeu-se da seguinte forma: adicionou-se a uma certa massa de polímero (~ 60 mg), um determinado volume da solução, de antraceno 10^{-3} M em DC1Et ($\sim 0,34$ ml), de forma a obter 0,1% em massa do antraceno, em relação à massa do polímero.

O polímero é então, intumescido pela solução. Deixa-se evaporar o solvente, à temperatura ambiente e transfere-se esta mistura para um tubo de quartzo, no qual se aquece a amostra até a fusão. A amostra fundida é mantida nestas condições por meia hora, após o que é submetida a um dos dois processos de resfriamento: resfriamento rápido ($15^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ou resfriamento lento ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$), até a temperatura ambiente.

A blenda polimérica de PEAD/PEBD foi preparada na proporção de 1:1 (em massa), sendo que a forma de incorporação do antraceno (0,1%) (em massa) seguiu o mesmo procedimento anterior, da mesma forma que o processo de fusão e de resfriamento.

b) Preparação dos Filmes de PVC a partir de Soluções

Foram preparados filmes de PVCA e de PVCB por evaporação de solvente. Nesse caso mediu-se determinada massa do polímero (~ 60 mg), adicionou-se a esta uma alíquota de solução de antraceno 10^{-3} M em DC1Et ($\sim$

0,34 ml), correspondendo a 0,1% e massa de antraceno em relação ao polímero. Adicionou-se aproximadamente, 10 ml de DClEt e aqueceu-se a solução até sua completa dissolução. Esta solução foi submetida à secagem numa placa de Petri, à temperatura ambiente. Depois de seco, o filme foi submetido à vácuo por 2 horas, em dessecador. Os filmes de PVC, assim obtidos, são transparentes com estruturas visíveis, em toda a extensão do filme, e com espessuras de aproximadamente 20 μ m.

Os filmes das blendas poliméricas de PVCA/PVCB foram preparados em diferentes proporções em massa (9:1, 1:1 e 1:9), mantendo-se a porcentagem em 0,1% de antraceno em relação à massa total dos polímeros, a partir de soluções em DClEt. Estes filmes têm a mesma aparência que os de PVC puros e aproximadamente as mesmas espessuras.

c. Preparação dos Filmes de PVC/PE a partir de Soluções

Os filmes das blendas poliméricas dos heteropolímeros (PVC/PE), foram preparados em diferentes proporções em massa (9:1, 1:1 e 1:9), mantendo-se a proporção de antraceno em 0,1% em relação à massa total dos polímeros, à partir de soluções em uma mistura de solventes THF/DClEt (1:1, em volume) e aquecidas a aproximadamente 80°C, até a completa dissolução. Os filmes foram obtidos por evaporação do solvente a temperatura ambiente, após o que foram secos e mantidos sob vácuo em dessecador. Os filmes das blendas apresentam a seguinte aparência: os de PVC/PE 9:1 são transparentes com estruturas visíveis na extensão do filme, os de 1:1 são opacos, com estruturas e os de 1:9 possuem regiões opacas e regiões translúcidas.

2.3. Técnicas Utilizadas

2.3.1. Difratometria de Raios-X

Os difratogramas de raios-X dos filmes e das amostras sólidas (preparação por fusão) foram obtidos em ângulos de difração de $5^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$, usando como fonte um tubo de cobre (K α), operando em 30 kV, com corrente de 20 mA, num difratômetro de raios-X marca Shimadzu, modelo XD-3A. Todas as medidas de raios-X foram realizadas à temperatura ambiente.

2.3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Foi utilizado o calorímetro diferencial de varredura DUPONT, modelo 1090, com os módulos 1900 e 910, operando na faixa de temperatura de -150°C a 150°C , numa velocidade de aquecimento de $10^{\circ}/\text{min}$, sensibilidade de 0,5 mcal/s e massa da amostra na faixa de 5 mg.

2.3.3. Microscopia Óptica de Fluorescência

As micrografias ópticas foram obtidas em um microscópio Carl Zeiss, da Jenalumar, utilizando-se uma lâmpada de xenônio (luz de UV incidente) e uma lâmpada de halogênio (luz branca transmitida), para melhorar a definição das micrografias. O comprimento de onda de excitação no UV foi selecionado

através de filtros ópticos apropriados, escolhidos com base no espectro de absorção do antraceno. Os filtros utilizados foram: o de cassete de ondas - espelhos dicróicos que selecionam os comprimentos de onda até 410 nm e o filtro de barreira - que seleciona comprimentos de onda acima de 244 nm. As objetivas disponíveis têm os seguintes aumentos: 6,3, 12,5, 25, 50 e 100 vezes. Neste trabalho, foi utilizada a objetiva de 6,3 X, de abertura numérica 0,17, com uma ocular de aumento correspondente ao da objetiva (Total do aumento devido as objetivas: 39,69 X). Nestas condições a resolução do microscópio é de 0,7 μ m (53).

Considerando-se o aumento correspondente à objetiva da máquina fotográfica, no final, tem-se as micrografias com aumento total; de 50 vezes. Utilizando-se uma microescala é possível estabelecer as dimensões médias dos domínios nas amostras analisadas. Essa microescala consiste em uma régua de escala micrométrica própria, que é micrografada com o mesmo aumento, das micrografias. Usando-se essa escala micrografada obteve-se a seguinte relação: cada 2 μ m desta régua (na foto) é igual a 10 mm de uma régua comum. Nas micrografias das amostras, os domínios foram medidos com a régua comum e esta medida em mm foi transformada para a escala micrométrica.

As amostras para as micrografias foram preparadas como descrito no item 2.2 e medidas na própria placa de Petri.

2.3.4. Espectroscopia de Fluorescência

As medidas dos espectros de fluorescência do antraceno,

em diferentes temperaturas foram realizadas num espectrofluorímetro aberto, cuja técnica está descrita em um trabalho anterior (14). Estas medidas foram feitas com amostras contidas num tubo de quartzo, de diâmetro de 4 mm, com espessura das paredes de 1 mm. A fluorescência das amostras obtidas por fusão, foi medida no mesmo tubo em que foram preparadas, sendo previamente submetidas à vácuo por uma hora, à pressão de 50 mtorr. Quanto aos filmes, obtidos por solução em placa de Petri (item 2.2.b), as amostras foram recortadas e empacotadas no fundo do tubo de quartzo, no qual se realizaram as medidas. Todas as amostras, possuindo uma dimensão de ~ 5 mm, foram irradiadas a 90° em relação ao monocromador de análise e a faixa de largura da fenda foi de ~ 100 μ m. A largura da fenda para cada amostra foi ajustada de maneira a obter uma intensidade razoável de sinal de emissão. Sempre que necessário foram feitos outros tipos de ajustes envolvendo as posições de: lentes, amostras e filtros.

A faixa de comprimento de onda de excitação foi de aproximadamente $330 \text{ nm} < \lambda < 360 \text{ nm}$, escolhida a partir do espectro de absorção do antraceno e selecionada usando filtros, combinados de solução de NiSO_4 e de vidro UG-1.

Os espectros de fluorescência foram registrados na faixa de comprimentos de onda de $370 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$, em cada temperatura. A faixa de temperatura de trabalho foi de aproximadamente $-160^\circ\text{C} < T < 20^\circ\text{C}$, medidas através de um termômetro digital ECB, modelo MDT 2000 com termopar de cobre constantan e resolução de $\pm 1^\circ$.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difratometria de Raios-X

A. Amostras de Polietileno

A.1. Resultados Obtidos

Os difratogramas de raios-X obtidos para as diferentes amostras estão mostrados nas Figuras 1 e 2 para o PEBD, 3 e 4 para o PEAD e 5 e 6 para as blendas de PEBD/PEAD. As letras r e l em cada caso indicam os resfriamentos rápido e lento, respectivamente. As curvas pontilhadas representam a melhor simulação obtida através da deconvolução das curvas. Os dados de deconvolução de todos os difratogramas estão no Apêndice 2.

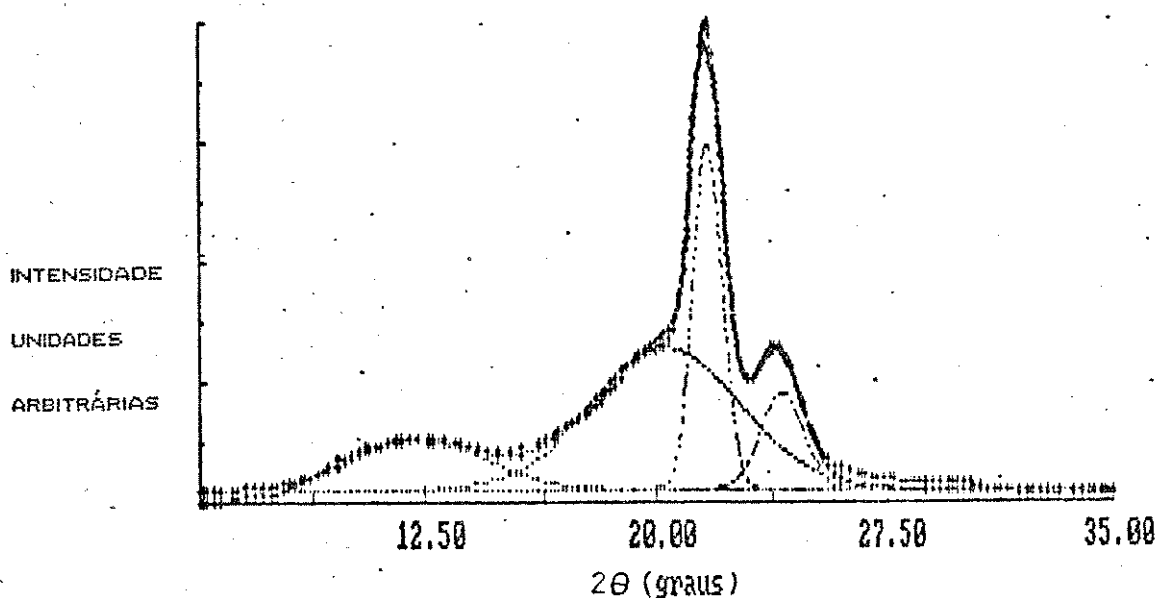


Figura 1. Difrátograma de raios-X do PEBD (r)

(Intensidade de corrente em escala arbitrária (I) vs ângulo de difração (2θ)). (DIS = 1,3736%, FM = 3,6326%)

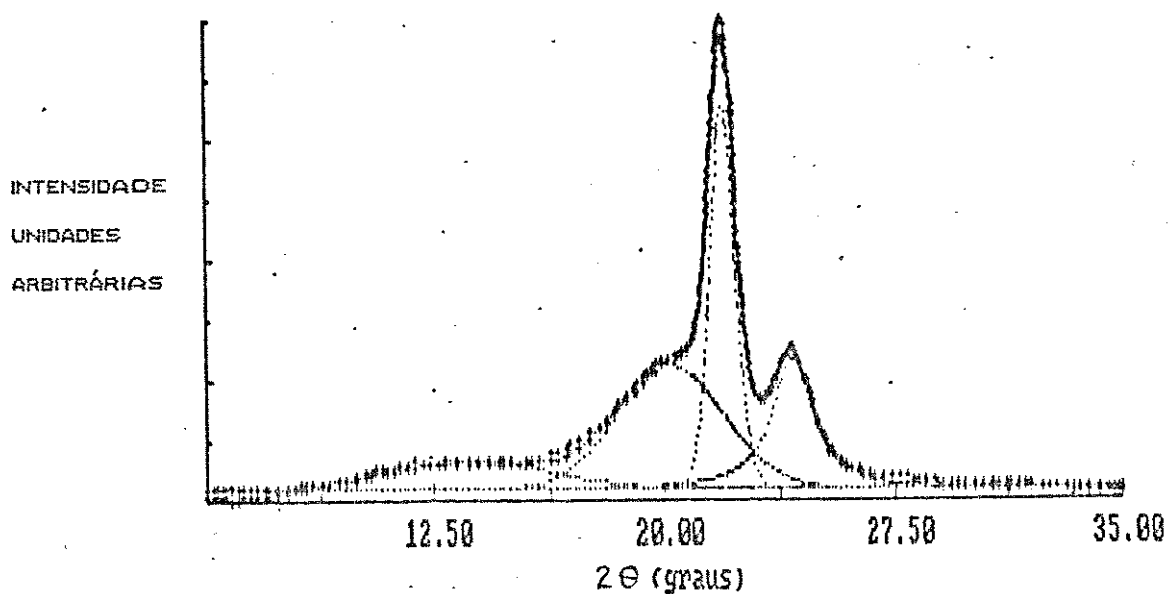


Figura 2. Difratoograma de raios-X do PEBD (I)

(Intensidade de corrente em escala arbitrária (I) vs ângulo de difração (2θ)). (DIS = 1,4070, FM = 4,8225%)

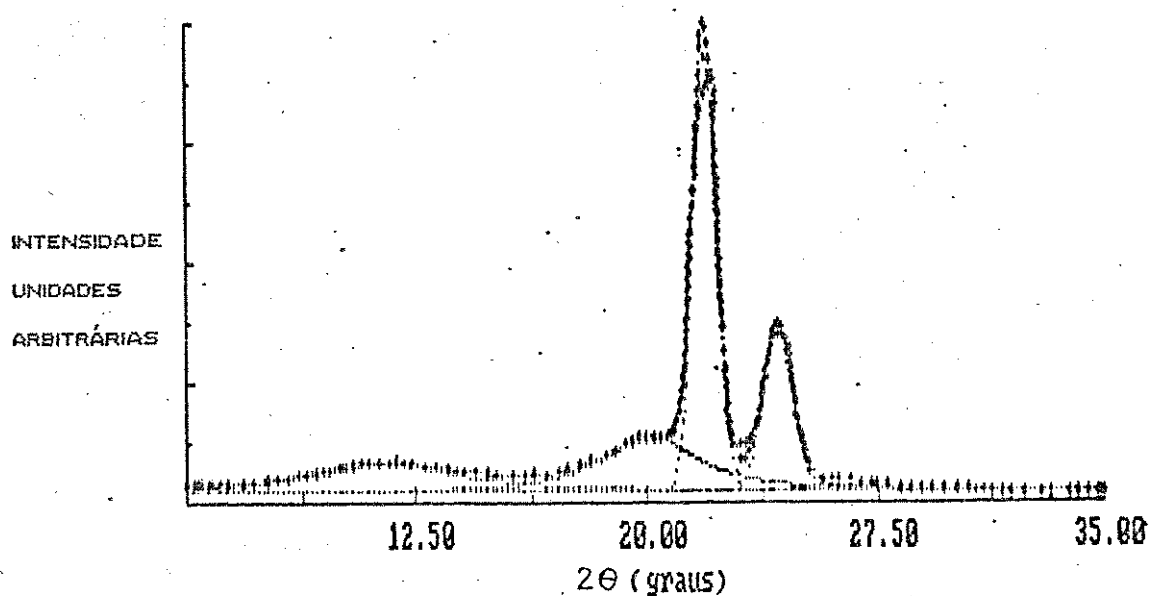


Figura 3. Difratoograma de raios-X do PEAD (r)

(Intensidade de corrente em escala arbitrária (I) vs ângulo de difração (2θ)). (DIS = 2,7017%, FM = 11,4989%)

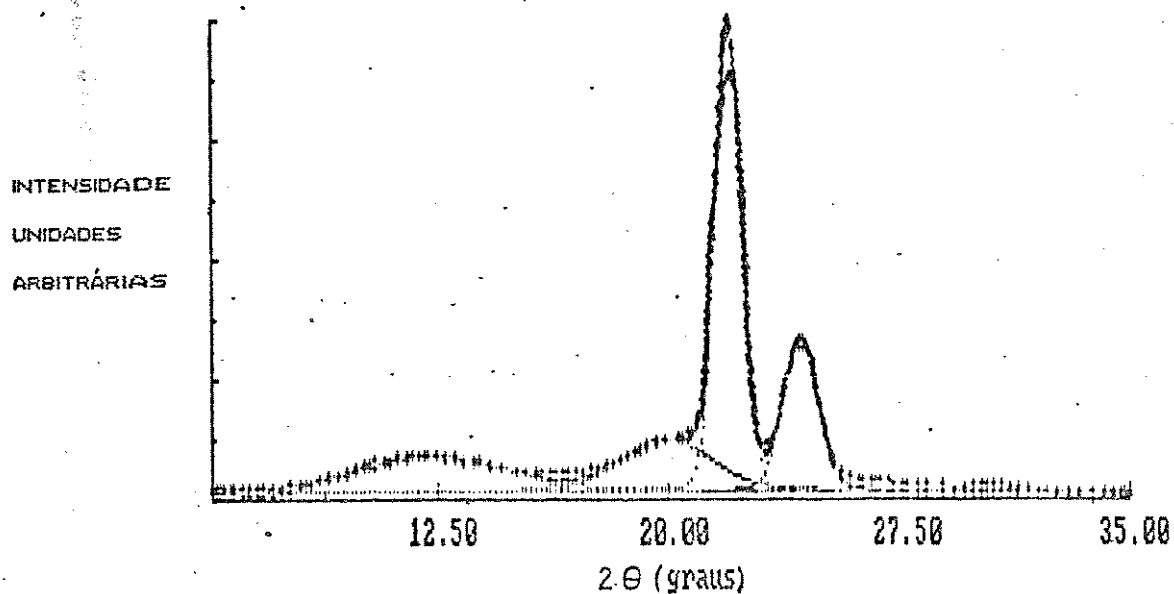


Figura 4. Difratoograma de raios-X do PEAD (I)

(Intensidade de corrente em escala arbitrária (I) vs ângulo de difração (2θ)). DIS = 3,1518%, FM = 9,7351%

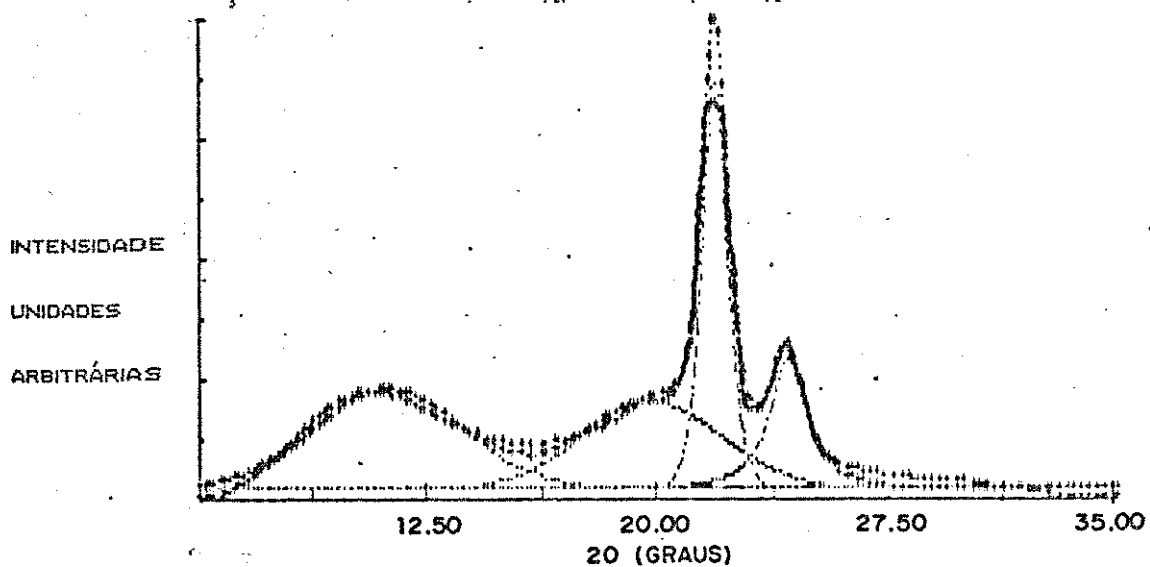


Figura 5. Difratoograma de raios-X da blenda de do PEAD/PEBD 1:1 (r)

(Intensidade de corrente em escala arbitrária (I) vs ângulo de difração (2θ)). (DIS = 2,2240%, FM = 5,9465%)

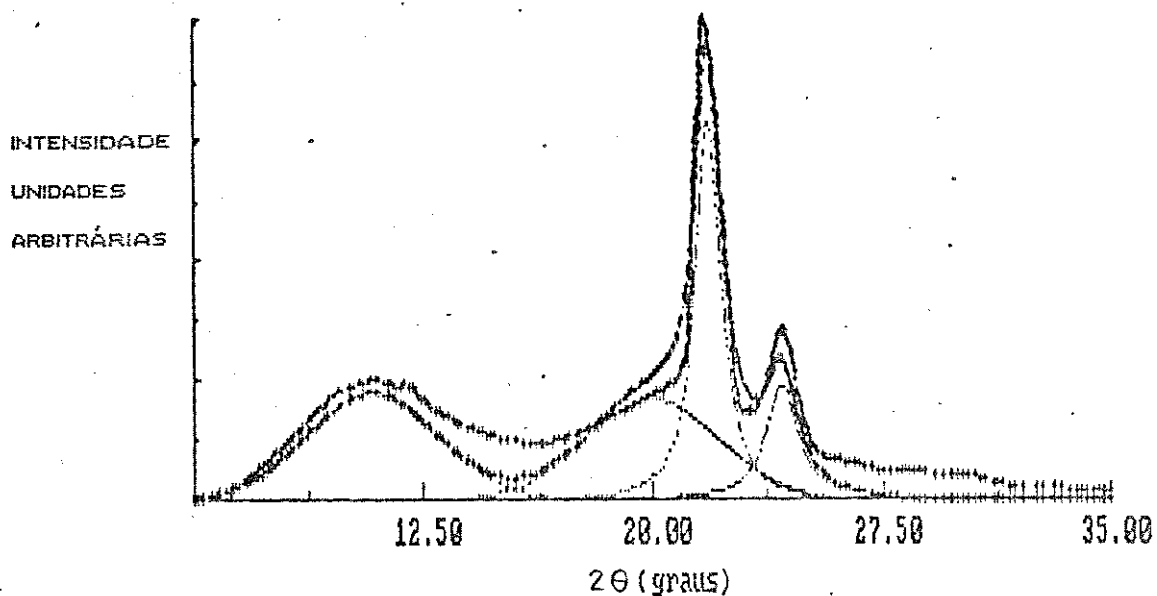


Figura 6. Difratoograma de raios-X da blenda de PEAD/PEBD 1:1 (I)

(Intensidade de corrente em escala arbitrária (I) vs ângulo de difração (2θ)). (DIS = 5,6038%, FM = 12,7766%)

Observa-se dos difratogramas que as amostras de PE apresentam um halo largo centrado em $2\theta = 20,8^\circ$ e dois picos em $2\theta = 21,9^\circ$ e $24,2^\circ$. O halo largo, centrado em $2\theta = 20,8^\circ$ é atribuído à fração amorfa do PE e os picos em $21,9^\circ$ e $24,2^\circ$ são identificados através dos índices de Miller 110 e 200 respectivamente, atribuídos à forma cristalina ortorrômbica (mais estável) do PE (54).

Este se cristaliza em uma cela unitária ortorrômbica, cada uma contendo dois meros, com os seguintes parâmetros de cela: $a = 7,40 \text{ \AA}$, $b =$

$4,93 \text{ \AA}^0$ e $c = 2,534 \text{ \AA}^0$. As dimensões da cela unitária são aproximadamente as mesmas que as encontradas em parafinas normais de massas molares na faixa entre 300 - 600 g/mol, sendo que as cadeias estão estendidas na forma de um zig zag, isto é, com ligações C-C na conformação trans, preferencialmente (3).

Para a obtenção das áreas dos picos de espalhamento da fração cristalina e do halo devido a fração amorfa das amostras de PE utilizou-se um programa de deconvolução de curvas (55), que permite a obtenção da posição dos picos, suas larguras à meia altura e cálculo das correspondentes áreas, através de simulações, usando parâmetros ajustáveis às funções matemáticas (Gaussianas ou Lorentzianas), pelo método de mínimos quadráticos, até uma boa reprodução do perfil do difratograma. Os valores de partida para as posições dos picos cristalinos podem ser estimados do difratograma de uma amostra altamente cristalina e estas posições refinadas dos picos foram usadas como parâmetros de partida de amostras menos cristalinas (54). A cristalinidade relativa (índice de cristalinidade) seria avaliada então, da relação de áreas dos picos cristalinos pela área total sob a curva de espalhamento.

Os dados para o PEAD (amostra mais cristalina) a partir da deconvolução foram utilizados como dados de entrada no programa de deconvolução para o PEBD (amostra menos cristalina). O mesmo procedimento se aplicou à deconvolução das bandas dos difratogramas de raios-X das blendas de PEAD/PEBD.

Os dados gerados para cada caso, estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros obtidos pela deconvolução das curvas dos difratogramas de raios-X das amostras de PE e suas blends, submetidas a resfriamento rápido (r) e lento (l). (a = amorfo; 110 e 200 = índices de Miller para o PE; 1:1 = proporção em massa de PEAD e PEBD na blend; $2\theta_{(1/2)}$ = largura a meia altura).

AMOSTRA	ÂNGULO DE DIFRAÇÃO (2θ)	ÁREA	$2\theta_{(1/2)}$
PEBD (r)	20,3 (a)	0,98	5,7
	21,7 (110)	0,48	1,1
	24,0 (200)	0,19	1,6
PEBD (l)	20,2 (a)	0,77	4,0
	21,9 (110)	0,58	0,9
	24,1 (200)	0,43	1,6
PEAD (r)	20,2 (a)	0,36	3,6
	21,9 (110)	0,58	0,9
	24,2 (200)	0,24	1,1
PEAD (l)	19,9 (a)	0,27	3,3
	21,9 (110)	0,78	1,0
	24,2 (200)	0,31	1,3
PEAD/PEBD (r)	19,8 (a)	0,91	5,3
	21,9 (110)	0,83	0,9
	24,2 (200)	0,45	1,4
PEAD/PEBD (l) 1:1	20,0 (a)	0,90	5,1
	21,8 (110)	0,96	1,0
	24,2 (200)	0,33	1,2

A partir dos valores obtidos por deconvolução, das áreas do

halo amorfo ($2\theta \sim 20^\circ$) e dos picos de índice 110 e 200 da fração cristalina, pode-se determinar o grau de cristalinidade relativa das amostras diferentes de PE, usando-se a equação 3.1 e definindo-se a porcentagem de cristalinidade relativa como sendo $100 \cdot y$ (12, 54).

$$y = \frac{A_{110} + A_{200}}{A_{110} + A_{200} + A_a} \quad 3.1$$

onde: y = grau de cristalinidade relativa

a = amorfo

Os valores da porcentagem de cristalinidade calculados desta maneira estão listados na Tabela 2.

Tabela 2. Porcentagem de cristalinidade das amostras de PE e suas blendas, submetidas a resfriamento rápido (r) e lento (l).

MÉTODO DE RESFRIAMENTO	PEAD (%)	PEBD (%)	PEAD/PEBD 1:1 (%)
Rápido (r)	69	41	58
Lento (l)	80	56	59

Destes resultados verifica-se que as amostras de PEAD são

mais cristalinas do que as de PEBD e que as amostras resfriadas mais lentamente são mais cristalinas do que as amostras resfriadas rapidamente.

Além disso, obteve-se que as blendas de PEAD/PEBD 1:1 apresentam cristalinidades intermediárias àsquelas apresentadas pelos polímeros isolados, nos dois tipos de tratamentos térmicos.

Observa-se também, que as larguras à meia altura (Tabela 1), dos halos em $2\theta \sim 20^\circ$ das duas amostras de PEBD são maiores que as das amostras de PEAD e que estes valores para as blendas são intermediários aos do PEAD e do PEBD. Estas diferenças podem ser atribuídas às diferenças na estrutura da fase amorfa nas amostras de cristalinidade diferente (54).

Para explicar estes resultados deve-se considerar a dependência da cristalização do polímero com os seguintes fatores: a massa molar dos polímeros, a temperatura de cristalização, a distribuição de massa molar dos polímeros e a velocidade de resfriamento da amostra fundida, lembrando-se, entretanto que as amostras de PEAD e de PEBD isoladas são bastante polidispersas.

A.2. Modelos Morfológicos para Polietilenos preparados por Fusão

A morfologia do PE tem sido objeto de muitos estudos que procuram estabelecer de que modo esta depende da massa molar do polímero, da presença de ramificações, de métodos de cristalização e da história térmica (54).

RAULT e col. (56) discutem a morfologia de polímeros

cristalinos procurando estabelecer quais parâmetros são importantes, e de que forma os métodos de preparação interferem nesta morfologia. Para isto apresentam resultados sobre processos de cristalização de PE usando SAXS. Segundo seus resultados, polímeros semicristalinos cristalizados a partir do estado fundido, por resfriamento rápido ou lento ou ainda a partir do estado vítreo por recozimento à $T > T_g$, apresentam uma morfologia controlada, principalmente, pela dimensão média em massa das hélices. Essa dimensão média em massa é definida por:

$$r_w = \sum w_i M_i^{1/2} \quad 3.2$$

onde: M_i = massa molar de uma cadeia tendo N_i monômeros

w_i = concentração em massa de cadeias de massa M_i

r_w = média em massa das distâncias cabeça-cabeça das hélices em um polímero polidisperso

O parâmetro r_w controla o período longo de Bragg L^0 (Å), que é deduzido do máximo de intensidade da curva de espalhamento de raios-X de baixo ângulo, e que está relacionado à dimensão média em massa das hélices no estado líquido (r_w) antes da cristalização, pela expressão (57):

$$L = L^0 + \alpha r_w \quad (L, r_w \text{ em } \text{Å}) \quad 3.3$$

onde: L^0 = período longo extrapolado, independente da massa molar e próximo

à espessura do núcleo cristalino (l_c).

α = é uma constante que representa a contribuição da espessura da fase amorfa (l_a).

A desordem no arranjo lamelar medida através da largura relativa ($\Delta\theta/2\theta$) dos picos de espalhamento de raios-X de baixo ângulo é proporcional à diferença $L-L_{cor}$ e é uma função linear da massa molar M_r , no caso do PE. Neste caso se define: L_{cor} = período longo deduzido a partir da função de correlação; M_r = massa molar ponderada em r , que é um valor entre M_n e M_w e r = distância cabeça-cabeça de uma cadeia no estado perturbado. A desordem expressa pelo parâmetro $\Delta\theta/2\theta$ aumenta linearmente com $M_r^{1/2}$ e consequentemente com $M_n^{1/2}$ para polímeros monodispersos, podendo-se escrever que:

$$\Delta\theta/2\theta = 0,18 + \xi r_w \quad 3.4$$

onde: ξ = inclinação da curva $\Delta\theta/2\theta$

Esta equação válida para os PE e para o PTHF (poli(tetrahidrofurano), entretanto, não é geral, podendo ser diferente para o caso de outros polímeros. Concluindo-se, o período longo de Bragg e a largura do pico de SAXS são governados pelo mesmo parâmetro: média em massa da dimensão das hélices (57).

Para explicar a lei de correlação que estabelece que a espessura do período longo é aproximadamente igual à espessura da camada amorfa, que por sua vez se relaciona com a dimensão média ponderada em r

(distância cabeça-cabeça), e que apenas a espessura da camada amorfa depende de M_r , isto é:

$$L \sim l_a \sim r_w = M_r^{1/2} \quad 3.5$$

os autores utilizaram os seguintes argumentos:

1. durante a cristalização, as lamelas cristalinas de espessura constante $l_c \sim M^0$, separadas por uma distância maior que a dimensão média r_w das hélices, nucleam e crescem sem interação. Quando esta distância é aproximadamente igual a r_w (ou menor) as duas lamelas cristalinas interagem via cadeias de conexão, na região amorfa;
2. durante o processo de cristalização a cadeia na região amorfa é submetida a uma tensão que se propaga ao longo da cadeia em um tempo t_t . Se este tempo é maior que o tempo médio de crescimento $t_G = \frac{r}{G}$ (r = distância cabeça-cabeça de uma cadeia perturbada, G = velocidade de crescimento da lamela cristalina), a cadeia não pode relaxar durante o processo de cristalização, e tanto os entrelaçamentos, quanto as cadeias amorfas não estão no estado de equilíbrio.

Tem-se mostrado que a relação $t_t = t_G$ define a velocidade crítica de super resfriamento que separa os dois regimes de cristalização. Em polímeros resfriados bruscamente com $t_t > t_G$ a cristalização é portanto limitada pela distorção da fase amorfa.

Admitindo-se, então, que a espessura da camada cristalina é independente de r_W , a cristalinidade é proporcional ao inverso do período longo L e portanto a r_W , obtendo-se:

$$X = 1 - \Psi \left(\frac{1}{r_C} - \frac{1}{r_W} \right) \quad 3.6$$

onde: Ψ = é uma constante diferente para os materiais resfriados rápida e lentamente.

$r_C = M_C^{1/2}$ = dimensão média cabeça-cabeça (em massa) entre duas hélices do polímero, no estado fundido.

M_C = massa molar crítica entre entrelaçamentos, que é da ordem de 1900 para o PE.

Através desta equação se verifica, portanto, que a cristalinidade é uma função de r_W^{-1} e que seu valor tenderá a 1 quando $r_W^{-1} = r_C^{-1}$, isto é, quando a dimensão média cabeça-cabeça for igual a distância média molar crítica entre os segmentos entrelaçados. A espessura da camada cristalina será dependente da dimensão da massa molar crítica e apenas a espessura da camada amorfa é uma função linear de $r_W = M_C^{1/2}$ (57).

3. Na energia livre de cristalização do sistema, levou-se em consideração que a energia de deformação (termo de entropia) da cadeia amorfa é um termo de energia proporcional ao excesso de entrelaçamentos ocorrendo na

região amorfa. O compromisso entre a entalpia de cristalização e a energia da deformação das camadas amorfas explica a lei de correlação $L \sim l_a \sim n$, a variação de L com o super-resfriamento e a ordem de grandeza da cristalinidade para o PE de alta massa molar.

4. A interfase entre as camadas cristalinas e amorfas é abrupta e independente da distribuição de massa molar. Isto não descarta a possibilidade de haver um gradiente de densidade na camada amorfa, na região de transição.

Os autores concluem, ainda, que a presença da fase amorfa em um polímero semi-cristalino, é devida à presença de entrelaçamentos na fase fundida, antes da cristalização. Este grau de entrelaçamento depende da configuração das cadeias do polímero e deve ser maior para polímeros ramificados.

Como a morfologia de um polímero depende de sua cristalinidade, no caso de um polímero semi-cristalino, esta é dependente do grau de entrelaçamento no estado fundido antes da cristalização. Assim, um resfriamento rápido (cristalização com super resfriamento rápido) envolverá o rearranjo de apenas parte das cadeias, enquanto que o resfriamento lento (cristalização com resfriamento lento) envolverá o rearranjo das cadeias nas regiões amorfas em maior extensão (57). Estes tempos de tratamento térmico dependerão, fundamentalmente do tempo de propagação da tensão ao longo da cadeia, como indicado anteriormente.

Considerando-se então, que o PEBD é mais ramificado que o

PEAD, e portanto no estado fundido apresenta um grau maior de entrelaçamentos, deve-se esperar que este no estado fundido apresente um grau de ordem menor que o PEAD, para um mesma taxa de resfriamento, o que é comprovado experimentalmente através dos resultados de difração de raios-X.

Levando-se em conta, ainda, que para ocorrer cristalização deve ocorrer uma relaxação da região amorfa, cujo tempo de propagação deve ser menor que o tempo médio de crescimento da lamela cristalina, quanto mais lento o processo de resfriamento, maior deve ser a extensão da lamela cristalina e maior deve ser o grau de cristalinidade.

Neste trabalho não se estimou a dimensão da lamela cristalina, mas se observou que no processo denominado, aqui, de resfriamento lento ($3^{\circ}/\text{min}$), o grau de cristalinidade foi maior que no caso do resfriamento rápido ($15^{\circ}/\text{min}$), para todas as amostras estudadas.

Considerando-se, agora, a blenda de PEAD/PEBD 1:1 fundida, deve-se esperar que as cadeias de PEBD por serem mais ramificadas, permaneçam mais entrelaçadas do que as cadeias de PEAD. Por outro lado, como a blenda polimérica fundida é muito viscosa, justamente devido aos entrelaçamentos que permanecem, o comportamento deve ser similar ao dos polímeros separados.

Tem sido proposto que a difusão mútua ou interdifusão é controlada pelos movimentos das espécies mais rápidas. O modelo para a descrição deste efeito em homopolímeros idênticos com massas molares distintas e a dependência da interdifusão com as massas molares não é simples e depende fundamentalmente da presença dos entrelaçamentos. Para experimentos de difusão em blendas de homopolímeros em que um dos

componentes é muito curto para fazer entrelaçamentos, o coeficiente de difusão depende fortemente da concentração de cadeias curtas na blenda (56).

Em sistemas de homopolímeros com massas molares acima das massas molares de entrelaçamentos (iguais entre si), as cadeias mais longas se movem na matriz, onde a formação do "tube renewal" pode influenciar a difusão mútua, alargando a interface (58).

Para se analisar os resultados de difração de raios-X da blenda de PEAD/PEBD 1:1, diversos aspectos devem ser considerados. Entre estes estão:

1. os dois polímeros isolados são polidispersos;
2. os PE usados neste trabalho, apresentam pontos de fusão bastante diferentes T_f (PEAD) = 139°C e T_f (PEBD) = 108°C , conforme será mostrado, posteriormente através dos resultados de DSC;
3. os difratogramas de raios-X resultam do processo de reflexão total da radiação eletromagnética e fornecem portanto o grau de cristalinidade total da amostra. Consequentemente para uma mistura de 1:1 na blenda de PEAD/PEBD, deve-se esperar um grau de cristalinidade total intermediário entre os valores obtidos para os polímeros isolados.

Entretanto, pode-se fazer algumas considerações com base nas propostas de morfologia destas blendas, baseado no que já foi discutido em termos dos polímeros isolados e depois, utilizando-se os resultados obtidos pelas outras técnicas usadas neste trabalho, confirmar algumas das hipóteses

propostas.

Assim, levando-se em consideração que os pontos de fusão dos dois PE são muito diferentes pode ocorrer que na preparação da blenda por fusão, após a fusão do PEBD, sua difusão para a região contendo PEAD ainda está impedida, devido ao fato que este permanece no estado sólido, altamente cristalino. Apenas após a fusão completa do PEAD espera-se a interdifusão dos polímeros homólogos e que independente do processo em que esta se der ("reptação" ou outro qualquer), provavelmente não ocorrerá em grande extensão, no tempo de aquecimento utilizado neste experimento (30 min.). As evidências experimentais de que este processo de interdifusão é lento se baseiam no fato de que o coeficiente de difusão de um polietileno de massa molar 10^4 g/mol a 176°C é $D = 1 \times 10^{-8}$ cm²/seg (3), enquanto que neste trabalho utilizou-se PEBD polidisperso e de massa molar ~ 510.000 g/mol e temperatura de aquecimento de 140°C .

Durante o resfriamento, as regiões da blenda fundida onde não ocorreu grande interdifusão das cadeias de PEAD e de PEBD, devem cristalizar com velocidade, espessura e dimensão da lamela cristalina semelhantes aos polímeros isolados. Como a espessura da lamela cristalina não depende da massa molar, deve ocorrer, portanto, a formação de dois tipos de regiões cristalinas: uma de massa molar maior e outra de massa molar menor.

Nas regiões onde ocorre uma maior interdifusão deve haver um grau de entrelaçamento intermediário entre os dois polímeros homólogos isolados. Neste caso a espessura da camada amorfa será dada por $L \sim l_a \sim$

$r_w = \sum W_i M_i^{1/2}$, dependendo portanto da concentração em massa W_i de cadeias de massa molar M_i .

Como para o PEAD, o grau de cristalinidade relativo é maior do que para o PEBD, para uma blenda 1:1, a concentração W_{PEAD} disponível para a região amorfa é menor que W_{PEBD} e conseqüentemente a camada amorfa terá uma contribuição maior do PEBD.

Deve-se esperar, portanto, que o grau de cristalinidade de uma blenda de PEAD/PEBD 1:1 seja intermediário entre os valores obtidos para o PEAD e o PEBD; que o processo de cristalização tenha uma dependência semelhante com o processo de resfriamento e que as espessuras das lamelas cristalinas, para um tipo de resfriamento, sejam semelhantes às dos polímeros isolados, já que são independentes da distribuição da massa molar. Se o processo de interdifusão se der em pequeno grau, deve-se esperar também que existam domínios puramente cristalinos devidos à cristalização do PEAD e do PEBD isolados.

Esta quantificação ou diferenciação não pode ser feita através do método de difração de raios-X, devido ao fato de que as celas unitárias e a espessura das lamelas serem do mesmo tipo nos dois polímeros, o que se constitui, portanto, numa forte limitação do método usado para o esclarecimento da morfologia destas blendas.

Pode-se, entretanto, com base em modelos morfológicos já existentes, propor que as amostras de PEAD e de PEBD isolados apresentam regiões de fases diferentes, como ilustrado na Figura 7 de modo simplificado (3), para o PEAD.

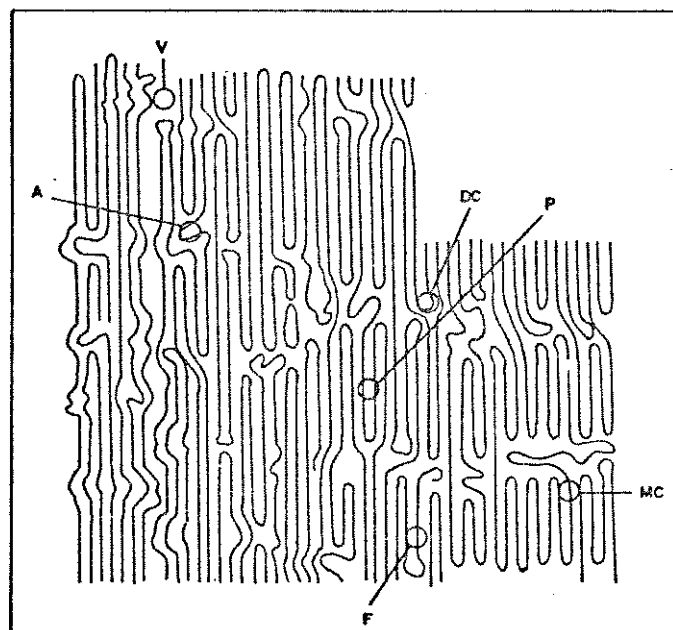


Figura 7. Modelo morfológico para o polietileno semicristalino, em que: A= fase amorfa, P= retículo paracristalino, M_C = monocristais, V= regiões de volume livre, D_C = dobras de cadeia, F= finais de cadeia (3).

Propõe-se, neste caso que a maior diferença entre as amostras de PEBD e da PEAD está no fato de que o PEBD é mais ramificado e tem portanto, uma espessura de camada amorfa maior e mais entrelaçada, conforme ilustrado de modo simplificado na Figura 8 (3).

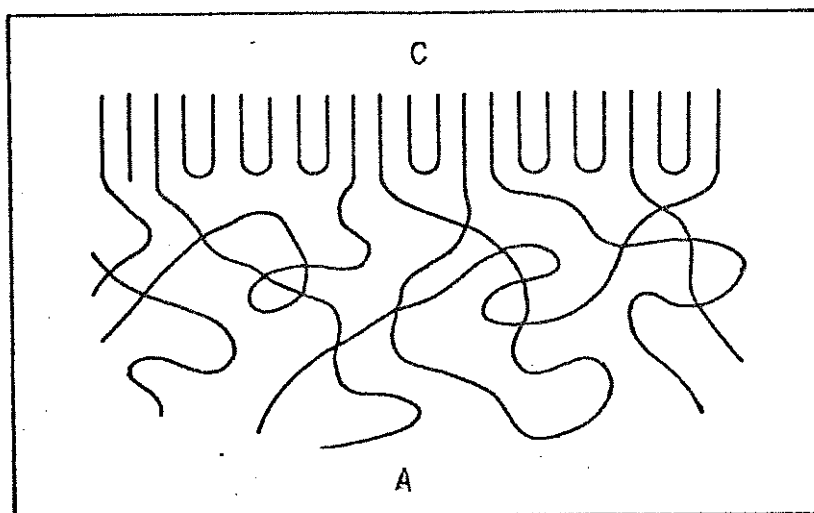


Figura 8. Modelo morfológico para o PEBD, onde: A- fase amorfa e C= fase cristalina (3).

Para o caso das blendas de PEAD/PEBD, o que se espera a partir dos comentários anteriores apresentados é que existam domínios semelhantes aos dos polímeros isolados, acrescentando-se regiões cristalinas de PEBD e regiões cristalinas de PEAD.

B. Amostras de PVC

B.1. Resultados Obtidos

Os difratogramas das amostras de PVCA, PVCB e das blendas de PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9 na forma de filmes obtidos por evaporação do DCLEt estão mostrados nas Figuras 9, 10, 11 (a, b, c), respectivamente:

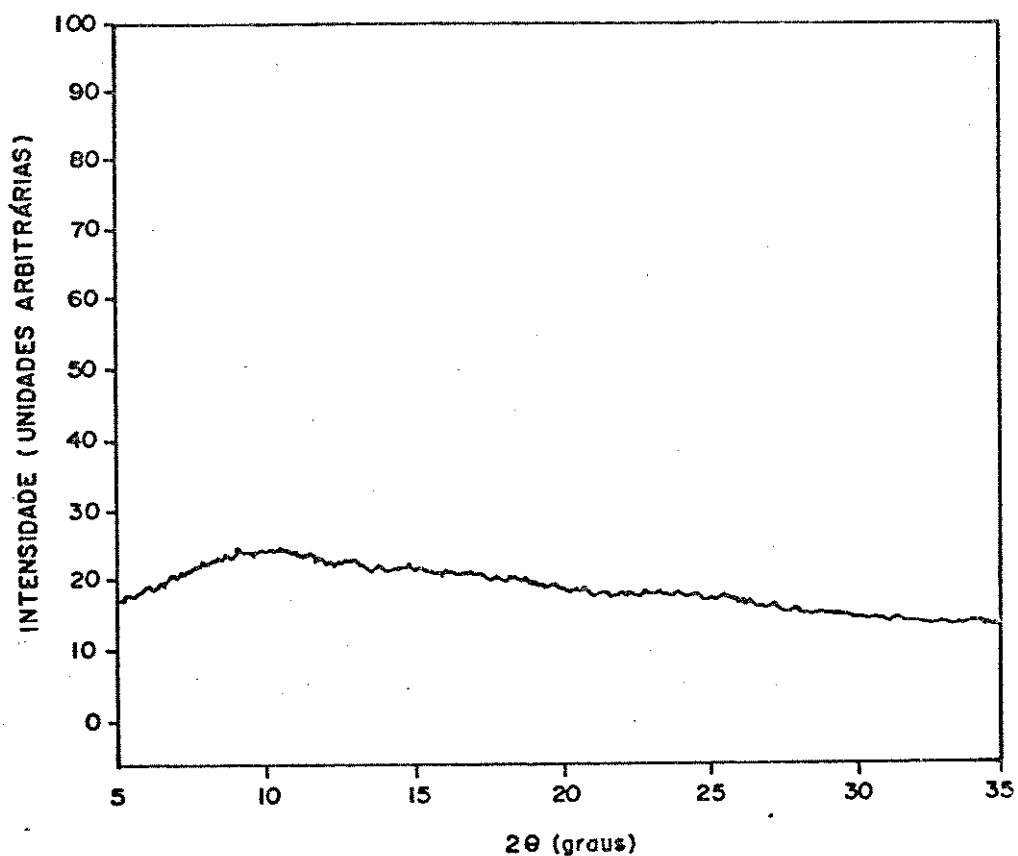


Figura 9. Difratograma de raios-X do PVCA

(I= intensidade de corrente em escala arbitrária, 2θ = ângulo de difração).

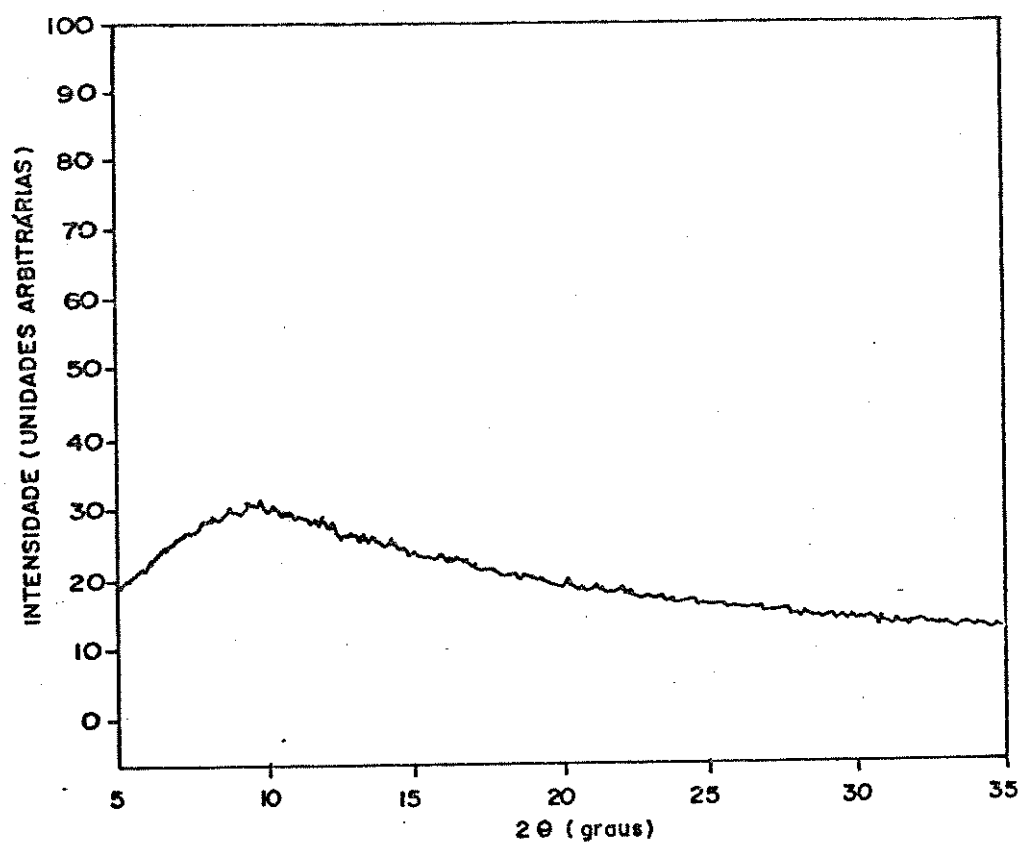


Figura 10. Difratoograma de raios-X de PVCB.

(I= intensidade de corrente em escala arbitrária, 2θ = ângulo de difração).

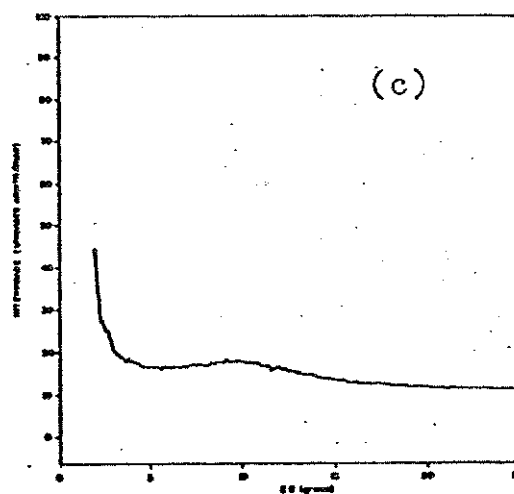
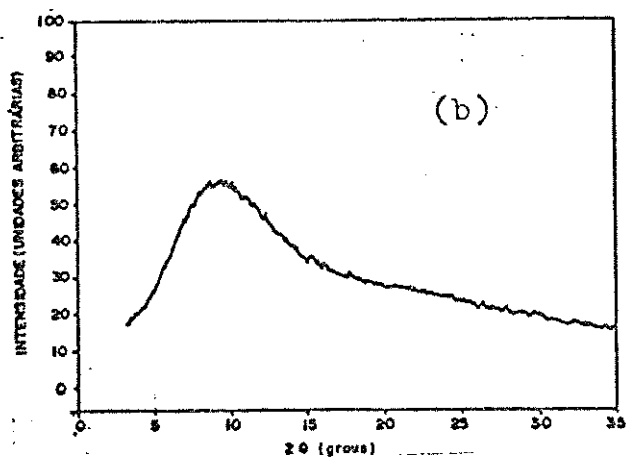
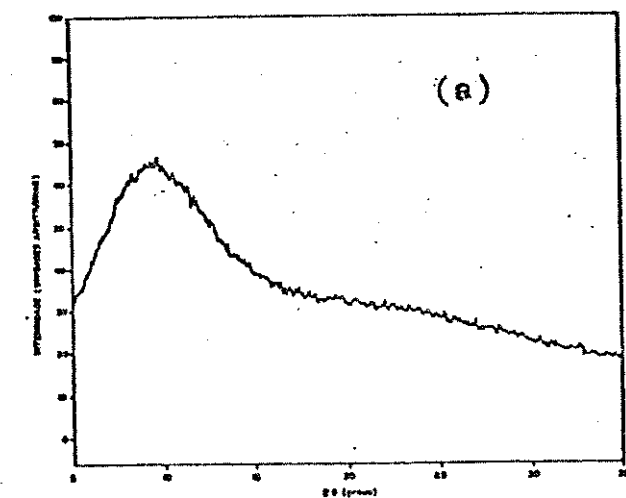


Figura 11. Difratomogramas de raios-X das blends de PVCA/PVCB, nas seguintes proporções em massa: a) 9:1, b) 1:1, c) 1:9. (I= intensidade de corrente em escala arbitrária, 2θ = ângulo de difração).

Estes difratogramas de raios-X apresentam apenas halos largos que podem ser atribuídos a: halo intenso na região de $2\theta = 5 - 15^\circ$, devido ao espalhamento de raios-X sobre o suporte de vidro em que a amostra é presa; halos largos e pouco resolvidos na região entre $2\theta = 15 - 35^\circ$, que são atribuídos às amostras de PVC. Como não há presença de picos de difração, conclui-se que estas amostras, na forma de filmes, obtidos por evaporação do solvente (DCIEt) são amorfas ou que apresentam um grau de cristalinidade muito baixo para ser detectado nas condições experimentais utilizadas.

GUERRERO e col. (59) reportam que o PVC cristalino apresenta três conjuntos de picos de difração de raios-X com valores grandes de largura a meia altura, localizados nas regiões de $2\theta = 16 - 20^\circ$, $2\theta = 23 - 26^\circ$ e $2\theta = 29 - 32^\circ$, todos sobrepostos a halos devidos a regiões amorfas. Os picos presentes nestas regiões podem ser atribuídos a reflexões em planos diferentes, assumindo-se um cristal de cela unitária ortorrômbica. As intensidades relativas destes picos dependem do método de preparação da amostra, sendo que no caso dos filmes obtidos por evaporação de solventes a reflexão de índice 200 ($2\theta \sim 17^\circ$) tem intensidade aparente maior ou igual a de índice 110 ($2\theta = 19^\circ$). Nesta forma de preparação são observadas as reflexões na região de $2\theta = 15 - 20^\circ$ muito larga, com um pequeno desdobramento em $2\theta \sim 17^\circ$ e $2\theta \sim 19^\circ$ e um outro halo também muito largo, com máximo em $2\theta \sim 25^\circ$. Através da discussão dos perfis dos difratogramas obtidos para as amostras preparadas de diferentes formas, os autores concluíram que deve existir uma fase mesomórfica que influencia o perfil dos difratogramas cuja intensidade máxima ocorre em $2\theta = 17^\circ$ e que portanto,

altera a intensidade relativa dos picos de índices 200 e 110. Uma amostra de PVC completamente amorfa teria, portanto um difratograma de raios-X composto de 2 halos largos em $2\theta = 17^\circ$ e $2\theta = 25^\circ$ (59).

B.2. Modelos Morfológicos para o PVC preparado por Evaporação

Vários modelos morfológicos, foram propostos para representar a microestrutura do PVC, baseados em medidas de SAXS e microscopia eletrônica de transmissão (60). O estudo da morfologia do PVC, bem como de outros polímeros vítreos como o policarbonato, o poliestireno e o poli(metil metacrilato), tem sido matéria de controvérsia até hoje.

Há autores como GEIL e col. (61), que propõem a partir dos estudos de SAXS a existência de uma ordem local em polímeros vítreos, isto é, que existe uma estrutura nodular representada por heterogeneidades na escala de 50 a 100 Å. Classificam ainda o PVC como um polímero não amorfo, com $\sim 10\%$ de cristalinidade. Por outro lado, MARK e col. apud Sperling (3) acham que muitas propriedades dos polímeros são descritas pelo modelo de hélices aleatórias.

O estudo de SAXS fornece evidências fortes de que as estruturas nodulares vistas por microscopia eletrônica de varredura são altamente improváveis para representar a massa total do polímero. Sugere-se, (60), então, que os nódulos estão associados com efeitos de superfície e que as estruturas do polímero podem ser representadas como formações amorfas ao acaso, com pequenas concentrações de heterogeneidades. A controvérsia permanece: a estrutura nodular vista por microscopia eletrônica não é

universalmente válida e há dúvidas quanto à eficiência de SAXS para reprovar a existência dos nódulos.

MC BRIERTY (62) através de estudos de RMN de PVC contendo plastificantes, demonstrou a natureza heterogênea do sistema, com regiões poliméricas não homogêneas da ordem de ~ 10 nm, e sugeriu então a presença de regiões ordenadas ou "paracristalinas" associadas à existência de segmentos curtos de material sindiotático. Estas regiões podem estar relacionadas à distribuição de massa molar, embora esta hipótese seja menos provável para este polímero.

Um outro aspecto importante envolvendo as possíveis morfologias do PVC tem sido abordado através de métodos que verificam ordenamentos de longa distância. Neste caso utilizou-se espalhamento de neutrons de baixo ângulo (SANS) para determinar o raio de giração do polímero no estado fundido ou em solvente Θ . A grandeza $(R_g^2/M_w)^{1/2}$ é independente da massa molar do polímero quando a cadeia não é perturbada e o valor obtido para o PVC no estado vítreo foi de $0,30 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}} \text{ mol}^{-1/2}/\text{g}^{-1/2}$ e de $0,37 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}} \text{ mol}^{-1/2}/\text{g}^{-1/2}$ em um solvente Θ (3). A semelhança entre estes dois valores é importante, pois significa que a cadeia do polímero é teoricamente incapaz de distinguir entre uma molécula de solvente e um segmento do polímero. Consequentemente, desde que se proponha que a cadeia do polímero em uma solução diluída se apresente com a conformação de uma hélice aleatória sugere-se que o mesmo tipo de conformação estaria presente no estado sólido amorfo.

Considerando-se que no presente trabalho utilizou-se o dicloroetano como solvente do PVC, solvente este que apresenta uma estrutura química muito similar à do polímero, sugere-se que a estrutura conformacional

do PVC vítreo, obtido a partir da evaporação do solvente, seja a mesma do polímero em solução, o que explicaria o fato da amostra ser completamente amorfa.

Existem, entretanto, diversas polêmicas relacionadas com o modelo de hélices aleatórias proposto por MARK e col., apud Sperling (3), que procuram explicar os resultados obtidos por difração de neutrons, para o qual o grau de organização do sólido é similar aquele obtido para soluções em solventes Θ . Estes outros modelos propõem que as cadeias de polímeros devem apresentar algum grau de ordenamento lateral ou de longa distância, o que explicaria a presença dos halos de difração de elétrons e de raios-X obtidos. Além disso, verificou-se que materiais cristalinos obtidos por resfriamento rápido apresentam valores de R_g semelhantes aos de polímeros amorfos, evidenciando desta forma um ordenamento de curta distância como aquele sugerido pelos halos de difração de raios-X (60).

Tem sido sugerido, ainda, que pode haver uma correlação entre o modelo de hélices aleatórias de Mark-Flory e aqueles que propõem um ordenamento lateral das cadeias. Nestes casos, propõe-se que o tamanho e a localização das regiões em que se dão as interações de curta distância mudam com o tempo, e para tempos longos de observação mede-se uma média destas situações e portanto o modelo aleatório é mais representativo. Para os polímeros no estado vítreo o modelo aleatório seria também aplicável pelo fato de que o comportamento médio resultaria da presença nos diferentes estágios de observação, de cadeias diferentes e de conformações diferentes.

Outras questões relativas a baixa cristalinidade do PVC dizem respeito ao tipo de polimerização, a taticidade e a unidade de repetição da

cadeia (61). Conclui-se, portanto que os resultados obtidos neste trabalho por difração de raios-X não acrescentam informações à respeito da possível morfologia das amostras de PVC, permitindo-se apenas que se conclua que estas são altamente amorfas.

C. Amostras das Blendas de PVC/PE

C.1. PVCA/PEBD

Os difratogramas de raios-X das blends de PVCA/PEBD obtidas por evaporação do DCIEt/THF nas diversas proporções em massa (9:1, 1:1 e 1:9) são apresentados nas Figuras 12, 13 e 14, respectivamente.

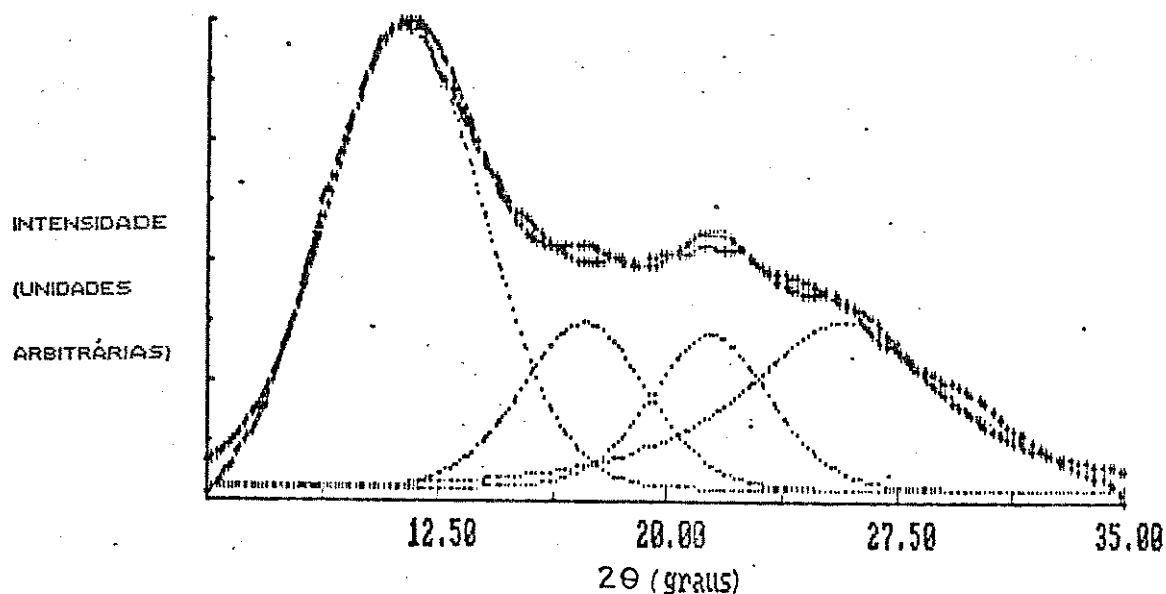


Figura 12. Difratograma de raios-X do filme da blenda de PVCA/PEBD 9:1 (I= intensidade de corrente em escala arbitrária; 2θ = ângulo de difração).

(DIS = 1,2181%, FM = 5,7235%)

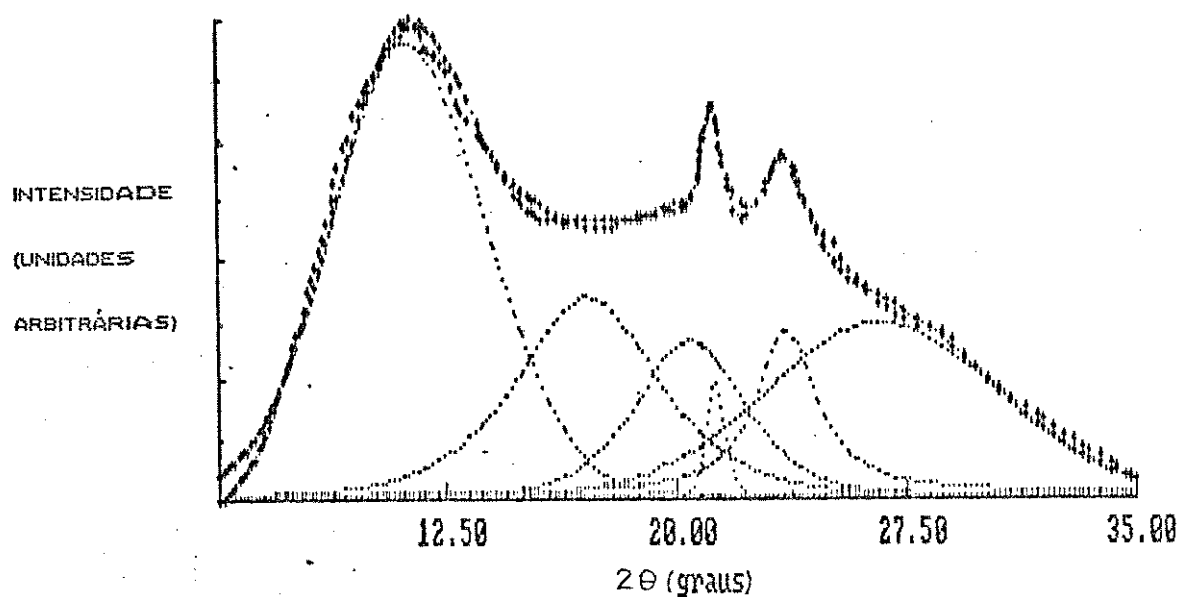


Figura 13. Difratoograma de raios-X do filme da blenda de PVCA/PEBD 1:1.
(I= intensidade de corrente em escala arbitrária; 2θ = ângulo de difração).
(DIS = 1,2606%, FM = 3,6879%)

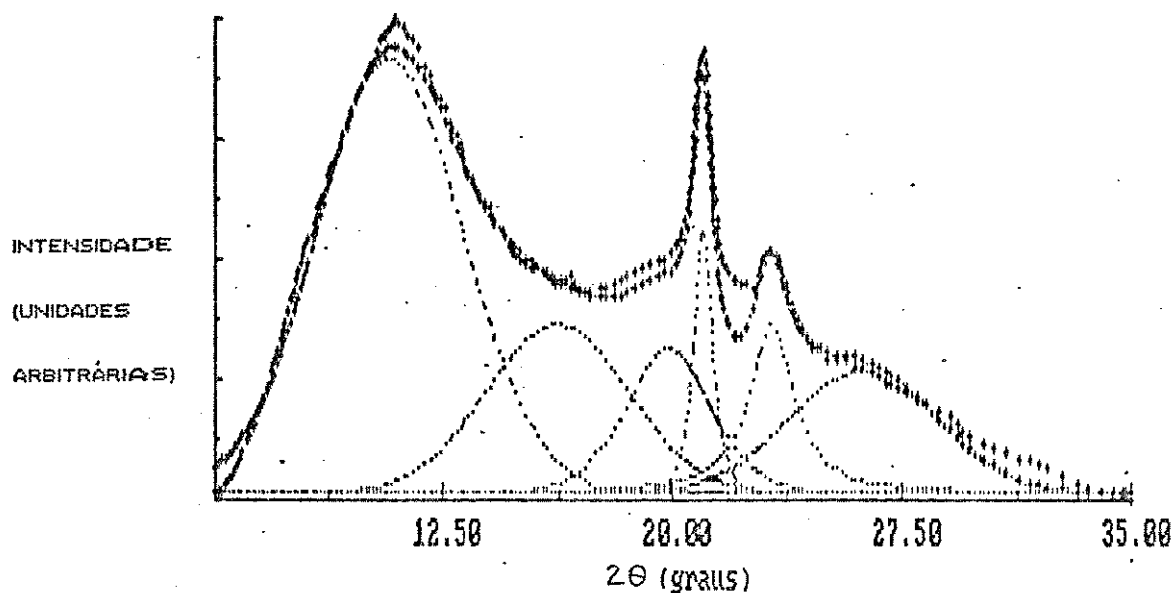


Figura 14. Difratoograma de raios-X do filme da blenda de PVCA/PEBD 1:9.

(I= intensidade de corrente em escala arbitrária; 2θ = ângulo de difração). (DIS = 2,4019%, FM= 7,0821%)

C.2. PVCB/PEBD

Nesse ítem são apresentados os difratogramas de raios-X das blendas de PVCB/PEBD obtidas por evaporação dos DCIEt/THF 1:1, nas proporções em massa 9:1, 1:1 e 1:9. (Figuras 15, 16 e 17).

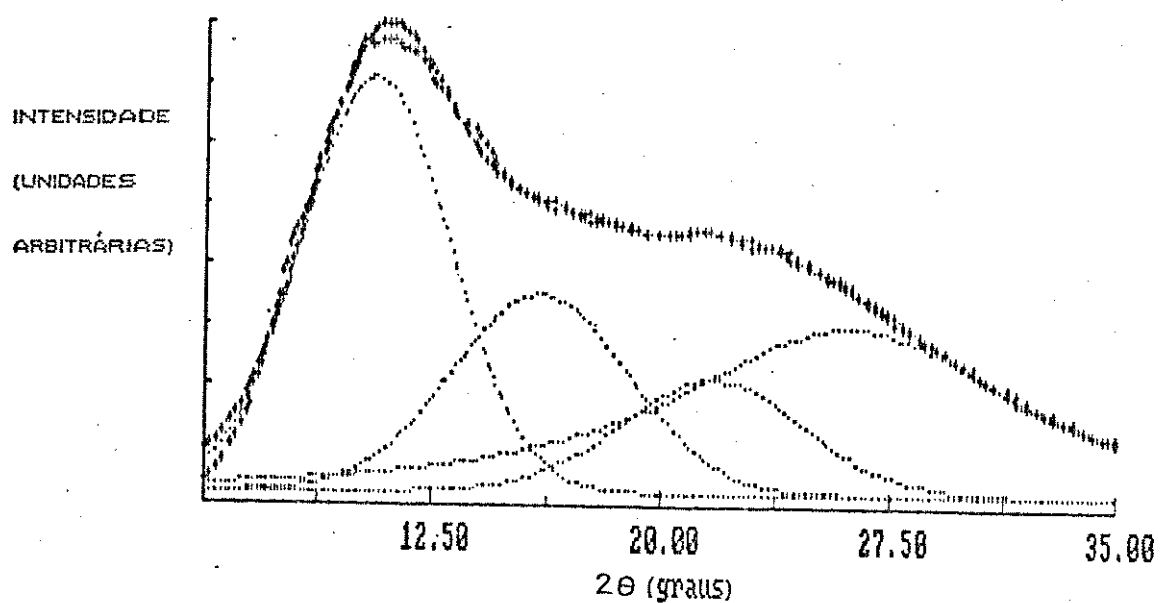


Figura 15. Difratoograma de raios-X do filme da blenda de PVCB/PEBD 9:1.

(I= intensidade de corrente em escala arbitrária; 2θ = ângulo de difração).

(DIS = 1,1405%, FM = 5,8633%)

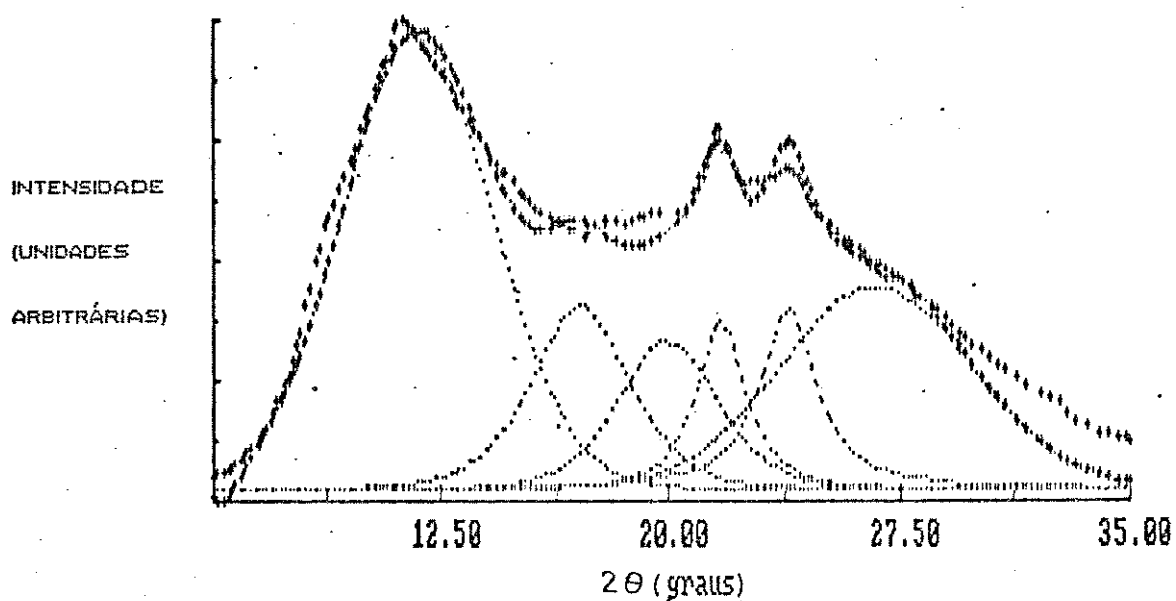


Figura 16. Difratoograma de raios-X do filme da blenda de PVCB/PEBD 1:1.

(I= intensidade de corrente em escala arbitrária; 2θ = ângulo de difração).

(DIS = 2,2505%, FM = 6,5181%)

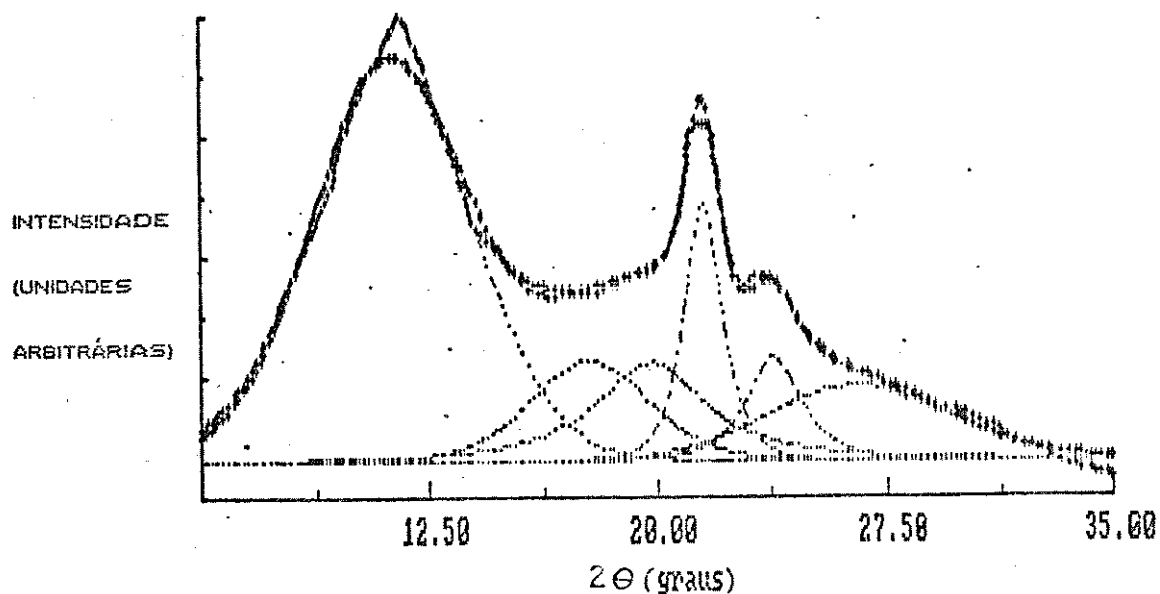


Figura 17. Difratoograma de raios-X do filme da blenda de PVCB/PEBD 1:9.
 (I= intensidade de corrente em escala arbitrária; 2θ = ângulo de difração).
 (DIS = 1,6069%, FM = 5,4983%)

Para se proceder a análise destes difratogramas, considerou-se que:

1. o PEBD pode se apresentar nestas blendas poliméricas como uma mistura das fases amorfa (halo de difração em $2\theta \sim 20^\circ$) e cristalina (picos de difração em $2\theta \sim 21^\circ$ e 24°);
2. o PVC pode se apresentar nestas blendas poliméricas com a mesma morfologia dos PVC isolados (halos de difração em $2\theta \sim 17^\circ$ e $2\theta \sim 25^\circ$).

Estes dados foram usados como dados iniciais no programa de deconvolução das curvas, levando-se ainda em consideração que o halo largo, centrado em $2\theta \sim 10^\circ$ se deve à reflexão dos raios-X no suporte de vidro que segura a amostra.

As Tabelas 3 e 4 trazem os resultados obtidos, por deconvolução de curvas, para os ângulos de difração (2θ) correspondentes aos máximos de intensidade de corrente, largura à meia altura ($2\theta_{1/2}$) e área do pico em unidades arbitrárias, para as blendas de PVCA/PEBD e de PVCB/PEBD.

Tabela 3. Parâmetros obtidos da deconvolução dos difratogramas de raios-X de PVCA/PEBD em proporções em massa diferentes (a= amorfo; 110 e 200= índices de Miller da região cristalina de PEBD).

AMOSTRA	ÂNGULO DE DIFRAÇÃO (2θ)	ÁREA	$2\theta_{(1/2)}$
PVCA/PEBD 9:1	17,3 (a)	0,59	4,8
	21,4 (110)	0,52	4,5
	25,8 (a)	1,07	7,8
PVCA/PEBD 1:1	17,1 (a)	2,78	5,3
	20,4 (a)	2,50	4,2
	21,2 (110)	2,13	0,7
	23,6 (200)	2,41	2,4
	26,7 (a)	2,99	8,8
PVCA/PEBD 1:9	16,2 (a)	4,43	5,4
	19,9 (a)	4,10	3,3
	21,0 (110)	3,87	0,7
	23,2 (200)	4,03	1,8
	26,2 (a)	4,25	5,7

Tabela 4: Parâmetros obtidos da deconvolução dos difratogramas de raios-X de PVCB/PEBD em proporções em massa diferentes (a= amorfo; 110 e 200= índices de Miller da região cristalina de PEBD).

AMOSTRA	ÂNGULO DE DIFRAÇÃO (2 θ)	ÁREA	2 $\theta_{(1/2)}$
PVCB/PEBD 9:1	16,0 (a)	0,99	6,8
	21,7 (110)	0,59	7,0
	26,2 (a)	1,62	13,2
PVCB/PEBD 1:1	17,1 (a)	3,67	3,7
	20,0 (a)	3,58	3,8
	21,7 (110)	3,45	1,9
	23,9 (200)	3,53	2,2
	26,7 (a)	4,11	7,3
PVCB/PEBD 1:9	17,8 (a)	3,67	4,5
	19,8 (a)	3,72	4,2
	21,5 (110)	3,64	1,5
	23,8 (200)	3,43	2,1
	26,5 (a)	3,74	7,0

Considerando-se que apenas o PE se cristaliza nessas amostras, serão utilizados os dados de área dos picos e dos máximos dos halos obtidos por deconvolução correspondentes ao PEBD cristalizado nas amostras, para o cálculo do índice de cristalinidade, através do índice de cristalinidade do PEBD nessas blendas. Neste caso será considerado para efeito de cálculo o mesmo tipo de equação usada no cálculo de cristalinidade do PEBD isolado,

isto é:

$$X_{PEBD} = \frac{A_{110} + A_{200}}{A_{110} + A_{200} + A_{2PEBD}} \quad 3.7$$

O objetivo desta estimativa é o de obter e comparar o efeito da presença do PVC na cristalinidade da fração de PEBD.

Os valores dos índices de cristalinidade obtidos usando-se a equação 3.7, estão mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Porcentagem de cristalinidade do PEBD nas blends de PVC/PEBD com diferentes composições, calculados a partir das áreas dos picos e halos de difração de raios-X do PEBD, utilizando-se a equação: 3.7 (X_{PEBD}).

AMOSTRAS	PROPORÇÕES EM MASSA	X_{PEBD} (%)
PVCA/PEBD	9:1	-
	1:1	66
	1:9	64
PVCB/PEBD	9:1	-
	1:1	65
	1:9	66

Desta Tabela pode-se verificar que a cristalinidade da fração de PEBD nas blendas de PVC praticamente independe da massa molar do PVC e da proporção em massa das amostras, sendo que apenas no caso da blenda PVC/PEBD 9:1 não foi possível calcular, já que não se pôde estimar, por deconvolução as áreas dos picos cristalinos do PEBD. Por outro lado, se verifica que as porcentagens de cristalinidade são maiores nas blendas contendo PVC do que no PEBD isolado. Devido às diferenças nos métodos de obtenção das amostras, fica difícil se estabelecer a causa mais provável para explicar o aumento da cristalinidade do PEBD, podendo-se atribuí-la, quer à baixa solubilidade do PEBD nos solventes utilizados quer à presença do PVC, que pode levar a uma melhor segregação das fases.

A partir dos resultados de difração de raios-X das blendas de PVC/PEBD pode-se sugerir que estas blendas devem apresentar dois tipos de fases: uma cristalina, sendo composta pelo PEBD com a mesma estrutura cristalina do PEBD isolado, e outra amorfa, composta por PEBD e por PVC. Pode-se, ainda, concluir que a alteração do perfil do difratograma de raios-X (picos de difração do PEBD na blenda), se deve à formação irregular das lamelas, isto é, não apresentam a mesma regularidade de reentrada das fitas na face de crescimento (110). Isto se deve a um fator cinético, ou seja, a rápida evaporação do solvente não permite um crescimento da lamela em grande extensão, à temperatura ambiente (63).

3.2. Calorimetria Diferencial de Varredura

A. Amostra de PEBD

Os termogramas das amostras de PEBD (r) e PEBD (l), apresentam temperatura de fusão em $107,3^{\circ}\text{C}$ e $108,5^{\circ}\text{C}$, respectivamente, como mostrados nas Figuras 18 e 19.

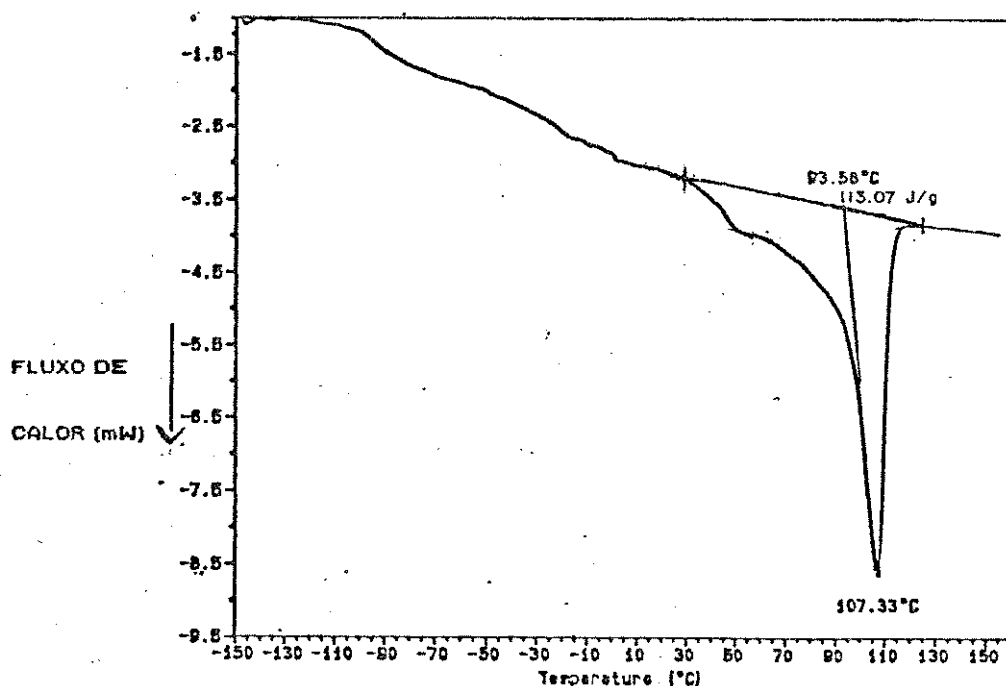


Figura 18. Termograma da amostra de PEBD (r), na faixa de -150 a 150°C , velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (4,940 mg).

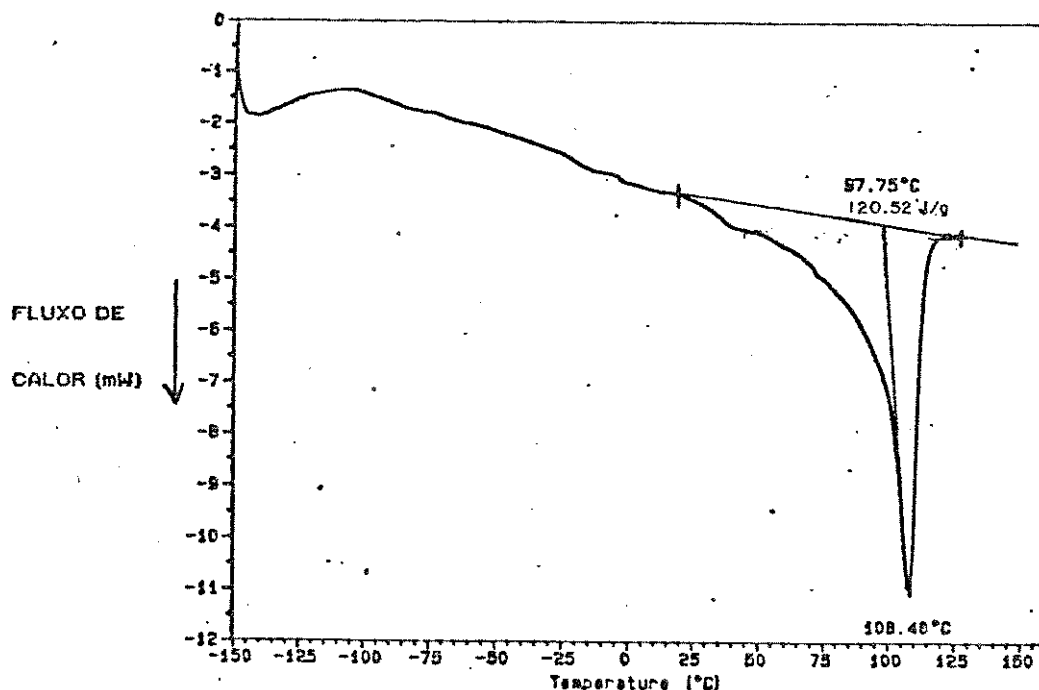


Figura 19. Termograma da amostra de PEBD (1), na faixa de -150 a 150°C , velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (6,780 mg).

A existência dos picos de fusão é uma indicação de que estas amostras apresentam uma fração cristalina, o que é consistente com os dados obtidos por difração de raios-X.

Destes termogramas não se pode identificar inequivocamente, as faixas de temperaturas de relaxações, quer a T_{β} (faixa de $T = -36$ a -42°C) (25), quer outras relaxações secundárias (faixa de $T_{\gamma} = -110^{\circ}\text{C}$) (24). Percebe-se apenas a presença de uma inflexão a temperatura de $\sim 40^{\circ}\text{C}$ que pode ser atribuída à relaxação α do PEBD (6).

B. Amostras de PEAD

Os termogramas das amostras de PEAD (r) e PEAD (l) Figuras 20 e 21, apresentam temperaturas de fusão em $138,4^{\circ}\text{C}$ e $139,0^{\circ}\text{C}$, respectivamente; indicando a existência de domínios cristalinos, coerentemente com os resultados obtidos por difração de raios-X. Neste caso, também, não se pode identificar as temperaturas de relaxações através dos termogramas apresentados.

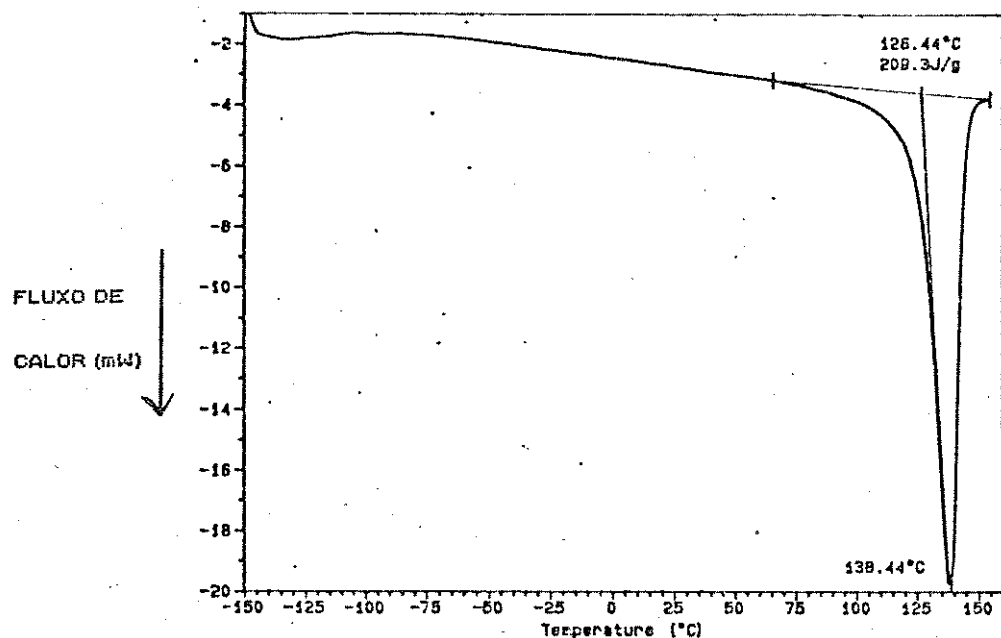


Figura 20. Termograma da amostra de PEAD (r), na faixa de -150 a 150°C , velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (6,340 mg).

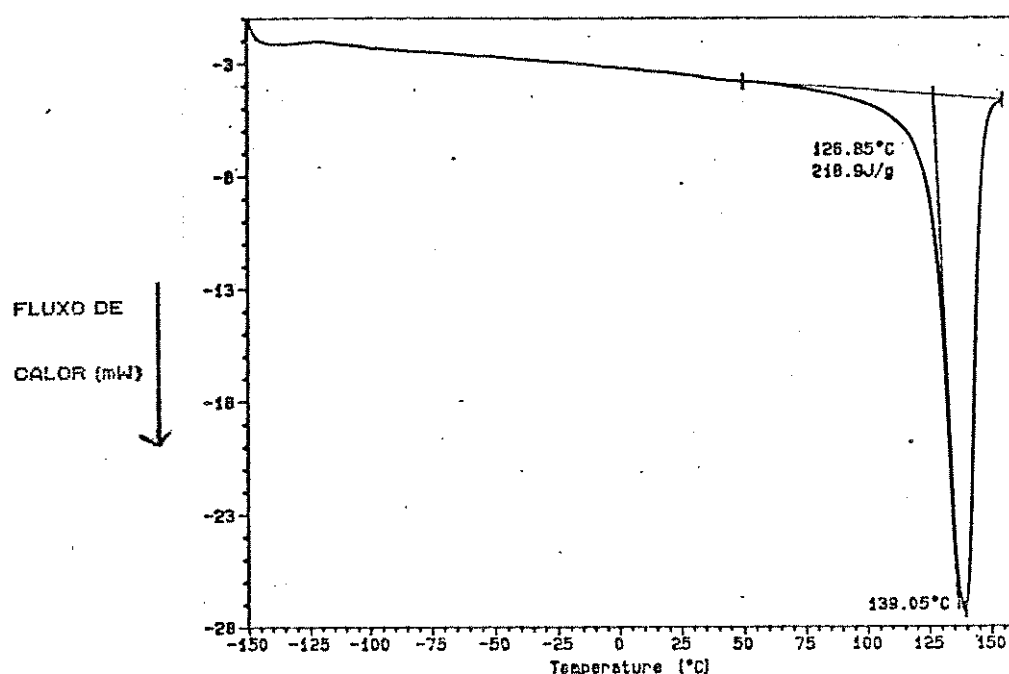


Figura 21. Termograma da amostra de PEAD (1), na faixa de -150 a 150°C , velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (6,340 mg).

A partir destes termogramas pode-se fazer as seguintes observações:

1. a temperatura e a entalpia de fusão das amostras de PEAD são maiores do que as de PEBD;
2. as curvas de fluxo de calor para as amostras de PEAD apresentam uma largura a meia altura mais estreita do que as das amostras de PEBD;
3. os picos observados nos termogramas são assimétricos, com o lado assimétrico em faixas menores de temperatura, sugerindo que existem etapas de pré-fusão do polímero. Esta assimetria é maior no caso do

PEBD, quando comparado com o PEAD, não se encontrando evidências significativas de que haja uma dependência com a história térmica destas amostras, ao menos nas taxas de resfriamento utilizadas em suas preparações.

Estes resultados podem ser explicados pelo mesmo modelo anterior para a cristalização do PE (57) e para o qual se atribui que a dimensão da camada amorfa dependia dos entrelaçamentos, da massa molar do polímero e da taxa de resfriamento a que o polímero era submetido, conforme já detalhado no item anterior.

Sabe-se ainda que a temperatura na qual o PE funde, depende de vários fatores envolvidos na etapa de preparação. Existem ainda várias causas para a fusão parcial de polímeros. Uma destas causas é a presença de cristais de vários tamanhos no polímero. Para se explicar isto, usa-se o fato de que a energia superficial aumenta quando o material apresenta uma grande área superficial. Um exemplo disto é o caso de que a energia livre superficial é maior para cristais menores, de modo que eles se fundem à temperatura menores. Esta, entretanto, não é a única razão que deve ser levantada para explicar o fato de que o PEBD apresenta um perfil largo no termograma de fusão. Deve-se levar ainda em consideração que a fusão parcial pode ocorrer em monocristais de polímeros com estrutura lamelar (64). Neste caso, a fusão é o resultado de dois fatores: difusão da frente de fusão nas faces lamelares cristalinas, que são formadas pelas dobras das cadeias, e de um avanço gradual da frente de fusão para o interior do cristalito. Relaciona-se a

temperatura de fusão com o tamanho dos cristais através da equação 3.8 (65):

$$T_f = T_f^0 [1 - (2\sigma/\Delta H_f \cdot l)] \quad 3.8$$

σ = energia superficial por unidade de área da superfície basal

ΔH_f = entalpia de fusão

T_f^0 = temperatura de fusão de equilíbrio para um cristal de dimensão infinita

($T = 414,5 \text{ K}$)

l = espessura lamelar

Conclui-se, portanto, que os cristais de PEAD são mais homogêneos em termos de forma e tamanho do que os do PEBD e que o aumento na taxa de resfriamento não influenciou significativamente estas duas propriedades, apesar da influência ter sido maior nas amostras de PEBD. Os resultados obtidos por difração de raios-X indicaram também que o grau de cristalinidade relativo das amostras resfriadas lentamente é maior do que o das amostras resfriadas rapidamente.

C. Amostras de Blendas de PEAD/PEBD

Cada um dos termogramas das blendas poliméricas de PEAD/PEBD (r) e (l), na proporção em massa de 1:1, apresentam dois picos correspondentes às temperaturas de fusão de: $104,9^\circ\text{C}$ e $104,4^\circ\text{C}$; $134,9^\circ$ e

133,8° (Figuras 22 e 23 a e b). Observa-se, nos dois casos, (r e l), a presença de uma inflexão por volta de 40°C, como no caso do PEBD isolado (r e l), que pode ser atribuída à relaxação α do PEBD (6). Esta inflexão não aparece nos termogramas do PEAD (r e l).

Estas Figuras apresentam na parte a os termogramas completos e na parte b um termograma truncado para permitir a determinação das temperaturas e entalpias de fusão dos picos de menor fluxo de calor.

A definição dos dois picos de fusão dos componentes destas blendas poliméricas indica a presença de duas fases cristalinas distintas, que são formadas pelas duas frações de massas molares diferentes do polietileno. Consequentemente, se houve alguma mistura entre as frações, esta ocorreu, apenas na fase amorfa, onde neste caso o grau de entrelaçamento das cadeias, pode ser estimado como intermediário, isto é, não é da grandeza do PEBD isolado, mas é maior que o do PEAD isolado, para uma mesma taxa de resfriamento.

Observa-se, ainda, que a largura a meia altura da curva de fluxo de calor para a fusão do PEBD (temperatura de fusão menor) é maior que a do PEAD, indicando novamente que a fusão parcial é mais importante no caso do PEBD. Neste caso, também os termogramas são pouco informativos no que diz respeito à velocidade de resfriamento, já que o perfil muda muito pouco, assim como as respectivas temperaturas de fusão.

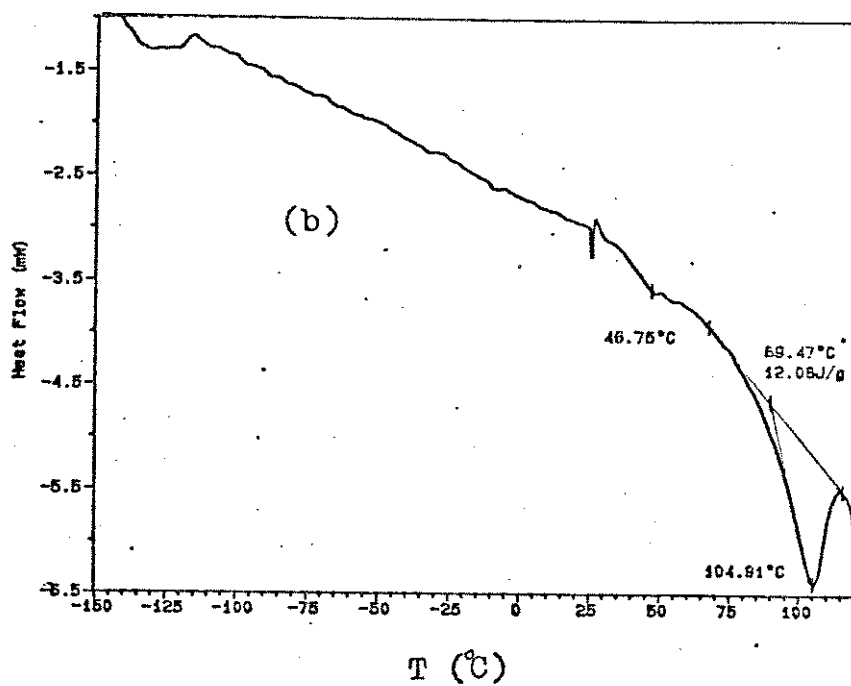
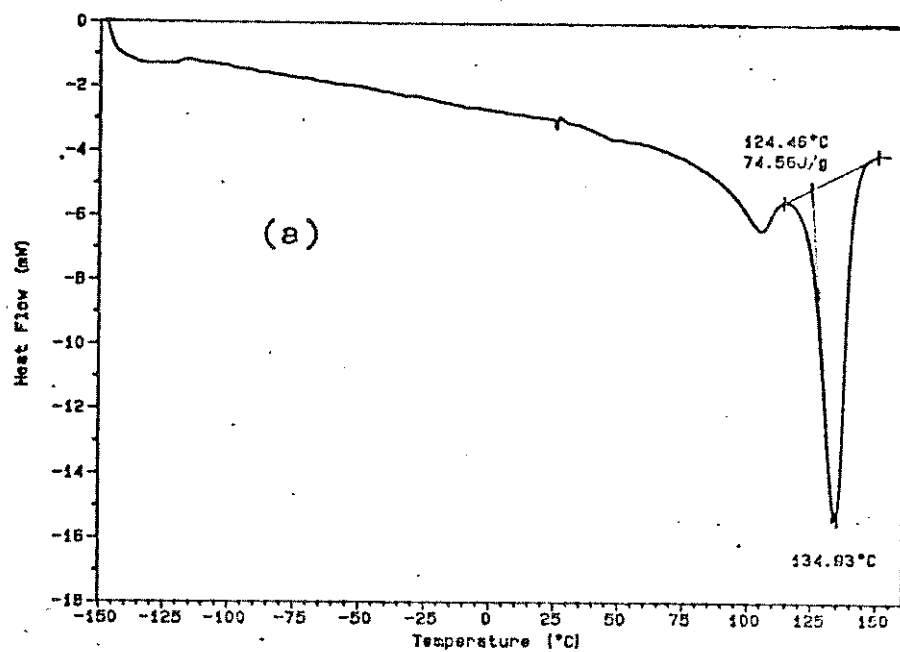


Figura 22. Termograma da blenda de PEAD/PEBD 1:1 (r), velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (9,1700 mg).

a) Pico de fusão a $134,93^{\circ}\text{C}$ (faixa de -150°C à 150°C)

b) Pico de fusão a $104,91^{\circ}\text{C}$ (faixa de -150°C à 110°C)

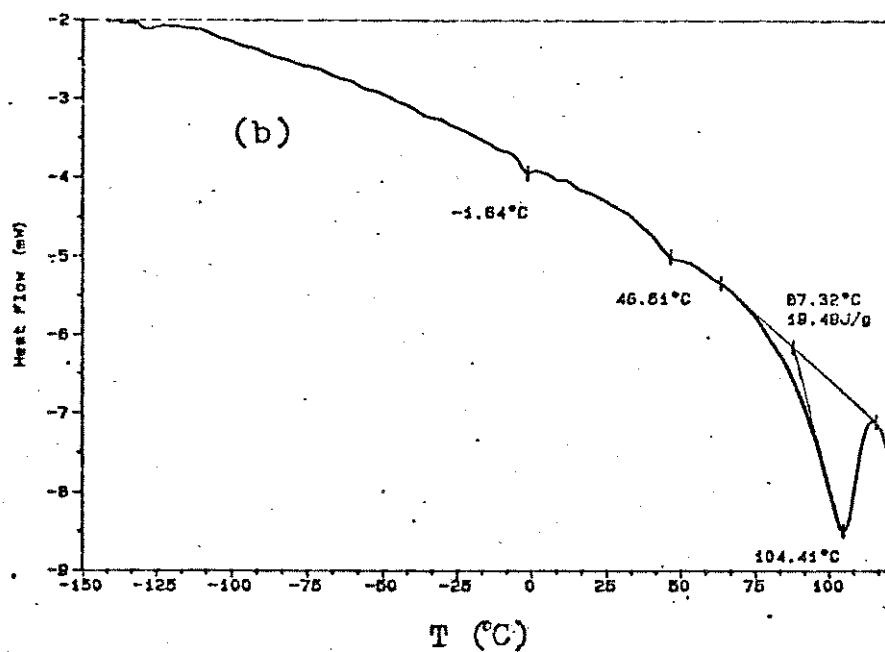
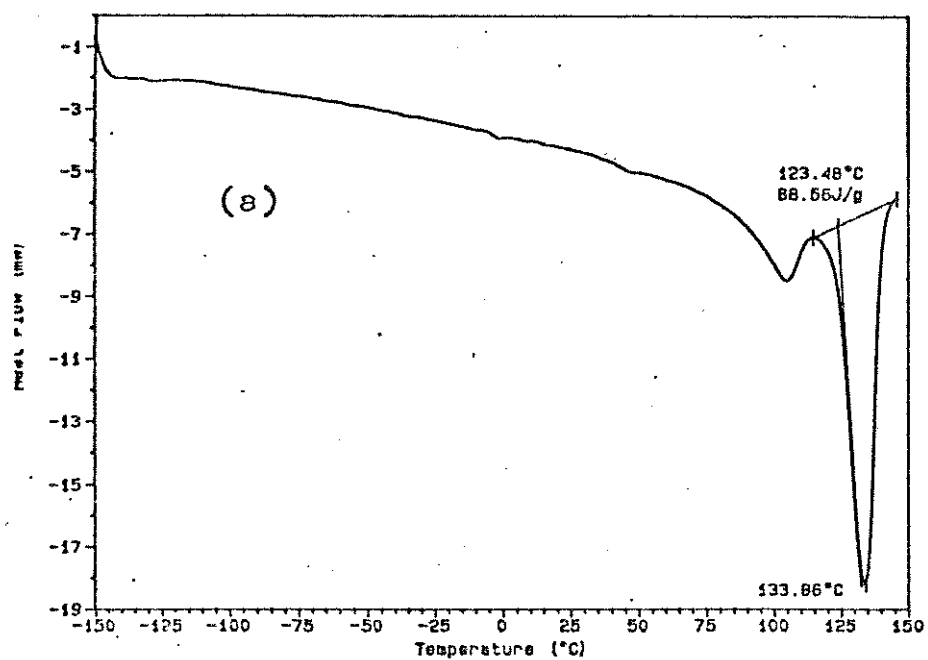


Figura 23. Termograma da blenda de PEAD/PEBD 1:1 (1), velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (8,7200 mg).

a) Pico de fusão a $133,9^{\circ}\text{C}$ (faixa de -150°C à 110°C)

b) Pico de fusão a $104,4^{\circ}\text{C}$ (faixa de -150°C à 110°C)

Considerando-se que os difratogramas de raios-X das blends de PEAD/PEBD permitem que se estime apenas o índice de cristalinidade total das amostras, enquanto que os termogramas mostram a presença de regiões cristalinas distintas de PEAD e de PEBD, resolveu-se estimar a cristalinidade destas amostras, utilizando-se estes termogramas. Isto pode ser feito através do ΔH_f medido por calorimetria diferencial de varredura. Neste caso, considera-se que: o fluxo de calor para dentro ou para fora da amostra e da referência é uma medida em função do tempo ou da temperatura. A exigência é manter todo o tempo a equivalência das temperatura das amostras e da referência.

Para que o grau de cristalinidade possa ser calculado, considera-se ainda que o polímero semicristalino apresenta um modelo estrutural de duas fases (amorfa-cristalina). Este modelo necessita que certas suposições, sejam feitas:

1. que o polímero consiste de regiões amorfa e cristalina e cada uma pode ter uma capacidade calorífica específica a uma temperatura particular;
2. que o polímero existe num estado livre de tensão;
3. que o valor da capacidade calorífica da região amorfa pode ser extrapolada do estado fundido ou é igual a este;
4. que as capacidades caloríficas das regiões amorfa e cristalina são aditivas.

Define-se, então o grau de cristalinidade pela equação 3.9:

$$X_1 = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \quad 3.9$$

onde: ΔH_f é a medida da entalpia de fusão do polímero à temperatura T_1 e ΔH_f^0 é a entalpia de fusão de um polímero 100% cristalino determinado a T_1 .

Para se determinar experimentalmente ΔH_f usa-se o seguinte procedimento (65):

1. obtém-se um termograma de fusão de um material conhecido, no caso deste trabalho, o Índio ($T_f = 156,39^\circ\text{C}$ e $\Delta H_f = 25,75 \text{ J/g}$) (Apêndice 3).
2. a área sob a endoterma de fusão (A_r) pode ser determinada a partir do termograma; a entalpia de fusão da referência (ΔH_{fr}) encontrada na literatura e conhecendo-se a massa utilizada Y_r , pode-se escrever que:

$$Y_r (\Delta H_{fr}) = K A_r \quad 3.10$$

pode-se determinar K , que é uma constante do instrumento que relaciona entalpia à área do termograma;

3. usando-se uma amostra de polímero de massa conhecida (Y_p), mede-se a área correspondente a sua região de fusão no termograma. A área sob a endoterma (A_p) é novamente determinada. Por analogia à equação 3.10:

$$Y_p (\Delta H_{fp}) = K A_p \quad 3.11$$

onde: ΔH_{fp} é a entalpia de fusão do polímero.

Desde que K é uma constante de calibração do instrumento e Y_p e A_p são conhecidos, pode-se obter ΔH_{fp} para o polímero.

Os valores das áreas obtidas através das equações 3.10 e 3.11 são determinadas por um programa específico já incorporado ao "software" do instrumento e aplicado ao termograma de cada amostra. Como a constante K do instrumento é a mesma em todas as medidas e pretende-se comparar a fração de cristalinidade de várias amostras, pode-se considerar que a área do termograma seja diretamente proporcional ao ΔH_f de cada amostra.

Tendo-se o valor de ΔH_f de cada amostra (Tabela 5) e o valor de ΔH_f^0 do polietileno 100% cristalino da literatura (288,7 J/g) (66), pode-se calcular o grau de cristalinidade X_{DSC} usando-se a equação (3.9).

Considerando-se que as blendas de PEAD/PEBD 1:1 apresentam dois picos de fusão no termograma, correspondendo às fusões dos PEAD e PEBD separadamente, resolveu-se calcular o grau de cristalinidade à partir das áreas de cada um dos picos.

Estes resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros obtidos dos termogramas das amostras de polietileno. T_f ($^{\circ}\text{C}$)= temperatura de fusão; m (mg)= massa total utilizada; X_{DSC} = porcentagem de cristalinidade obtido por DSC (3.9); X_x = porcentagem de cristalinidade obtido por difração de raios-X (equação 3.1) (Referência: índio, T_f = 156,39 $^{\circ}\text{C}$, ΔH_f = 25,75 J/g, m= 3,47 mg).

AMOSTRA	T_f ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_f (J/g)	m(mg)	X_{DSC} (%)	X_x (%)
PEBD (r)	107,3	113,07	4,940	39	41
PEBD (l)	108,5	120,52	6,780	42	56
PEAD (r)	138,4	209,3	6,340	72	69
PEAD (l)	139,1	218,9	9,610	76	80
PEAD/PEBD (r)	134,9	74,56	9,170	52	58
1:1	104,9	12,08		8	
PEAD/PEBD (l)	133,9	88,56	8,720	62	59
1:1	104,4	19,49		13	

Os resultados de porcentagem de cristalinidade obtidos pelos dois métodos, no caso das amostras de PE são semelhantes em grandeza e mostram um aumento de cristalinidade relativa quando o tratamento térmico é por resfriamento lento. O PEAD é mais cristalino que o PEBD.

O fato de se ter dois picos de fusão e de se poder calcular os índices de cristalinidade correspondentes a cada um, no caso das blendas de PEAD/PEBD mostrou que tanto a região atribuída ao PEAD quanto ao PEBD apresentam um índice de cristalinidade menor do que nos polímeros isolados. Observa-se ainda que enquanto nos polímeros isolados o PEAD apresenta um índice de cristalinidade de duas vezes maior que o do PEBD, para uma mesma forma de resfriamento, no caso da blenda a relação entre o índice de cristalinidade do PEAD é 5 - 6 vezes maior que o do PEBD. Em termos do modelo morfológico anteriormente proposto, o fato de ocorrer diminuição da cristalinidade do PEBD nas blendas pode indicar uma interdifusão rápida de seus segmentos para a região amorfa da interface PEAD/PEBD. Os segmentos de PEAD se difundem mais lentamente e devido sua estrutura se alinham mais facilmente possibilitando uma melhor organização e cristalização.

Enquanto a difração de raios-X fornece uma cristalinidade total, o DSC permite que se conclua pela presença de dois tipos de regiões cristalinas, além da região amorfa.

D. Amostras de PVCA e PVCB

Nas Figuras 24 e 25 estão os termogramas do PVCA e do PVCB, respectivamente, na faixa de temperatura de -150° a 150°C , obtidos com

velocidade de varredura de $10^{\circ}/\text{min}$. As partes b das Figuras foram obtidas com um fluxo de calor menor (portanto, maior sensibilidade) para melhor observação de qualquer fluxo de calor devido à variação de entalpia de amostra.

Observa-se nestes termogramas uma pequena inflexão localizada na faixa de -50° a -60°C , que é atribuída à relaxação β , devida a movimentos de caráter local, de segmentos de PVC (35). Destaca-se, entretanto que o fluxo de calor envolvido é muito pequeno, o que dificulta uma definição precisa da temperatura desta relaxação e de outras, inclusive da T_g do PVC que tem sido observada na faixa de temperatura de $80 - 85^{\circ}\text{C}$ (31).

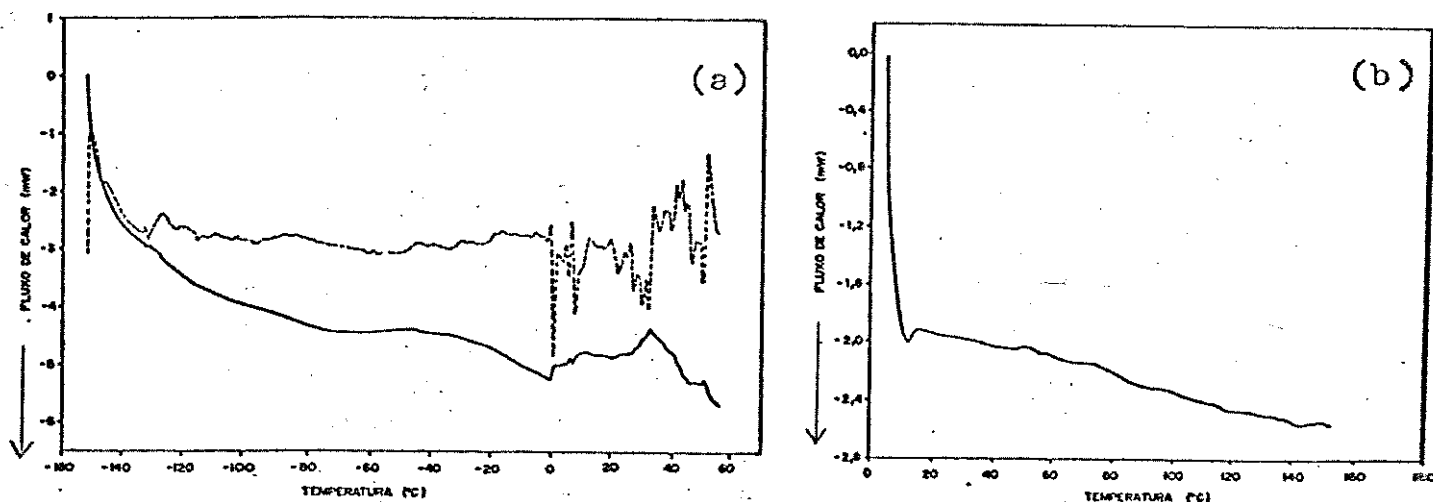


Figura 24. Termogramas de PVCA, velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, 1,92 mg (linha pontilhada - derivada de 1^{a} ordem). a- faixa de temperatura de -150 a 60°C ; b- faixa de temperatura de 0 a 150°C

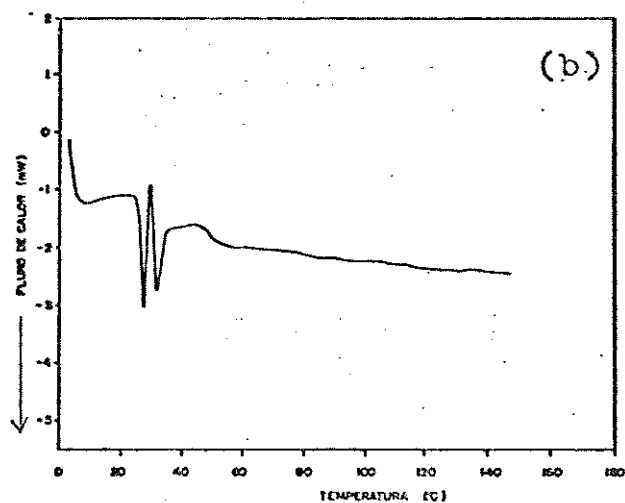
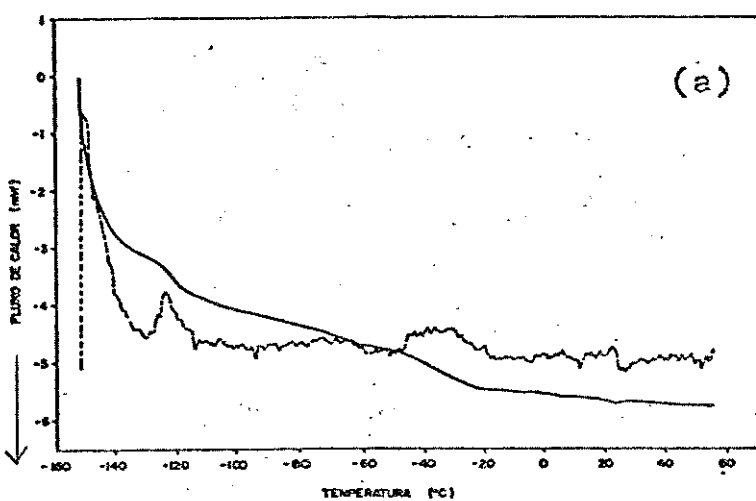


Figura 25. Termogramas de PVCB, velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (1,77 mg) :
a- faixa de temperatura de -150 a 50°C ; b- faixa de temperatura de 0 a 150°C .

E. Amostras das Blendas de PVCA/PVCB

Os termogramas das amostras de PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9 são apresentados nas Figuras 26, 27 e 28, respectivamente.

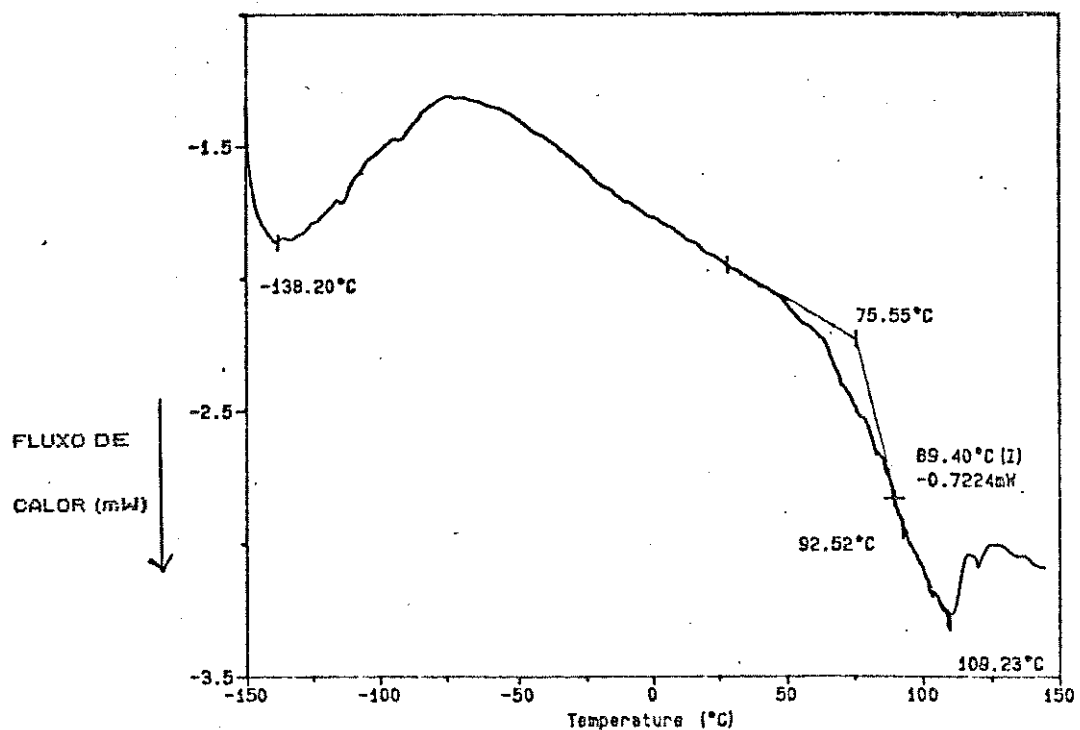


Figura 26. Termograma da blenda de PVCA/PVCB 9:1, na faixa de -150° a 150°C , velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (6,080 mg).

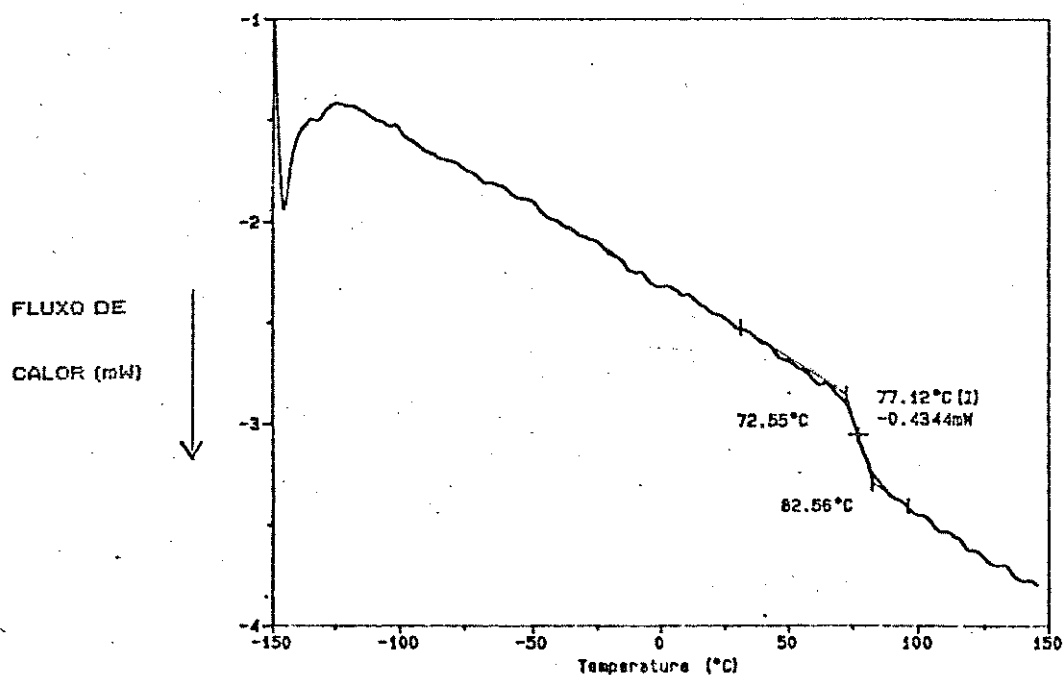


Figura 27. Termograma da blenda de PVCA/PVCB 1:1, na faixa de -150° a 150°C , velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (6,380 mg).

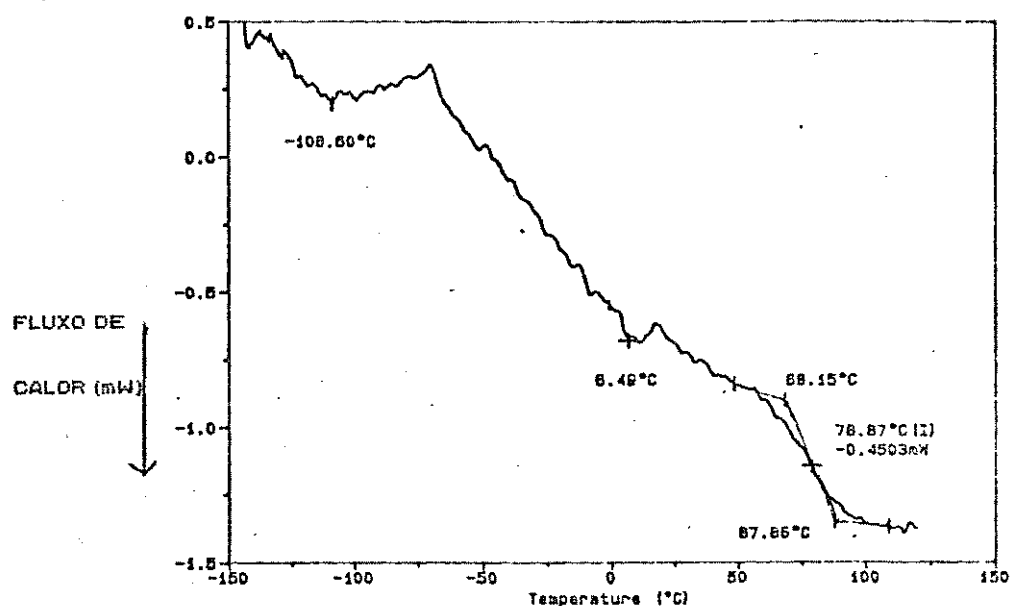


Figura 28. Termograma da blenda de PVCA/PVCB 1:9, na faixa de -150° a 150°C , velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$, (5,620 mg).

Observa-se nestes termogramas uma variação do fluxo de calor na faixa de temperaturas entre 70° e 100°C , cujo perfil depende da composição da blenda de polímeros homólogos. Nesta faixa de temperatura localiza-se a T_g do PVC (31). A definição exata da temperatura na qual a transição vítrea ocorre é difícil, nestes casos, devido a pouca definição dos picos, o que comumente, se observa em relação à T_g de polímeros. Entretanto, pode-se perceber que as temperaturas do ponto médio, correspondentes às tangentes das curvas são de: $75,5^{\circ}$, $77,1^{\circ}$ e $78,9^{\circ}\text{C}$ para as blendas de: PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9, respectivamente, evidenciando que a presença de

PVCA abaixa a T_g do polímero.

Existem algumas relações empíricas descrevendo a dependência da T_g de polímeros com suas massas molares (64), como por exemplo:

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{K}{M} \quad 3.12$$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g\infty}} + \frac{K'}{M} \quad 3.13$$

onde: T_g = temperatura absoluta de transição vítrea do polímero de massa molar M .

$T_{g\infty}$ = temperatura de transição vítrea do polímero de cadeia infinita

K, K' = constantes

Através destas equações pode-se verificar que a T_g de um polímero tende a um valor constante a partir de uma determinada massa molar. No caso de polímeros polares como o PVC, a T_g se torna independente da massa molar para os valores de $M \sim 12.000 - 40.000$ (64).

Tendo em vista que as massas molares do PVCA e do PVCB são da ordem de $M_w \sim 68.000$ e $M_w \sim 55.000$ respectivamente, deve-se esperar que ambos apresentem a mesma T_g , que no caso deveria estar na faixa de 82°C . Fica portanto difícil explicar a modificação da T_g das blendas para uma mistura de dois polímeros homólogos em diferentes proporções.

F. Amostras das Blendas de PVC/PEBD

Os termogramas das blendas de PVC/PEBD nas proporções em massa de 1:9, 1:1 e 9:1, são apresentados nas Figuras 29, 30 e 31, respectivamente, sendo a parte a das Figuras referentes ao PVCA e a parte b ao PVCB.

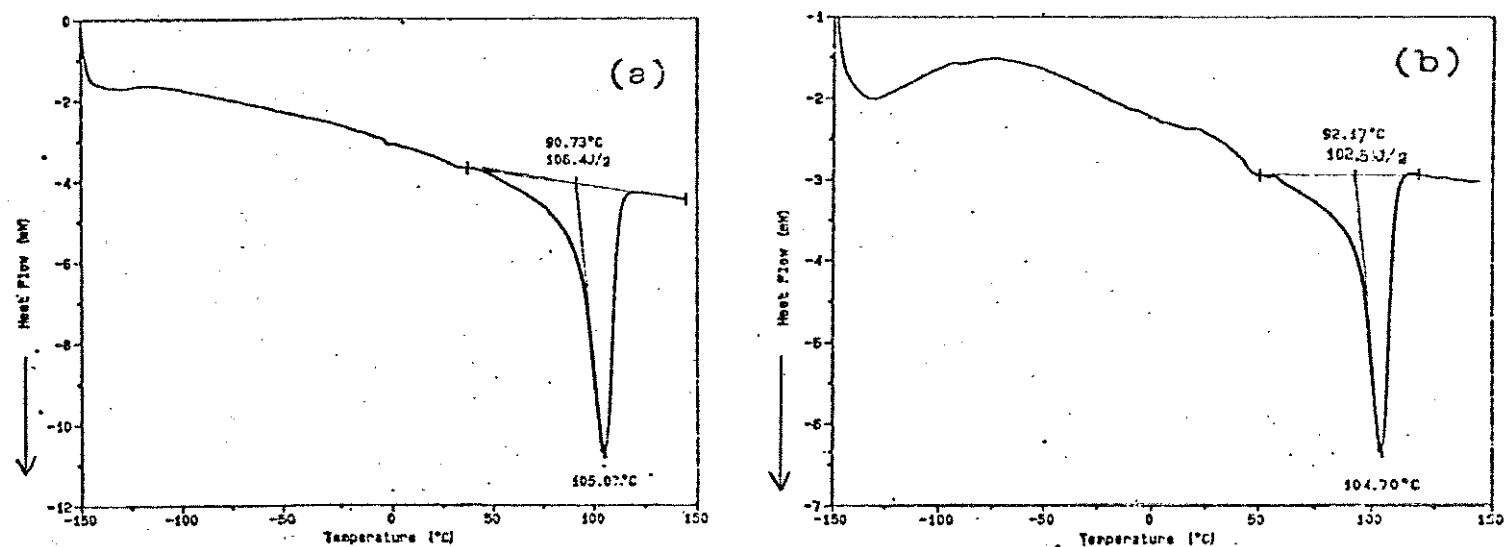


Figura 29. Termogramas das blendas de PVC/PEBD 1:9, na faixa de -150° a 150°C , velocidade de aquecimento de $10^{\circ}/\text{min}$. a- PVCA/PEBD (6,450 mg); b- PVCB/PEBD (4,190 mg).

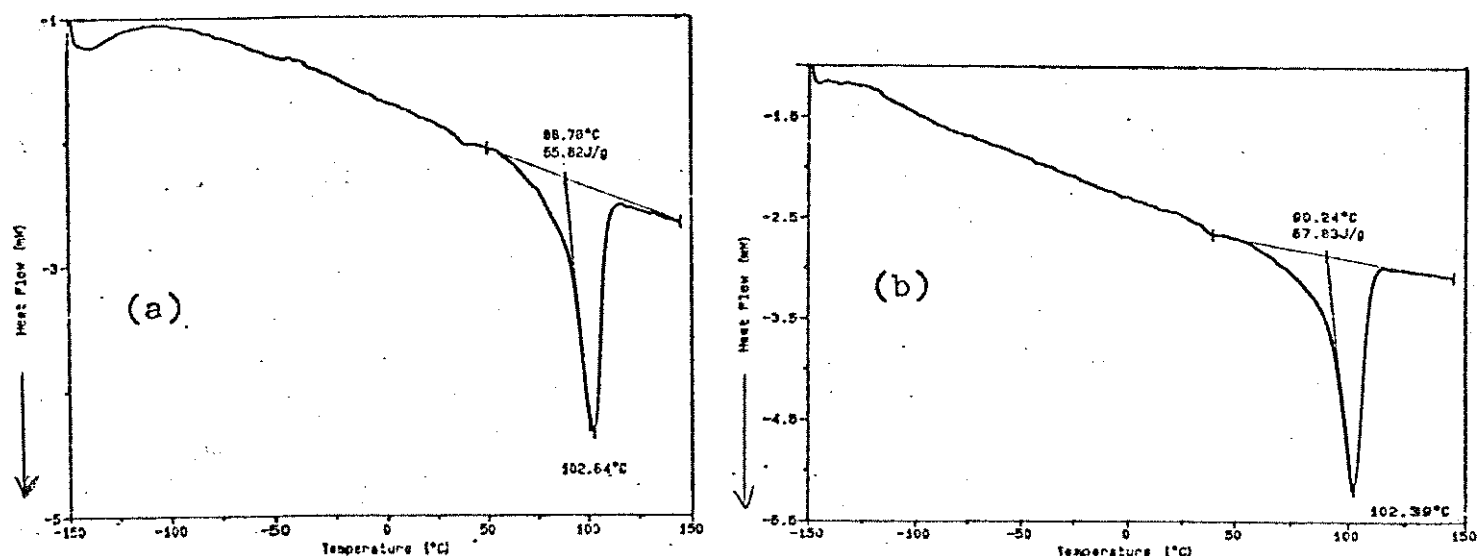


Figura 30. Termogramas das blendas de PVC/PEBD 1:1, na faixa de -150° a 150°C , velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$. a- PVCA/PEBD (3,430 mg); b- PVCB/PEBD (3,290 mg).

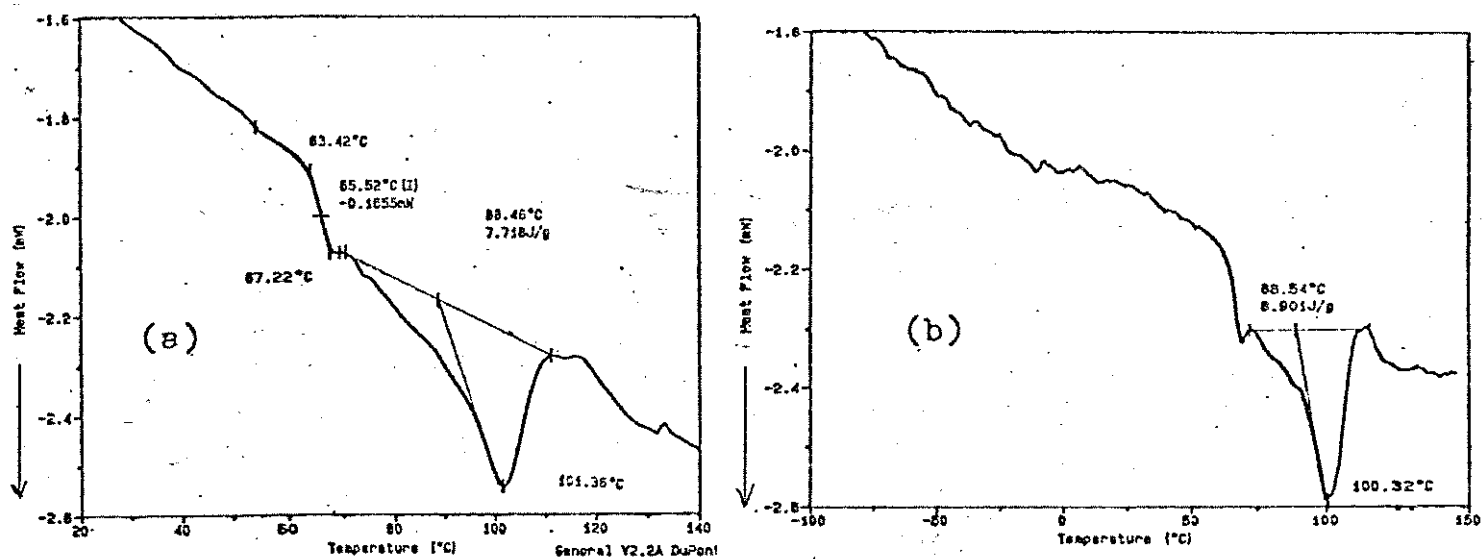


Figura 31. Termogramas das blendas de PVC/PEBD 9:1, na velocidade de aquecimento $10^{\circ}/\text{min}$. a- PVCA/PEBD, na faixa de 20° a 140°C (3,770 mg); b- PVCB/PEBD, na faixa de -100 a 150°C (3,120 mg).

Destes termogramas pode-se obter algumas conclusões gerais:

1. a temperatura de fusão da fase do PEBD na blenda diminui com o aumento da proporção em massa do PVC, sendo aproximadamente independente da massa molar do PVC. Isto é uma indicação de que os cristais de PEBD diminuem de tamanho em relação ao polímero puro (65) (Tabela 6), já que nas amostras do PEBD isolado as temperaturas de fusão eram de: $T_f(r) = 107,3^{\circ}\text{C}$ e $T_f(l) = 108,5^{\circ}\text{C}$;

Tabela 6. Temperaturas de fusão ($^{\circ}\text{C}$) das blends de PVC/PEBD em diferentes composições, obtidas a partir do DSC.

PROPOR ÇÕES	$T_f (^{\circ}\text{C})$	
	PVCA/ PEBD	PVCB/ PEBD
1:9	105,1	104,7
1:1	102,6	102,4
9:1	101,4	100,3

2. o pico de fusão do PEBD se alarga e se torna mais assimétrico à medida que aumenta a proporção de PVC na blenda. Os picos observados para as blendas de PVC/PEBD 1:9 e 1:1 são muito semelhantes aos do PEBD isolado, indicando a presença de etapas de pré-fusão de cristais menores.
3. Para as blendas acima observa-se, também, uma inflexão envolvendo um baixo fluxo de calor, à temperatura aproximada de $\sim 40^{\circ}\text{C}$, independente da massa molar do PVC, e que pode ser atribuída à relaxação α do PEBD. Esta inflexão está presente nas amostras de PEBD isolado (Figuras 18 e 19) e nas blendas de PEAD/PEBD 1:1 (Figuras 22 e 23). Para as blendas de PVC/PEBD 1:9 e 1:1 não se observa a T_g do PVC, do mesmo modo que nos PVCA e PVCB isolados.
4. As blendas de PVCA/PEBD e PVCB/PEBD 9:1 apresentam termogramas complexos, com forte sobreposição entre o pico de fusão do PEBD e a região da T_g do PVC, que ocorre à temperatura ($T \sim 60^{\circ}\text{C}$), mais baixa que no PVC isolado ou nas suas blendas. Isto sugere interações específicas entre as regiões amorfas do PVC e do PEBD nestes sistemas. As blendas de PVC/PEBD apresentam mudança maior na T_g do PVC do que as blendas de PVCA/PVCB e isto pode ser explicado pela presença de uma fase amorfa diferente, isto é, constituída de uma mistura de segmentos de PE e de PVC.

Utilizando-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, procurou-se calcular os índices de cristalinidade destas blendas usando-se o valor do ΔH_f do PEBD. Estes resultados foram comparados com os obtidos através das áreas dos difratogramas de raios-X do PEBD, na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros obtidos dos termogramas das blendas de PVC/PEBD:

$T_f(^{\circ}\text{C})$ = temperatura de fusão do polietileno; ΔH_f (J/g)= entalpia de fusão do polietileno; m (mg)= massa total utilizada; X_{DSC} = porcentagem de cristalinidade do PEBD obtido por DSC; $X_{\text{R-X}}$ = porcentagem de cristalinidade do PEBD obtido por difração de raios-X (equação 3.7).

AMOSTRA	PROPORÇÃO	$T_f(^{\circ}\text{C})$	ΔH_f (J/g)	m(mg)	$X_{\text{DSC}}(\%)$	$X_{\text{R-X}}(\%)$
PVCA/PEBD	9:1	101,4	7,7	3,770	24	-
	1:1	102,6	55,8	3,430	39	66
	1:9	105,1	106,4	6,450	37	64
PVCB/PEBD	9:1	100,3	8,9	3,120	28	-
	1:1	102,4	67,8	3,290	47	65
	1:9	104,7	102,5	4,190	35	66

Desta Tabela, pode-se verificar que as blendas de PVC/PEBD, apresentam uma porcentagem de cristalinidade que diminui com o aumento na proporção em massa de PVC, mas que independe da massa molar de PVC, para uma mesma composição. Observa-se ainda que as porcentagens de cristalinidade da blenda 1:9 e 1:1 (PVC/PEBD) são maiores que o do PEBD isolado, evidenciando uma interferência do PVC na cristalização do PEBD ou uma

dependência com a forma de preparação.

Dos resultados obtidos por DSC e por difração de raios-X pode-se concluir para as blendas de PVC/PE pela existência de duas regiões distintas: uma cristalina característica do PEBD e a outra amorfa, sendo a fração amorfa é constituída de segmentos de PE e de PVC.

A fase cristalina, no filme, é semelhante à mesma obtida por fusão, pelo menos no que diz respeito ao tipo de cristal (cela unitária ortorrômbica, como no caso do PEBD, conforme obtido por difração de raios-X). Esta fase é diferente quanto ao tamanho dos cristalitos, que são menores, como mostrado pelo alargamento dos picos de DSC.

3.3. Microscopia Óptica de Fluorescência

Conforme descrito na parte experimental, utilizou-se, na obtenção das micrografias ópticas de fluorescência, uma lâmpada de xenônio (luz U.V. incidente sobre a amostra) e uma lâmpada de halogênio (como fonte de luz branca transmitida pela amostra). Neste arranjo experimental do microscópio as regiões da amostra coradas com antraceno aparecerão coloridas em azul/violeta.

3.3.1. Amostras de PVC

Para explicar as micrografias ópticas de fluorescência dos PVC e suas blendas, é necessário que se introduza uma nomenclatura própria sobre sua microestrutura, tendo em vista alguns estudos nesta área.

Segundo TERSELIUS e col. (27) o PVC comercial é considerado um polímero amorfo contendo uma pequena fração de estrutura cristalina. A sua morfologia é caracterizada por grãos ($\sim 100 \mu\text{m}$), contendo agregados de partículas primárias ($\sim 1 \mu\text{m}$), e os microdomínios ($\sim 0,01 \mu\text{m}$) que são os cristalitos ou nódulos. Esta questão, entretanto, é muito controvertida, conforme mostrado em outros estudos, que questionam inclusive a existência destes nódulos (60, 61).

Outro trabalho sobre a microestrutura de blendas de PVC (67) classifica os sistemas relacionando o tamanho e distribuição das fases às propriedades de relaxação e força mecânicas. As blendas de dois componentes podem ser caracterizadas por quatro grupos principais, conforme os exemplos abaixo:

- sistema microscopicamente homogêneo
PVC/Poli(acetato de vinila) (50%/50%) - contendo heterogeneidades menores que $1 \mu\text{m}$;
- sistema microscopicamente heterogêneo
PVC/Poli(metilmetacrilato) (50%/50%) - exibindo inclusões de $1-2 \mu\text{m}$, homogêneamente dispersas;
- Sistema de compostos com compatibilidade limite
PVC/Poli(etileno Clorado (80%/20%)) - microscopicamente heterogêneo com inclusões homogêneamente dispersas;
- Sistema microscopicamente disperso
PVC/Poli(isobutileno) - inclusões de $1,0$ a $10 \mu\text{m}$ heterogêneamente dispersas.

No caso do nosso estudo, as micrografias dos filmes de PVCA e de PVCB, apresentam grãos ou inclusões de dimensões de ~ 2 a $5 \mu\text{m}$, maiores que as partículas primárias, vistas no trabalho de TERSELIUS e col. (27). Estas inclusões vão ser denominadas, aqui, de domínios, independentemente do tamanho, uma vez que no sentido mais geral, o domínio é uma região discreta do espaço ocupada por uma fase e rodeada por outra (3). Fase, aqui é tratada como uma região de segregação de segmentos do polímero, não no sentido termodinâmico, já que nas amostras de PVC e suas blendas não foi possível detectar cristalinidade.

As micrografias ópticas de fluorescência de PVCA e de PVCB, contendo antraceno, apresentam dois domínios: um, contínuo, homogêneo, sem emissão de fluorescência e portanto, sem antraceno e que nas micrografias aparece na cor marron; outro domínio, descontínuo, fluorescente, portanto contendo antraceno e que aparece na cor azul-violeta. No caso do PVCA, estes domínios se apresentam na forma de halteres (esferas interligadas) de tamanho $\sim 5 \mu\text{m}$ (Figura 32) e no caso do PVCB são aproximadamente esféricos de dimensão aproximada de 2 a $3 \mu\text{m}$ (Figura 33).

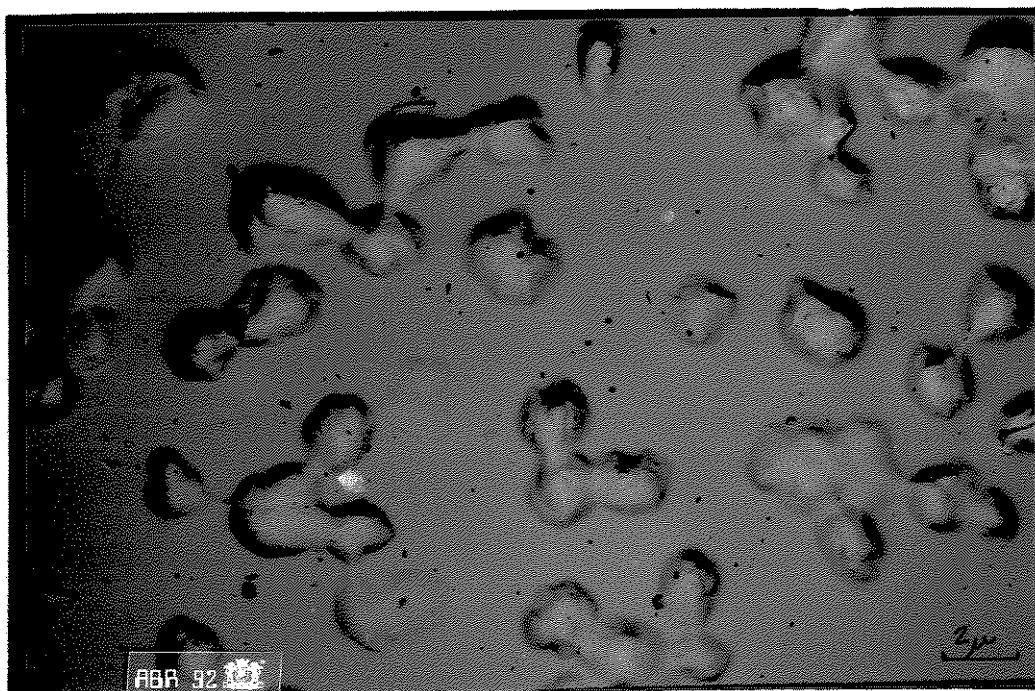


Figura 32. Micrografia óptica de fluorescência do PVCA contendo antraceno.

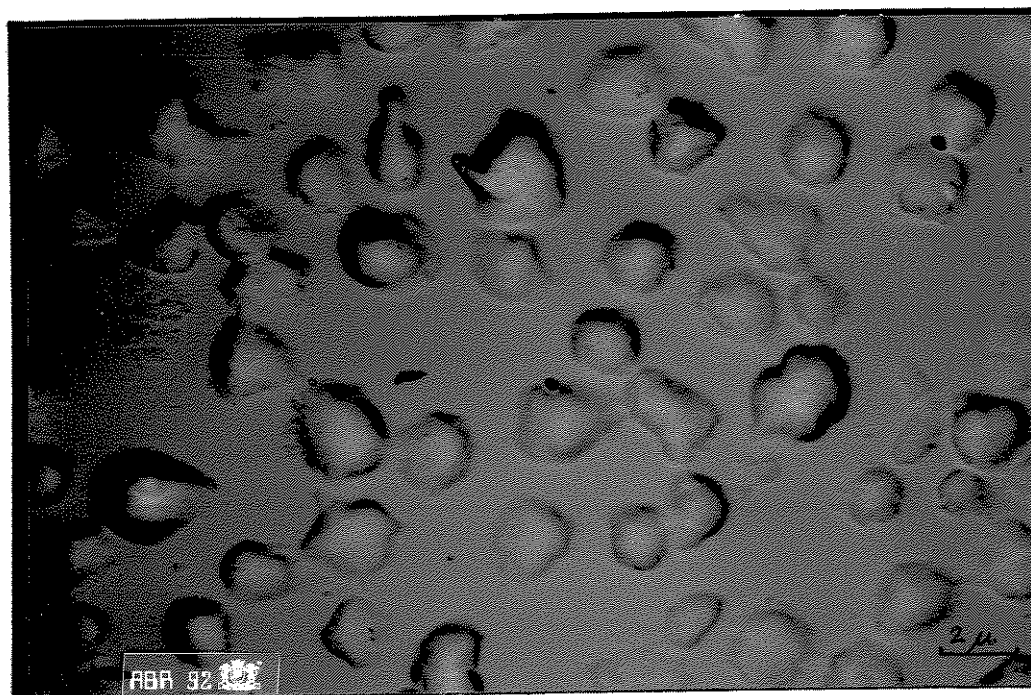


Figura 33. Micrografia óptica de fluorescência do PVCB contendo antraceno.

Observa-se, experimentalmente, durante a evaporação do solvente, que o domínio descontínuo se forma primeiro. Estas regiões segregadas são observadas nos polímeros homólogos e nas blends.

Para explicar este fato, pode-se propor duas hipóteses:

1. um polímero apresenta uma distribuição de massas molares e as diferentes frações desta distribuição apresentam diferenças de solubilidade em um mesmo solvente (68). A fração de cadeias de massas molares maiores, mais insolúveis em DC1Et segregam primeiro, ao evaporar o solvente. Simultaneamente a este processo, a solução fica mais concentrada em antraceno e na fração de massas molares menores. As superfícies geradas pela segregação do domínio de maior massa molar, possuem um número apreciável de sítios de adsorção, capazes de ocluir as espécies da solução concentrada, entre elas o antraceno o que explica as propriedades de emissão destas regiões.

A validade desta hipótese deve implicar que as amostras de PVCA e PVCB isoladas apresentem uma polidispersividade alta, o que não foi observado por GPC. Por outro lado, nas blends de PVC isto poderia ocorrer, devendo-se entretanto levar em consideração que as massas do PVC não são tão diferentes a ponto de resultarem em uma diferença tão grande de solubilidade em dicloroetano.

2. Durante o processo de evaporação do solvente pode ocorrer a formação de sistemas organizados na forma de géis. O mecanismo de gelação do PVC e a estrutura do gel não foram ainda totalmente elucidados, apesar de existirem muitos trabalhos sobre esses géis, dado o seu interesse

tecnológico (69 - 72).

Inicialmente se pensou que o mecanismo de formação de géis termorreversíveis de PVC envolvia a cristalização de sequências mais sindiotáticas da cadeia, apesar da sua pequena quantidade (70, 73). Posteriormente foi sugerido que a gelação do PVC se deve, ao menos, nos estágios iniciais, à formação de ligações de hidrogênio intercadeias (74, 75).

Outros trabalhos também sugerem a presença de outros tipos de ligações, diferentes daquelas que estariam envolvidas entre as sequências sindiotáticas (71).

Mais recentemente, tem sido destacada a importância da participação do solvente na formação das ligações no gel, estudando-se a importância da separação de fase líquido-líquido. Neste caso mostrou-se que o solvente tem uma importância grande na formação do gel, em sua morfologia e em suas propriedades. Em alguns solventes, o gel tem uma morfologia fibrilar, com dimensões que podem chegar a 5 μm (76). Nestes casos, existe uma separação de fase líquido-líquido envolvida logo no início do processo de gelação. A estruturação do gel, nestes casos parece resultar de dois tipos de ligações: uma forte, que é provavelmente devido a cristalização de sequências sindiotáticas da cadeia e a outra fraca, dependente do solvente, que pode funcionar como uma ponte interagindo com dois segmentos menos estereorregulares da cadeia (71).

Como as amostras de PVC utilizadas nesse trabalho não apresentam cristalinidade conforme mostraram os resultados a partir da difração de raios-X, poderiam ser formados géis secundários e portanto serem estabilizados por entrelaçamentos de cadeias. Estes domínios gelificados

podem ter algumas cadeias em comum que possibilitam sua conexão, resultando em domínios na forma de halteres. Como o solvente tem uma participação importante na estruturação do gel deve-se esperar que a velocidade com que o solvente migra do gel para o meio isotrópico ou para o ar, seja diferente e menor do que a do meio isotrópico para o ar. Isto deve criar uma diferença de concentração local, tanto do solvente quanto do antraceno, que se deposita, então nas interfaces.

A diferença da morfologia observada com as amostras de PVCA (halteres interligados) em relação ao PVCB (domínios circulares não interligados) sugere que existe uma dependência da formação do gel com a massa molar. Isto também foi sugerido em estudos do módulo de compressão de géis de PVC, que mostraram que a temperatura de fusão do gel é mais alta para polímeros com maior massa molar concluindo-se que isto se deve a um aumento no comprimento médio das sequências sindiotáticas (71). A presença de fibrilas interligando os domínios no PVCA poderiam ser o resultado destas sequências em quantidade relativa maior e de sua organização nos estágios iniciais da formação do gel.

Com a secagem dos domínios gelificados parte de suas estruturas se mantiveram, criando assim um gradiente de concentração de antraceno e corando os domínios que se tornam mapeados como regiões fluorescentes.

3.3.2. Blandas Poliméricas de PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9

Observou-se através das micrografias ópticas de fluorescência, que a morfologia das blandas dos polímeros homólogos do PVC, contendo antraceno, na forma de filmes, obtidos a partir de soluções são dependentes da proporção em massa dos polímeros de massas molares alta e baixa (Figuras 34, 35 e 36).

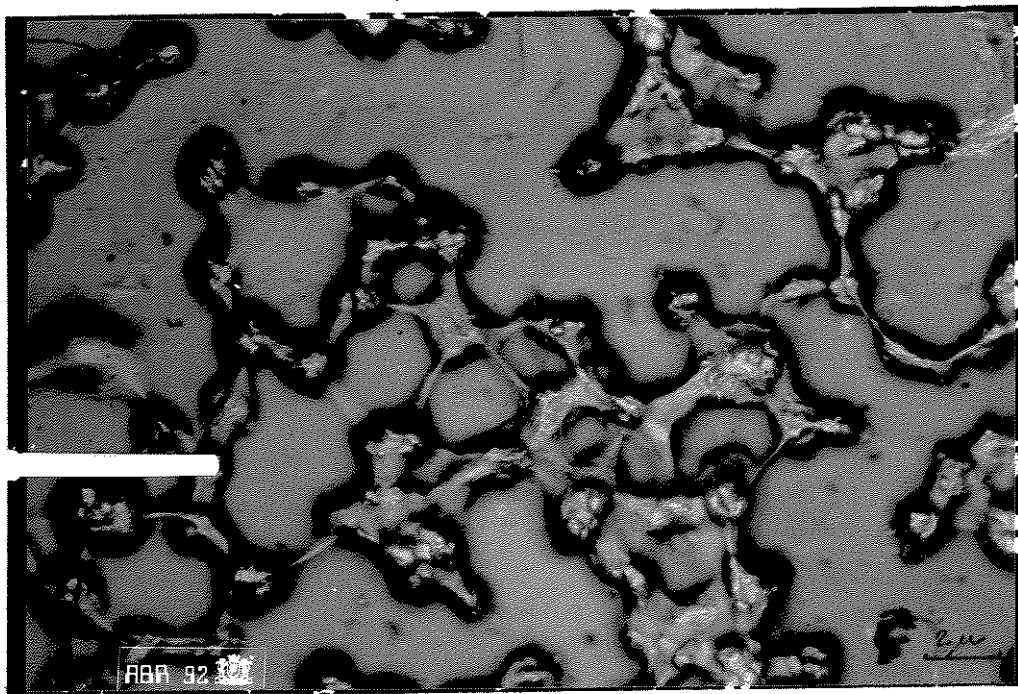


Figura 34. Micrografia óptica de fluorescência do PVCA/PVCB 9:1, contendo antraceno.

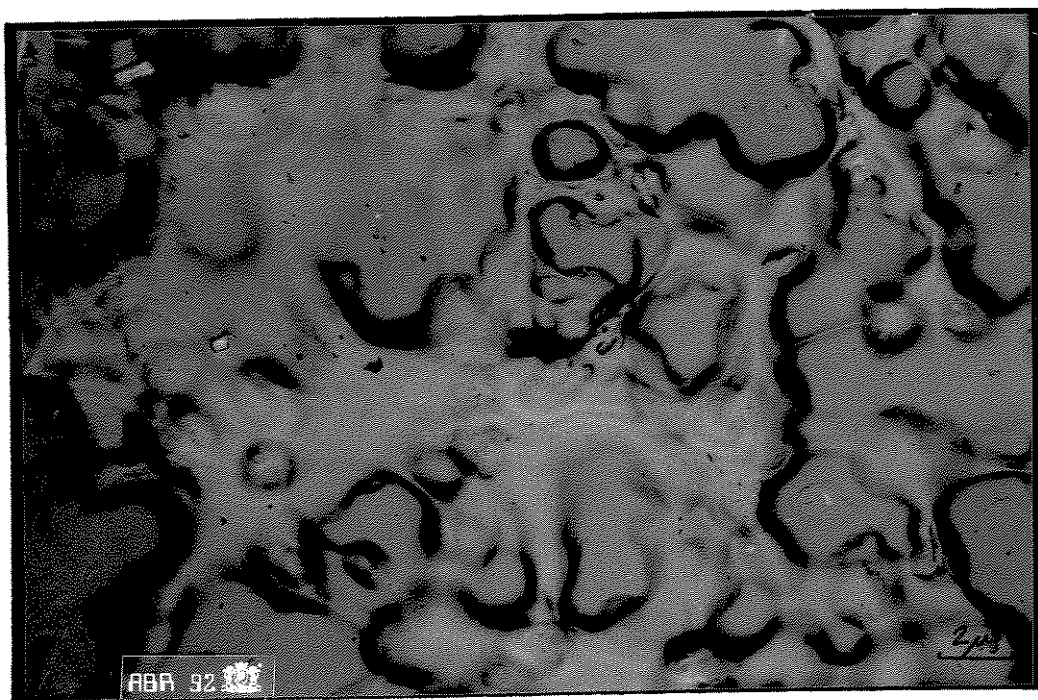


Figura 35. Micrografia óptica de fluorescência do PVCA/PVCB 1:1, contendo antraceno.

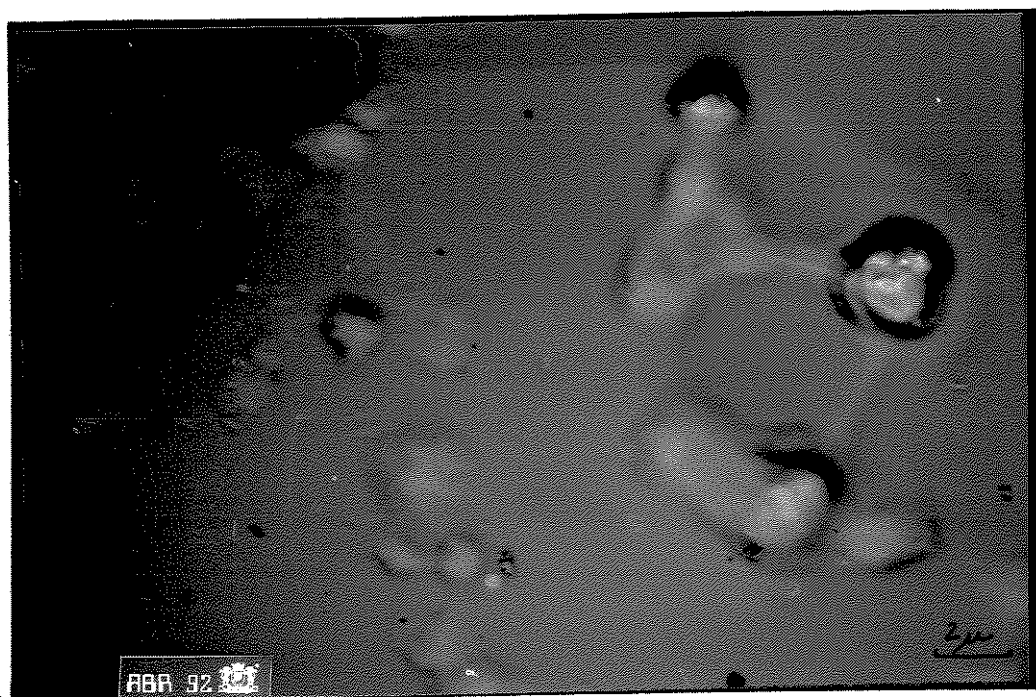


Figura 36. Micrografia óptica de fluorescência do PVCA/PVCB 1:9, contendo antraceno.

Estas micrografias mostram que as blendas de PVCA/PVCB apresentam dois tipos de regiões, sendo uma delas contínua e aparentemente sem antraceno e a outra descontínua, cujas formas dos domínios dependem da composição da blenda. Estes domínios segregados constituem a região fluorescente da blenda, portanto a região em que o antraceno se localiza, preferencialmente. Observa-se, ainda, que a parte contínua se torna mais escura quando a proporção de PVCB aumenta em relação a do PVCA. Percebe-se que o antraceno se localiza principalmente nas bordas dos domínios, e portanto na região interfásica.

No caso da blenda de PVCA/PVCB 9:1, os domínios se apresentam em forma de halteres, unidos entre si e com dimensões aproximadas de 8 μm , como no PVCA isolado o que permite que se sugira que esses domínios, altamente fluorescentes, sejam originários de formações de géis de PVCA. A fase contínua é formada de PVCB (cor amarela na micrografia) (Figura 34).

Na blenda de PVCA/PVCB 1:1, os domínios se apresentam agrupados em grande extensão, a ponto de perder a forma de halteres, e distribuídos sobre uma grande extensão da amostra ($> 10 \mu\text{m}$) (Figura 35). Assim, o aumento da proporção de PVCB na blenda alterou a forma e extensão dos domínios. Propõe-se também que estas estruturas sejam originárias de géis formados durante a etapa de resfriamento da amostra e simultânea evaporação do solvente. O aumento na extensão dos domínios poderia ser explicado pelos entrelaçamentos das cadeias das macromoléculas do PVCA e do PVCB, aumentando a concentração e as dimensões relativas dos domínios nas regiões fibrilares, a ponto de gerar uma outra fase quase contínua. A parte contínua é

formada por segmentos de PVCB (marron clara, na micrografia). Esta região é mais escura comparativamente com a mesma na blenda de PVCA/PVCB 9:1, significando que poderia possuir uma certa concentração de antraceno dissolvido na mesma, e ser, portanto, fracamente fluorescente.

No caso da blenda de PVCA/PVCB 1:9, os domínios circulares esparsos estão com dimensões aproximadas de $\sim 8 \mu\text{m}$, conectados entre si por regiões mais difusas, sendo semelhantes aos do PVCA isolado (Figura 36). O antraceno nesse caso se distribui entre os domínios de PVCA, agora em menor quantidade, e na fase contínua de PVCB, agora em uma quantidade maior conferindo a essa uma cor marron escura na micrografia. Como a concentração relativa de domínios diminui quando a proporção de PVCA na blenda diminui, propõe-se que os domínios são formados essencialmente de PVCA e que estes são formações originárias dos géis, cuja morfologia é facilitada pela maior massa molar do PVCA. O PVCB facilita os entrelaçamentos entre os domínios gelificados de PVCA alterando sua forma e diminuindo seu grau de organização.

Dos resultados da morfologia obtidos por microscopia óptica de fluorescência do PVC e das suas blendas pode-se verificar que, apesar dos resultados de difração de raios-X sugerirem um sistema completamente amorfo e o DSC mostrar a existência de apenas uma transição vítrea, as amostras de PVC se constituem em um sistema heterogêneo, com domínios cuja forma e extensão dependem da composição da mistura e que não existe uma distribuição uniforme do antraceno, isto é, há uma localização deste preferencialmente, nas regiões interfásicas. Esta localização deve ter reflexos nos processos de relaxação a serem estudados a partir da sua espectroscopia de fluorescência.

3.3.3. Blendas de PVCA/PEBD e PVCB/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9.

Observou-se através das micrografias ópticas de fluorescência (Figuras 37-39) que a morfologia das blendas de PVC/PEBD, contendo antraceno, na forma de filmes, obtidos a partir de soluções, são dependentes da proporção em massa dos diferentes polímeros.

Estas micrografias mostram que as blendas apresentam dois tipos de regiões: sendo uma delas contínua e aparentemente sem antraceno e a outra cujos domínios (tamanho) dependem da composição e constituem a região fluorescente. A densidade numérica dos domínios fluorescentes aumenta com o aumento da quantidade de PEBD nas blendas de PVC e o tamanho dos domínios diminui. Observa-se, também que:

1. para uma mesma composição percentual de PVC/PEBD o tamanho dos domínios é sempre menor nos casos em que a blenda contenha PVCB;
2. não existem domínios análogos aos observados para o PVC isolado e suas blendas, mesmo nos casos em que as amostras apresentam a composição maior em PVC;
3. as blendas de PVC/PEBD 9:1 possuem duas regiões: uma formada por domínios com dimensões de 1-2 μm , mais esparsos que as outras (1:1 e 1:9), contendo antraceno e a outra formada por uma região contínua e sem antraceno (Figuras 37 a, b);
4. nas blendas de PVC/PEBD 1:1 aumenta a densidade numérica dos microdomínios fluorescentes, sendo que a blenda com PVCA, quando comparada à análoga contendo PVCB, apresenta os domínios fluorescentes

mais interligados (com um gradiente de concentração do antraceno, isto é domínios com maior concentração de antraceno - cor azul - rodeados por domínios com menor concentração de antraceno - cor violeta) , com dimensão aproximadamente de $\sim 3 \mu\text{m}$. A blenda de PVCB/PEBD 1:1 apresenta domínios com dimensão de $\sim 1 \mu\text{m}$ (Figuras 38 a, b).

5. A blenda de PVCA/PEBD 1:9 apresenta os microdomínios fluorescentes mais nitidamente separados e menores ($\sim 1 \mu\text{m}$) e uma região contínua praticamente sem antraceno (Figura 39 a). Já a blenda de PVCB/PEBD 1:9 apresenta os microdomínios fluorescentes em maior densidade e de menor tamanho ($< 1 \mu\text{m}$), distribuídos por toda a amostra (Figura 39 b). Esta blenda parece ser a mais uniforme, quer no tamanho, quer na forma dos microdomínios, quer na distribuição dos microdomínios. Forma-se desse modo um sistema microscopicamente mais homogêneo (67).

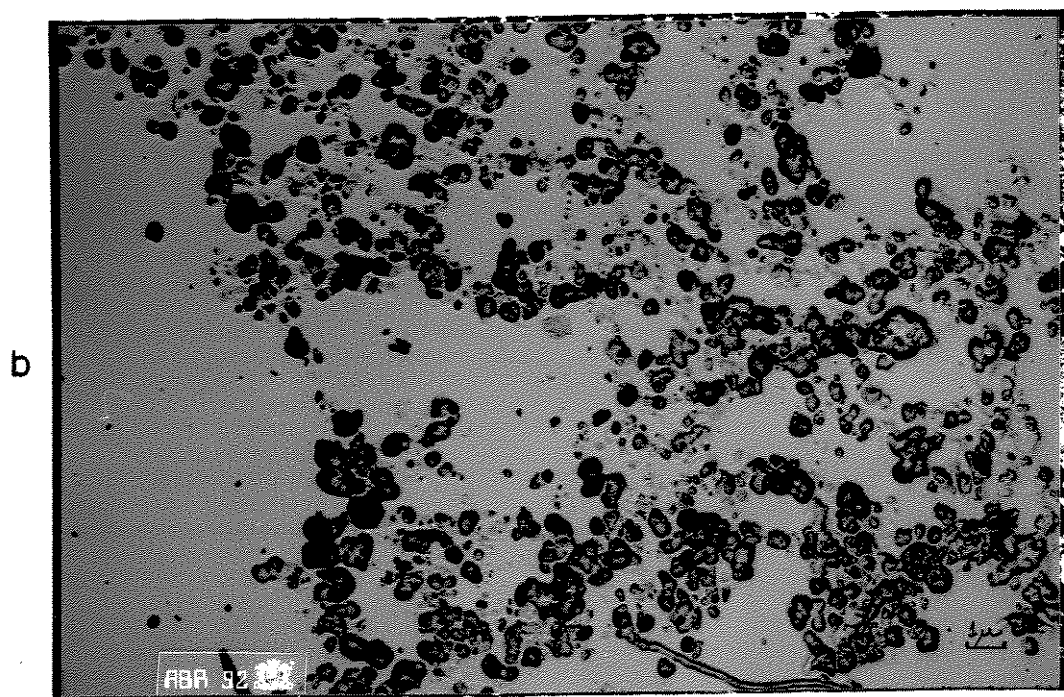
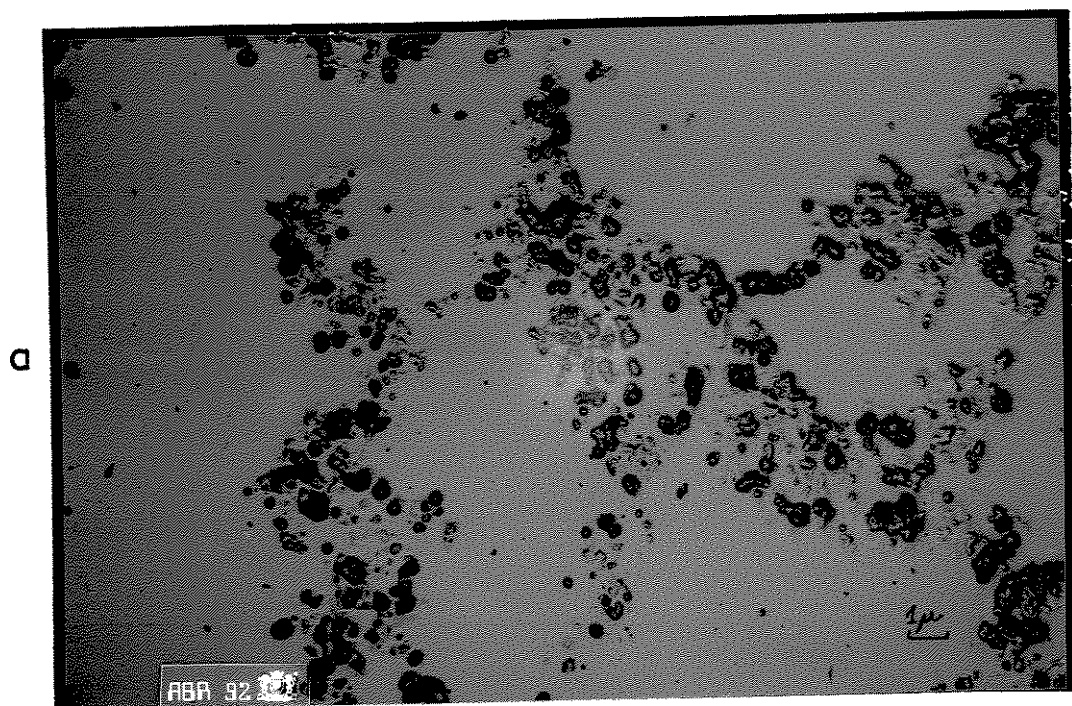


Figura 37. Micrografias ópticas de fluorescência de:
a) PVCA/PEBD 9:1 e b) PVCB/PEBD 9:1, contendo antraceno.

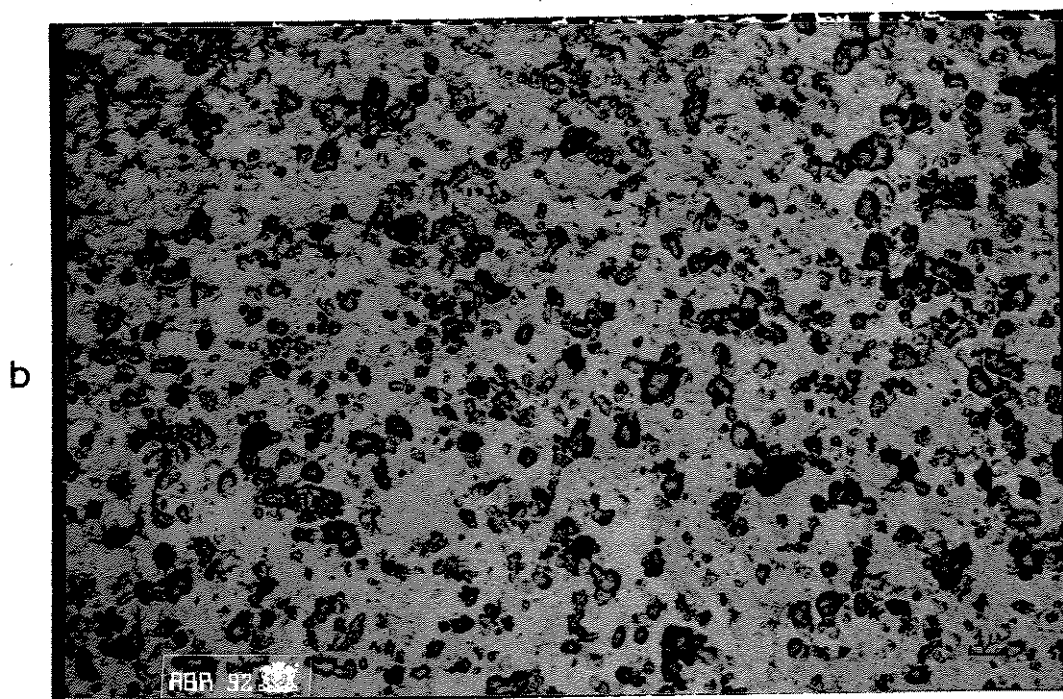
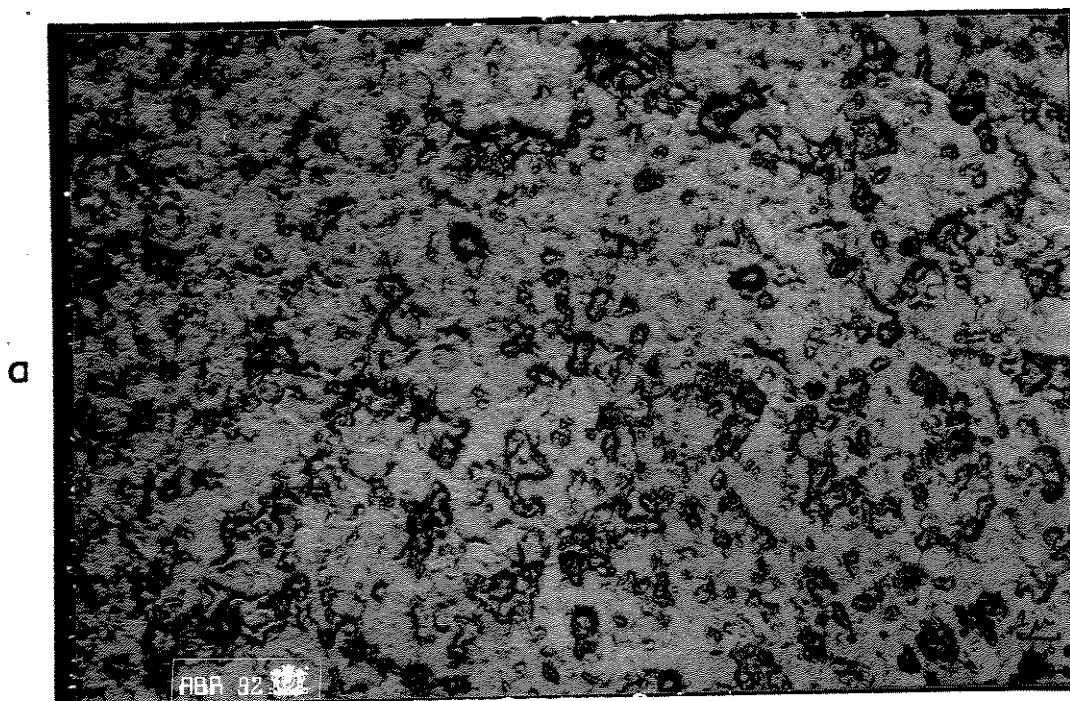


Figura 38. Micrografias ópticas de fluorescência de:
a) PVCA/PEBD 1:1 e b) PVCB/PEBD 1:1, contendo antraceno.

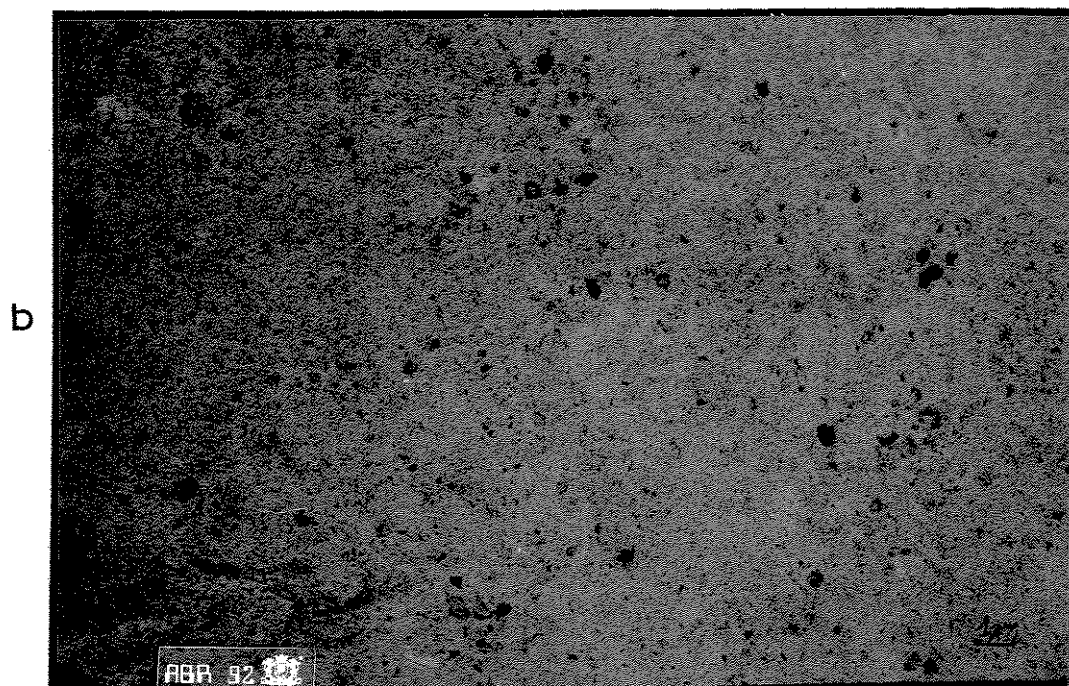
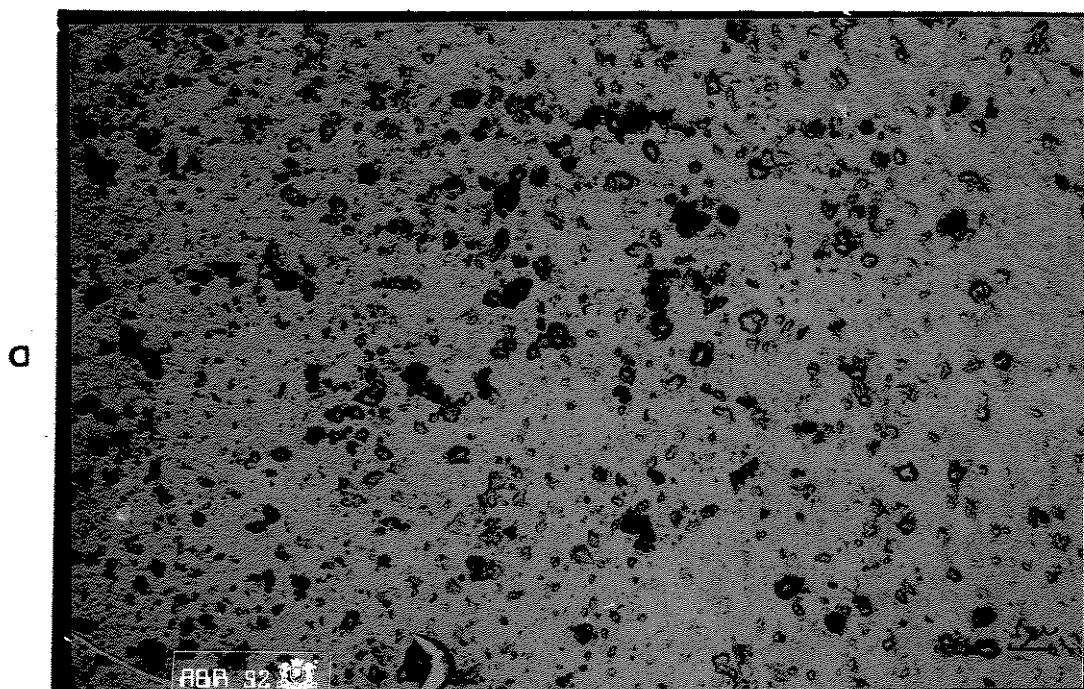


Figura 39. Micrografias ópticas de fluorescência de:
a) PVCA/PEBD 1:9 e b) PVCB/PEBD 1:9, contendo antraceno.

Através dos resultados de DSC, as blendas mais cristalinas são aquelas com composição maior de PEBD e como o antraceno não ocupa as regiões cristalinas dos polímeros, deve-se esperar que as regiões fluorescentes dos materiais sejam as completamente amorfas (PVC ou PEBD), ou as interfásicas, formadas entre frações amorfas e cristalinas do PEBD (77).

Tendo em vista os resultados de DSC, microscopia óptica e difração de raios-X pode se propor um modelo morfológico, para o caso de blendas semicristalinas de PVC/PE obtidas a partir da evaporação de solventes.

Ao iniciar a evaporação do solvente, forma-se, primeiramente a fase descontínua sobre a solução, constituída de frações menos solúveis no solvente, isto é, frações do polietileno intumescidas pelo solvente. Como a amostra do polietileno é polidispersa, espera-se que a fração que se separa inicialmente, seja formada preferencialmente por frações de massa molar maior, e que inclusive se cristalizam mais facilmente. A fase amorfa do PEBD deverá então ser formada pelas frações mais solúveis, quer por possuírem uma massa molar menor ou por estarem mais entrelaçadas em solução. A fase amorfa da blenda conterá ainda as frações de PVC. O fato de que o PEBD se cristaliza nestas blendas foi evidenciado por DSC e por difração de raios-X.

A existência de domínios de PEBD amorfo deve estabelecer uma forte adesão entre os cristais e a região amorfa da blenda. Considerando-se ainda que os domínios cristalinos são formados apenas por PEBD, é de se esperar que a sua quantidade, tamanho e distribuição seja dependente da composição das blendas e conseqüentemente a região amorfa também sofre

alterações conforme a composição e isto é observado por microscopia óptica de fluorescência.

Considerando-se ainda que o antraceno ocupa apenas os domínios amorfos, ao serem formados os cristais de PEBD, deve ocorrer uma migração das moléculas de antraceno que se distribuirão nos domínios amorfos do PEBD e no meio isotrópico (solução).

Uma outra questão importante é que a presença do PEBD nas blendas de PVC impede a formação das estruturas presentes nos PVC isolados. Isto provavelmente se deve ao fato de que o PEBD não permite que as macromoléculas de PVC se orientem formando entrelaçamentos que levem ao aparecimento dos géis, conforme também observado em sistemas em que o solvente do PVC é uma molécula muito grande (71).

Para se construir um modelo morfológico deste sistema é necessário discutir os mecanismos possíveis de cristalização do PE a partir de solução.

Há dois tipos básicos de modelos para a morfologia do PE cristalizado à partir de soluções: a de lamela e a das micelas franjadas (78). Na cristalização, a partir das soluções, propõe-se, que ocorra, a formação de lamelas não perfeitas, devido à secagem rápida (63).

YOON e col. (63) observaram que para polímeros semicristalinos de massa molar > 50.000 o modelo de superdobra em duas ou três camadas de crescimento adjacentes, reproduz o perfil geral de uma função de espalhamento de neutrons de baixo ângulo. Para o PE com massa molar menor que 30.000, esta função muda de forma, o que significa que uma

cadeia relativamente curta tende a ser confinada numa camada simples, invés de ser distribuída sobre várias camadas (63).

KELLER (78) observou que o raio de giração das cadeias (R_g) de cristais, formados a partir de soluções é dependente da massa molar com uma potência de apenas 0,1. O raio de giração de cadeias de PE cristalizadas de solução é menor que o R_g das cadeias cristalizadas do fundido e não aumenta muito com a massa molar. O modelo da superdobra das fitas explica esta observação (63).

No caso do nosso trabalho, os filmes das blendas são formados por um polímero (PEBD) de alta massa molar ($M_w \sim 510.000$ por GPC) e um de massa molar baixa (PVCB ou PVCA - 55.000 a 68.000, respectivamente). Portanto, sugere-se que, durante o resfriamento da solução e secagem à temperatura ambiente, o PEBD cristaliza na forma de lamelas não perfeitas, formadas por superdobras (alta massa molar) e cadeias em duas ou três camadas de crescimento, adjacentes. Os segmentos que não cristalizam, sendo longos, ligam as várias lamelas entre si e formam a região amorfa do filme, juntamente com os segmentos de PVC (amorfo). Este modelo é semelhante ao da micela franjada, para polímeros semicristalinos (Figura 40) (3, 63).

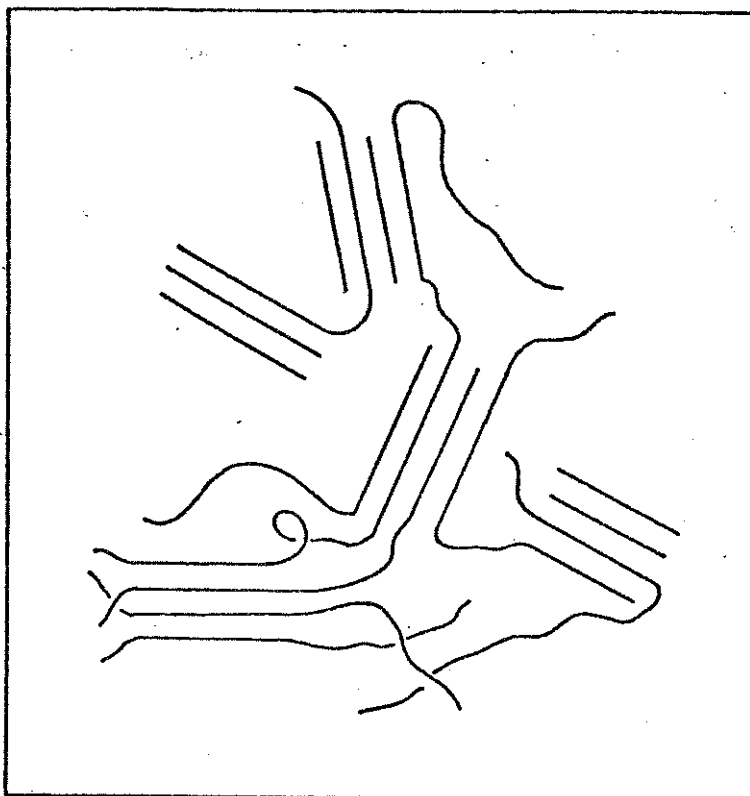


Figura 40. Modelo da micela franjada para um polímero semicristalino (3).

3. 4. Espectroscopia de Fluorescência

3.4.1. Espectros de Fluorescência do Antraceno

A molécula do antraceno pertence ao grupo pontual D_{2h} e possui 6 estados eletrônicos excitados do tipo π . Apresenta duas transições eletrônicas na região do ultra-violeta no espectro de absorção, sendo a de menor energia em 380 nm ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$), para a qual o momento de transição está polarizado ao longo do eixo molecular mais curto no plano da molécula. A outra

absorção ocorre em 260 nm e está associada com a transição ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{3u}$) que é polarizada no eixo mais longo do plano molecular (79).

O espectro de fluorescência do antraceno é composto por uma série de bandas vibrônicas, cujas intensidades relativas dependem fortemente do meio e da temperatura. No caso do antraceno na fase de vapor, pode-se considerar que o espectro total de fluorescência seja composto por dois conjuntos de bandas vibrônicas: um conjunto chamado discreto, com a banda $\bar{\nu}_{0-0}$ aparecendo em 27635 cm^{-1} , composto de uma série de bandas vibrônicas, cujos componentes são os modos normais fundamentais de vibração a 390 cm^{-1} (simetria a_{1g}), 780 cm^{-1} (simetria b_{2g}), 1030 cm^{-1} (a_{1g}), 1170 cm^{-1} (a_{1g}), 1265 cm^{-1} (a_{1g}), 1405 cm^{-1} (a_{1g}), 1565 cm^{-1} (a_{1g}) e 1659 cm^{-1} (b_{1g}); e um outro conjunto denominado difuso, deslocado para o vermelho em relação às bandas vibrônicas discretas, e cuja intensidade relativa aumenta com a temperatura (80, 81). O componente vibrônico que fornece as bandas mais intensas corresponde ao modo normal fundamental de vibração em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$, isto é, uma frequência da vibração totalmente simétrica (82).

O espectro de fluorescência do antraceno em soluções vítreas à baixa temperatura, apresenta em geral o componente difuso, com o componente discreto somente aparecendo em matrizes do tipo Shpolskii, sendo denominado espectro quase-linear. Neste caso, o solvente ideal e que apresenta a melhor resolução vibrônica é o n-heptano, à temperaturas baixas. O espectro de fluorescência discreto do antraceno em n-heptano ($\sim 10^{-5}\text{ M}$), à 77 K , é composto por um conjunto de bandas vibrônicas semelhante ao observado para o espectro no vapor, com a banda $\bar{\nu}_{0-0} = 26.242\text{ cm}^{-1}$ (80). A presença do espectro discreto no caso de solventes na forma de vidros

congelados é explicada pela localização das moléculas de antraceno em sítios do retículo onde são pouco perturbadas, enquanto que a presença das bandas difusas, em sistemas diluídos, se deve às interações mais fortes com o solvente (83). Particularmente, no caso do n-heptano como solvente, a semelhança com o espectro discreto na fase de vapor, resulta então do fato de que mesmo em fase condensada, o antraceno pode se comportar como se estivesse isolado, se o tipo de vidro formado pelo solvente congelado não envolver interações solvente - soluto.

Em outros casos de solventes congelados, e mesmo no caso do antraceno em soluções mais concentradas de n-heptano, ocorre a predominância da banda difusa no espectro de fluorescência. Isto se deve a interações com o solvente, à presença de agregados do antraceno, ou ainda à estrutura do solvente congelado (84). Este último efeito tem sido explicado pelo fato de que dependendo da estrutura do solvente congelado pode ocorrer a participação dos componentes vibrônicos não-totalmente simétricos das vibrações de baixa frequência no espectro de fluorescência, o que levaria a um alargamento das bandas (82). Desse modo, o aparecimento do espectro discreto está relacionado com a impossibilidade de excitação de certas vibrações de deformação do subsistema vibracional em moléculas firmemente presas ao cristal ou vidro do solvente, que neste caso, por deixarem de ser ópticamente ativas, não levam a um alargamento espectral.

Os estudos espectroscópicos do antraceno e outros hidrocarbonetos aromáticos em matrizes poliméricas e particularmente em polietileno se desenvolveram à partir da década de 70, devido ao emprego da técnica de polarização para a atribuição das bandas vibrônicas,

uma vez que estes materiais são facilmente orientados por estiramento. Considerando-se que o polietileno à baixa temperatura forma uma matriz vítrea semi-cristalina, a fluorescência observada para o antraceno apresentou o conjunto de bandas difusas, com a transição 0,0 polarizada ao longo do eixo mais curto da molécula e frequência de $\bar{\nu}_{0-0} = 26.305 \text{ cm}^{-1}$, e contém uma progressão vibrônica que pode ser expressa pelas seguintes equações (85):

$$\bar{\nu}_b = (0 - 0) - n_1 \bar{\nu}_1 - n_2 \bar{\nu}_2 \quad \text{cm}^{-1} \quad 4.1$$

onde: b= eixo mais curto da polarização;

$\bar{\nu}_1 = 1412 \text{ cm}^{-1}$ é um modo normal da vibração de estiramento C-C,

totalmente simétrica a_{1g} ; $n_1 = 1, 2, 3, 4$.

$\bar{\nu}_2 = 396 \text{ cm}^{-1}$ é um modo normal, atribuído à distorção do esqueleto

carbônico com simetria a_{1g} ; $n_2 = 0,1$.

e

$$\bar{\nu}_a = (0 - 0) - n_1 \bar{\nu}_1 - n_2 \bar{\nu}_2 - n_3 \bar{\nu}_3 \quad 4.2$$

onde: a= eixo mais longo de polarização

$\bar{\nu}_3 = 1642 \text{ cm}^{-1}$, $n_3 = 1$

$\bar{\nu}_3$ = modo normal de simetria b_{3g}

Trabalhos posteriores envolvendo, além da espectroscopia com luz polarizada do antraceno em polietileno, técnicas de espectroscopia de relaxação, mostraram que as moléculas planas mais facilmente orientadas se encontram próximas às regiões cristalinas e as com distribuição aleatória (menos polarizadas) se encontram nas regiões mais amorfas da matriz semi-cristalina (77).

Pode-se esperar, portanto, que a partir da análise das bandas vibrônicas de fluorescência do antraceno, obtenha-se informações importantes sobre a natureza do meio no qual as moléculas de antraceno se localizam.

3.4.2. Fluorescência do Antraceno em PEAD, PEBD e Blendas

Os espectros de fluorescência do antraceno dissolvido nas matrizes poliméricas de polietileno, na proporção de 0,1% em massa, em diferentes temperaturas, estão mostrados nas Figuras 41 - 46 para o PEAD (r) e (l), respectivamente. As letras a, b, c, d, e, nas figuras, representam as faixas de temperaturas em torno de 77 K, 123 K, 213 K, 253 K e 293 K, respectivamente. Ressalta-se, nesse caso, que apesar das figuras mostrarem os espectros de fluorescência em algumas temperaturas, foram obtidos muitos outros, conforme será mostrado posteriormente.

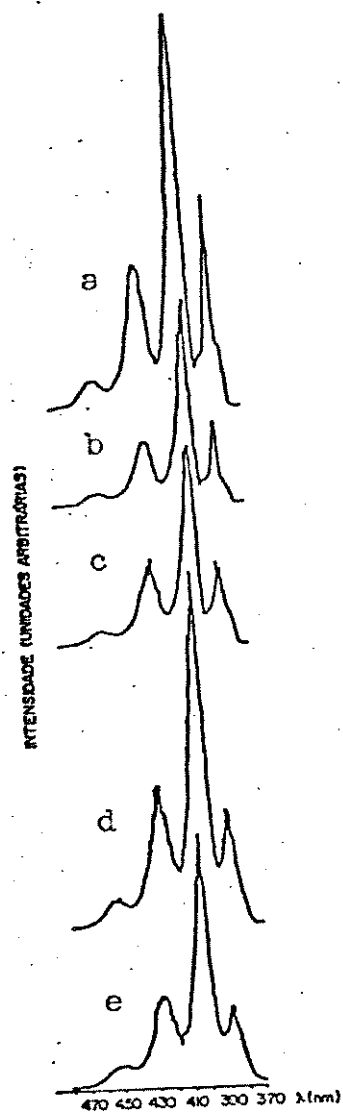


Figura 41. Espectros de fluorescência do antraceno em PEAD (r), em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K (1x3,4), d) $T = 253$ K (1x5,4) e $T = 293$ K (1x5,4)

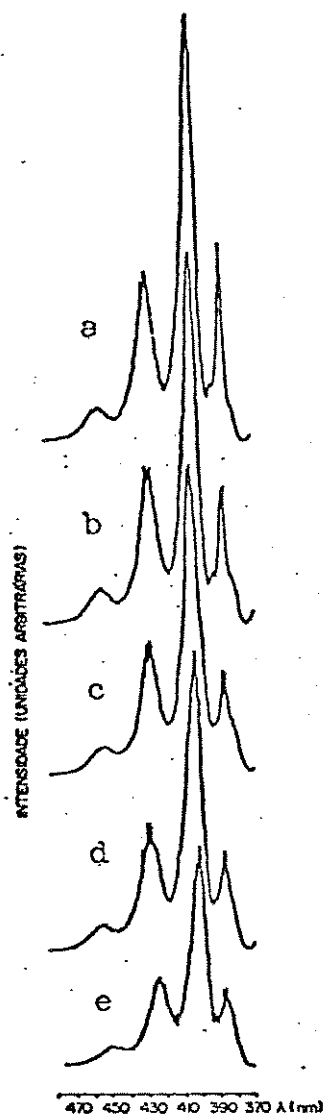


Figura 42. Espectros de fluorescência do antraceno em PEAD (1), em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K e $T = 293$ K.

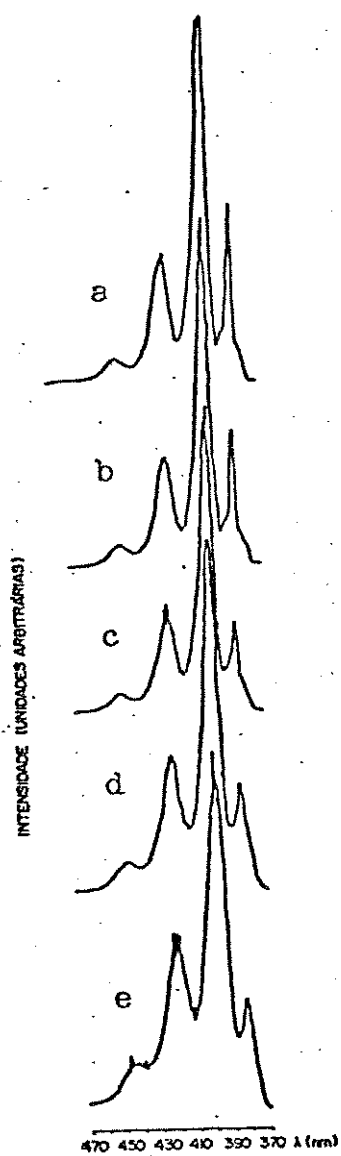


Figura 43. Espectros de fluorescência do antraceno em PEBD (n), em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K e $T = 293$ K.

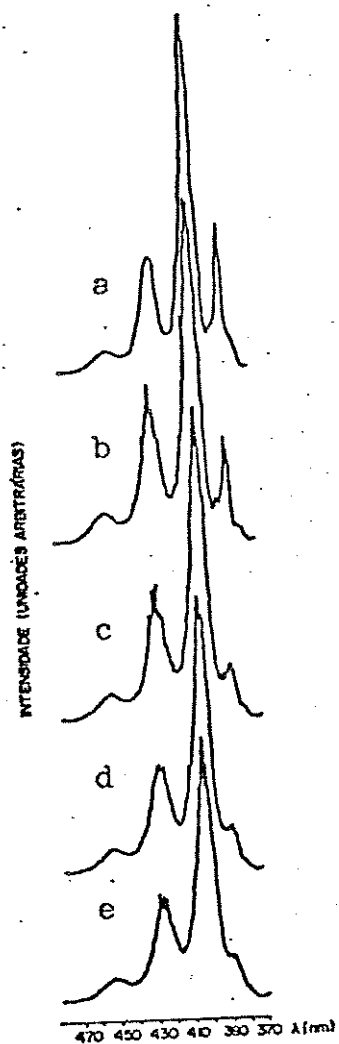


Figura 44. Espectros de fluorescência do antraceno em PEBD (1), em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K, e) $T = 293$ K.

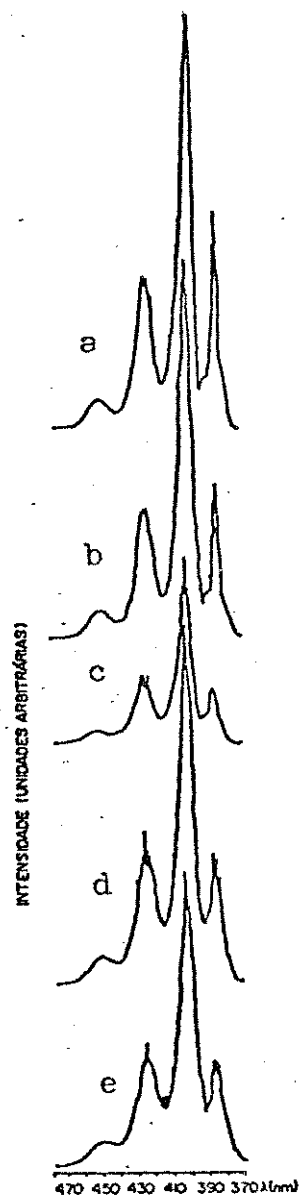


Figura 45. Espectros de fluorescência do antraceno em PEAD/PEBD (n), em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K (1x2,7), e) $T = 293$ K (1x3,0).

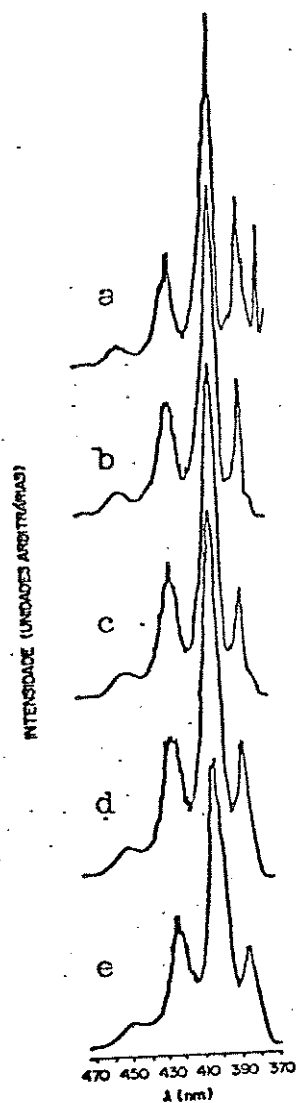


Figura 46. Espectros de fluorescência do antraceno em PEAD/PEBD (1), em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K ($\times 1,6$), e) $T = 293$ K ($\times 1,6$).

A partir destas figuras e iniciando-se a análise da estrutura vibrônica, verifica-se a existência de quatro bandas intensas na faixa de comprimento de onda de aproximadamente: 386 nm (25.906 cm^{-1}), 402 nm (24.876 cm^{-1}), 421 nm (23697 cm^{-1}) e 450 nm (22.222 cm^{-1}). Indica-se que os valores de $\bar{\nu}_{\text{max}}$ incluem um erro de $\pm 0,5 \text{ nm}$ para as bandas mais finas e um erro maior para as bandas largas.

Dos espectros apresentados verifica-se que não existe um deslocamento significativo desses máximos com a temperatura, mas que associada à banda vibrônica de maior energia (385 nm) aparece um ombro a $\sim 380 \text{ nm}$, que se encontra parcialmente resolvido apenas à temperaturas até $\sim 250 \text{ K}$ (-25°C). Esta perda de resolução está relacionada com a presença do componente difuso, cuja intensidade relativa aumenta com o aumento da temperatura, como observado em outros trabalhos (80, 81).

A partir dos valores dos máximos dessas bandas vibrônicas, obtidos para cada amostra de polietileno, procurou-se estudar as progressões vibrônicas, aplicando-se a equação 4.2. Os valores das bandas $\bar{\nu}_{0-0}$ em cada caso foram estimados a partir das relações:

$$\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}_{\text{Imax}} + 390 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}_{\text{IImax}} + 1410 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}_{\text{IIImax}} + 2 \times 1410 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}_{\text{IVmax}} + 3 \times 1410 \text{ cm}^{-1}$$

Nos espectros mais resolvidos, dependendo da amostra e/ou da temperatura, a posição da banda $\bar{\nu}_{0-0}$, foi medida e não calculada.

A sequência das progressões vibrônicas está mostrada na Tabela 8, para as amostras de PEBD, PEAD e PEBD/PEAD.

Tabela 6. $\bar{\nu}$ de fluorescência (cm^{-1}) das bandas vibrônicas do antraceno nas amostras de polietileno em diferentes temperaturas (λ excitação = 360 ± 10 nm, onde $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{0-0} - \bar{\nu}_{\text{max}}$ de cada banda).

T(K)	PEAD (r)		PEAD (l)		PEBD (r)	
	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu} (\text{cm}^{-1})$
77	26315 $\pm$ 34		26246		26315	
	25906 $\pm$ 34	409	25906	340	25974	341
	24875 $\pm$ 31	1440	24814	1432	24875	1440
	23697 $\pm$ 28	2618	23474	2772	23697	2618
	22321 $\pm$ 25	3994	22075	4171	22371	3994
123	26315 $\pm$ 34		26246		26315	
	25906 $\pm$ 34	409	25906	340	25974	341
	24938 $\pm$ 31	1377	24814	1432	24937	1378
	23697 $\pm$ 28	2618	23474	2772	23752	2563
	22321 $\pm$ 25	3994	22075	4171	22321	3994
213	26315 $\pm$ 34		26246		26246	
	25974 $\pm$ 34	341	25906	340	25974	272
	25000 $\pm$ 31	1315	24938	1308	25000	1315
	23640 $\pm$ 28	2675	23529	2717	23640	2606
	22321 $\pm$ 25	3994	22075	4171	22371	3875
253	26296 ^a		26315		26364 ^a	
	25906 $\pm$ 34	390	25840	475	25974	390
	24875 $\pm$ 31	1421	24814	1501	25000	1364
	23640 $\pm$ 28	2656	23419	2896	23697	2667
	22321 $\pm$ 25	3975	22123	4192	22371	3993
293	26296 ^a		26296 ^a		26432 ^a	
	25906 $\pm$ 34	390	25906	390	26042	390
	24875 $\pm$ 31	1421	24814	1482	25000	1432
	23640 $\pm$ 28	2656	23529	2767	23640	2792
	22321 $\pm$ 25	3975	22172	4124	22522	3910

a- valor de $\bar{\nu}_{0-0}$ calculado a partir da relação: $\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}_{\text{max}} + 390 \text{ cm}^{-1}$

OBS: Os erros referentes às medidas de cada banda que aparecem na primeira coluna da esquerda, devem ser considerados em todas as colunas (em cada banda).

Tabela B. Continuação

T(K)	PEBD (l)		PEAD/PEBD (r) (1:1)		PEAD/PEBD (l) (1:1)	
	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
77	26246		26315		26315	
	25906	340	25974	341	26041	274
	24814	1432	25000	1315	24938	1377
	23419	2827	23753	2562	23697	2618
	22624	3622	22421	3894	22321	3994
123	26315		26385		26315	
	25974	341	26041	344	26042	273
	24938	1377	25000	1385	25000	1315
	23529	2786	23753	2632	23697	2618
	22624	3691	22421	3964	22421	3894
213	26246		26364 ^a		26246	
	25906	340	25974	390	25974	272
	24814	1432	24938	1426	24938	1308
	23529	2717	23640	2724	23640	2606
	22123	4123	22222	4142	22321	3925
253	26178		26364 ^a		26315	
	25840	338	25974	390	25974	341
	24875	1303	25000	1364	24938	1377
	23529	2649	23697	2667	23697	2618
	22123	4055	22421	3943	22321	39994
293	26163 ^a		26364 ^a		26315	
	25773	390	25974	390	25974	341
	24814	1349	25000	1364	25000	1315
	23419	2744	23640	2724	23753	2562
	22172	3991	22471	3893	22421	3894

a- valor de $\bar{\nu}_{0-0}$ calculado a partir da relação: $\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}_{\text{max}} + 390 \text{ cm}^{-1}$

Da Tabela 8, pode-se observar que os valores médios dos máximos das bandas vibrônicas à 77 K são: $\bar{\nu}_{0-0} = 26.292 \pm 34 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_I = 25.951 \pm 34 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{II} = 24.886 \pm 31 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{III} = 23.623 \pm 28 \text{ cm}^{-1}$ e $\bar{\nu}_{IV} = 22.355 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$.

Os valores dos máximos obtidos são semelhantes aos das bandas vibrônicas de fluorescência do antraceno em solventes congelados ou em polietileno à 90 K (86). A melhor resolução das bandas vibrônicas com a diminuição da temperatura pode ser explicada pela menor intensidade da banda difusa que aparece em matrizes sólidas e também pelo menor acoplamento soluto-solvente. Em temperaturas mais altas, ocorre a predominância das bandas difusas, provocando o alargamento dos espectros. Esta banda ($\bar{\nu}_{0-0}$) é mais definida nas amostras submetidas a resfriamento lento, principalmente nos espectros da blenda (I), o que sugere uma localização da sonda em sítios isolados e uma fraca interação soluto/solvente. Observa-se ainda que esta blenda apresenta uma banda de $\bar{\nu} = 26.738 \text{ cm}^{-1}$ a 77 K, atribuída a emissão da lâmpada de mercúrio com λ excitação de $360 \pm 10 \text{ nm}$, cuja presença poderia ser explicada, no caso desta amostra, pelo maior espalhamento de luz na sua superfície (Figura 46 a).

Dos resultados de difração de raios-X e de análise térmica diferencial obteve-se que o PEAD e o PEBD são polímeros semi-cristalinos, sendo que a cristalinidade relativa depende da história térmica da amostra. No caso das blendas de PEAD/PEBD os resultados da análise térmica diferencial mostraram a presença de duas regiões cristalinas, provocadas pela presença de cristais de PEAD e de PEBD. Nesse caso, também a cristalinidade relativa depende da história térmica da amostra.

Em termos das energias das bandas vibrônicas do espectro de fluorescência (Tabela 8), pouco se pode dizer a respeito da morfologia dessas amostras, a não ser no que diz respeito à existência de microambientes, onde o antraceno se localiza, cuja rigidez desaparece à partir de um certo valor de temperatura.

Os resultados dos espectros de fluorescência à temperaturas mais baixas, revelam que o espectro discreto de fluorescência predomina sobre o espectro difuso, o que é consequência do melhor isolamento das moléculas de antraceno e do menor acoplamento com a matriz. Isto sugere, portanto, que essas moléculas devem estar localizadas em sítios rígidos, cujas dimensões sejam semelhantes àsquelas dos solventes tipo Shpol'skii.

Apesar de não se observar diferenças nas energias das bandas vibrônicas, observa-se que existe uma variação significativa na intensidade total e nas intensidades relativas das bandas do espectro de fluorescência à medida que a temperatura aumenta e esses fatos serão analisados posteriormente.

3.4.3. Fluorescência do Antraceno em PVCA, PVCB e Blendas

Os espectros de fluorescência do antraceno dissolvido nas matrizes poliméricas de PVCA, PVCB e PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9, na proporção de 0,1% em massa, estão mostrados nas Figuras 47 - 51, respectivamente. As letras a - e representam as faixas de temperaturas em torno de: 77 K, 123 K, 213 K, 253 K e 293 K, respectivamente. Ressalta-se que foram obtidos muitos

outros espectros de fluorescência, destas amostras, em outras temperaturas.

A Tabela 9 mostra os valores de número de onda ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) dos máximos das bandas vibrônicas de fluorescência do antraceno, nas temperaturas correspondentes aos espectros apresentados.

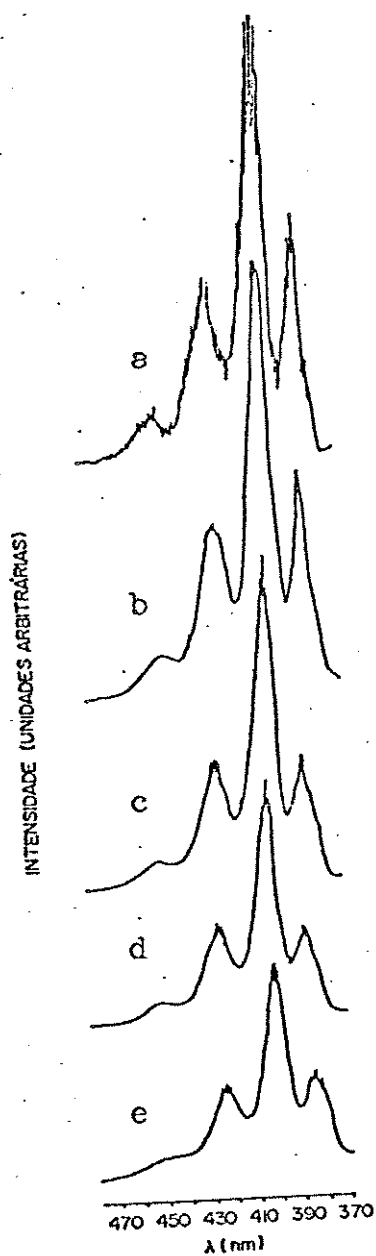


Figura 47. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCA, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K, e) $T = 293$ K ($\times 1,8$).

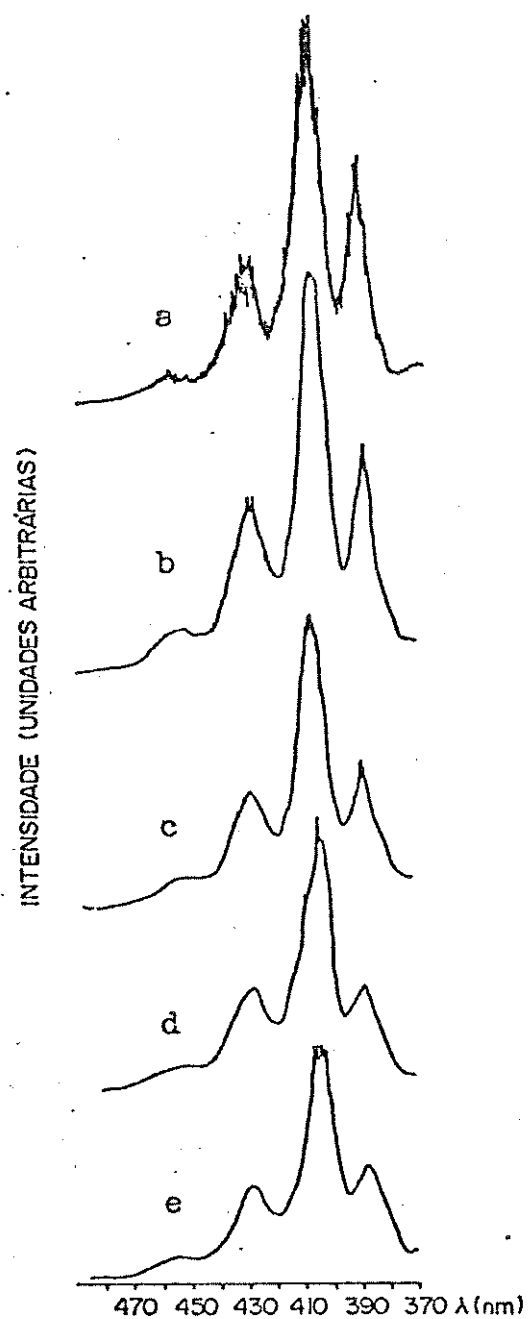


Figura 48. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCB, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K, e) $T = 293$ K ($\times 1,9$).

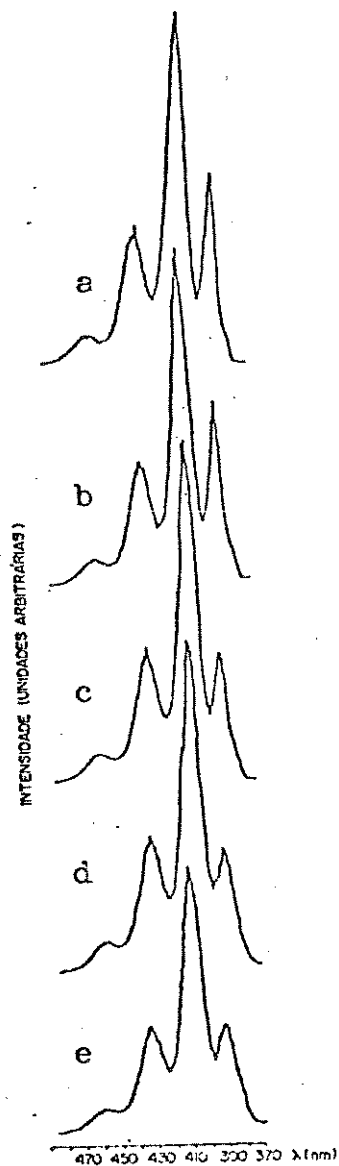


Figura 49. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCA/PVCB 9:1, em diferentes temperaturas: a) $T = 77\text{ K}$, b) $T = 123\text{ K}$, c) $T = 213\text{ K}$ ($\times 4,4$), d) $T = 253\text{ K}$ ($\times 4,8$), e) $T = 293\text{ K}$ ($\times 4,8$).

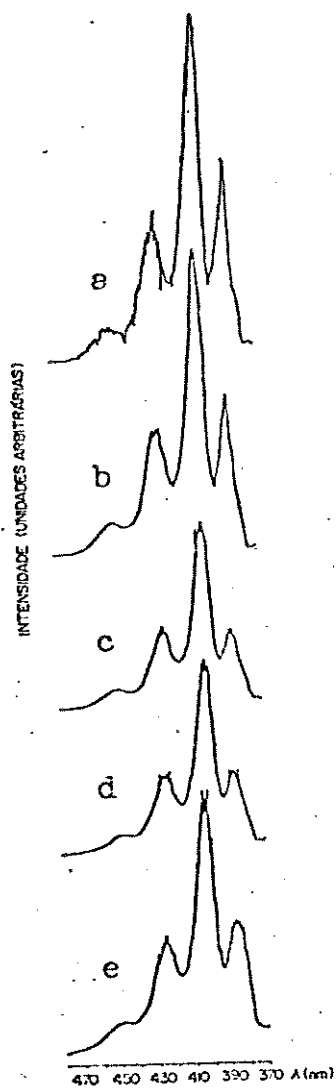


Figura 50. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCA/PVCB 1:1, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K ($\times 1,9$), e) $T = 293$ K ($\times 4,2$).

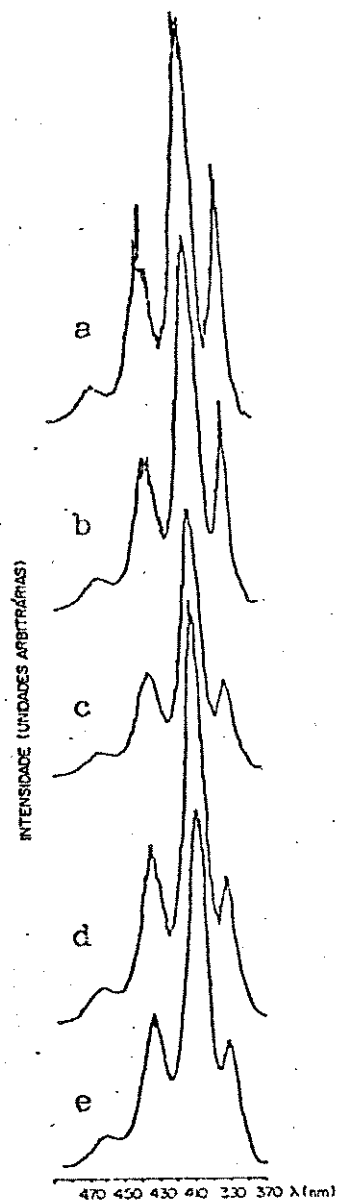


Figura 51. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCA/PVCB 1:9, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K ($\times 1,6$), e) $T = 293$ K ($\times 1,6$).

Tabela 9. $\bar{\nu}$ de fluorescência (cm^{-1}) das bandas vibrônicas do antraceno nas amostras de poli (cloreto de vinila) em diferentes temperaturas (λ excitação = 360 ± 10 nm).

T(K)	PVCA		PVCB	
	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
77	26178 $\pm$ 34		26315	
	25906 $\pm$ 34	272	25974	341
	24814 $\pm$ 31	1364	24752	1563
	23585 $\pm$ 28	2593	23585	2730
	22321 $\pm$ 25	3857	22172	4143
123	26315 $\pm$ 34		26296 ^(a)	
	25906 $\pm$ 34	409	25840	390
	24814 $\pm$ 31	1501	23640	1420
	23474 $\pm$ 28	2841	23585	2711
	22271 $\pm$ 25	4044	22321	3974
213	26315 $\pm$ 34		26230 ^(a)	
	25974 $\pm$ 34	341	25906	390
	24875 $\pm$ 31	1440	24876	1420
	23640 $\pm$ 28	2675	23585	2711
	22421 $\pm$ 25	3894	22321	3975
253	26315 $\pm$ 34		26230 ^(a)	
	25840 $\pm$ 34	475	25840	390
	24814 $\pm$ 31	1501	24876	1354
	23529 $\pm$ 28	2786	23585	2645
	22321 $\pm$ 25	3994	22371	3859
293	26296 ^(a) $\pm$ 34		26163 ^(a)	
	25906 $\pm$ 34	390	25773	390
	24752 $\pm$ 31	1544	24752	1411
	23529 $\pm$ 28	2767	23474	2689
	22321 $\pm$ 25	3975	22172	3991

(a) valor de $\bar{\nu}_{0-0}$ calculado a partir da relação $\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}_{\text{max}} + 390 \text{ cm}^{-1}$

OBS: Os erros referentes às medidas de cada banda que aparecem na primeira coluna da esquerda, devem ser considerados em todas as colunas (em cada banda).

Tabela 9. Continuação

Temp.(K)	PVCA/PVCB (9:1)		PVCA/PVCB (1:1)		PVCA/PVCB (1:9)	
	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	$\Delta\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
77	26315		26246		26315	
	25773	542	25974	272	25707	608
	24691	1624	24814	1432	24570	1745
	23202	3113	23585	2661	23256	3059
	22522	3793	22222	4024	21978	4337
123	26246		26246		26315	
	25840	406	25906	304	25707	608
	24630	1616	24814	1432	24814	1501
	23364	2437	23585	2661	23474	2841
	22222	3775	22222	4024	22026	4289
213	26097 ^(a)		26230 ^(a)		26163 ^(a)	
	26707	390	25849	390	25773	390
	24630	1390	24814	1432	24752	1411
	23364	2733	23585	2645	23419	2744
	22222	3875	22222	4008	22075	4088
253	26230 ^(a)		26163 ^(a)		26097 ^(a)	
	25840	390	25773	390	25707	390
	24691	1539	24814	1349	24691	1406
	23364	2866	23474	2689	23419	2678
	22471	3759	22222	3941	22026	4071
293	26163 ^(a)		26230 ^(a)		26097 ^(a)	
	25773	390	25840	390	25707	390
	24691	1472	24814	1416	24570	1527
	23310	2853	23474	2756	23256	2841
	22471	3692	22271	3959	22026	4071

Das Figuras apresentadas e da Tabela 9, observa-se que os números de onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) correspondentes aos máximos de intensidade das bandas vibrônicas da fluorescência do antraceno em PVC são praticamente independentes do tipo de amostra, quando comparados à uma mesma temperatura. Observa-se ainda, que os valores de $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) são semelhantes aos do antraceno nas amostras de polietileno. Essas sequências de bandas vibrônicas podem, também ser descritas pelas mesmas equações utilizadas no caso do PE (equação 4.1 e 4.2) (85).

Os valores médios de $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) (calculados ou estimados) para as bandas de fluorescência do antraceno em PVC a 77 K são: $\bar{\nu}_{0-0} = 26.274 \pm 34 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_I = 25.867 \pm 34 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{II} = 24.728 \pm 31 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{III} = 23.443 \pm 28 \text{ cm}^{-1}$ e $\bar{\nu}_{IV} = 22.243 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$.

Os espectros se apresentam com uma estrutura vibrônica menos resolvida do que os das amostras do PE, comparados nas mesmas temperaturas. Isto pode ser explicado pelo fato de que o PE se comporta como um solvente rígido quase linear enquanto que o PVC, pela presença de substituintes na cadeia principal não pode fazê-lo. Desse modo a presença do componente difuso do espectro de fluorescência predomina sobre o componente discreto, alargando as bandas vibrônicas.

Dentre todos espectros observados, os correspondentes às amostras de PVCA se apresentam mais resolvidos que os de PVCB e das blendas dos polímeros homólogos. O aparecimento do componente discreto (no caso, uma leve deformação da banda a 380 nm) nas amostras de PVCA é percebido até próximo a -20°C ($\sim 250 \text{ K}$), enquanto que nas amostras de PVCB e das blendas este componente não é percebido. O componente difuso predomina. Isto sugere

uma rigidez maior dos sítios onde se localizam o antraceno no PVCA em relação a outras amostras de PVC. Entretanto, em relação aos espectros do antraceno em PE (onde o componente discreto é mais definido), a resolução dos espectros do antraceno em PVCA é menor.

Novamente neste caso, ocorre uma modificação na intensidade total dos espectros e na intensidade relativa das bandas vibrônicas, o que será analisado, posteriormente.

3.4.4. Fluorescência do Antraceno em PVC/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9

Os espectros de fluorescência do antraceno dissolvido nas matrizes poliméricas de PVCA/PEBD e PVCB/PEBD nas proporções de 0,1% em massa, estão mostrados nas Figuras 52 - 54 e 55 - 57, respectivamente. As letras a-e, representam as faixas de temperaturas em torno de: 77 K, 123 K, 213 K, 253 K e 393 K, respectivamente. Lembrando-se, ainda, que outros espectros foram obtidos em várias temperaturas, além destas acima referidas.

A Tabela 10 mostra os valores de número de onda ($\bar{\nu}$ cm⁻¹) dos máximos das bandas vibrônicas de fluorescência do antraceno, nas temperaturas correspondentes aos espectros apresentados, valores esses obtidos de modo semelhante aos das amostras de polietileno.

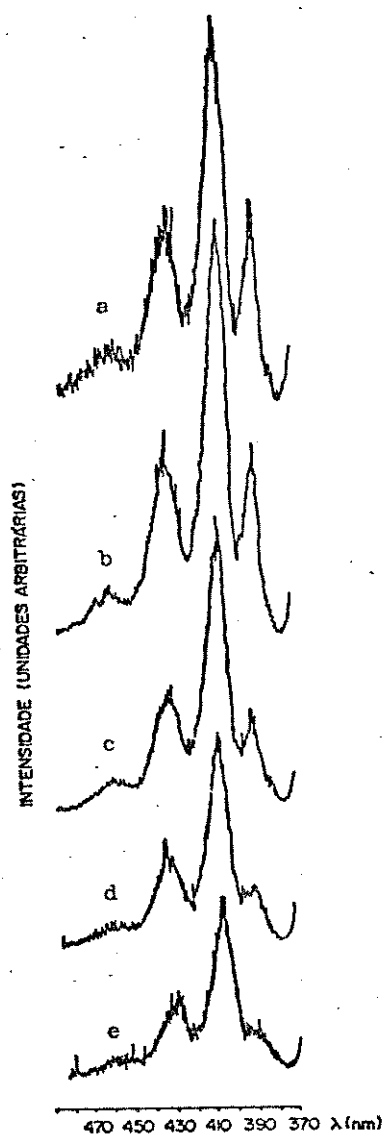


Figura 52. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCA/PEBD 9:1, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K e $T = 293$ K.

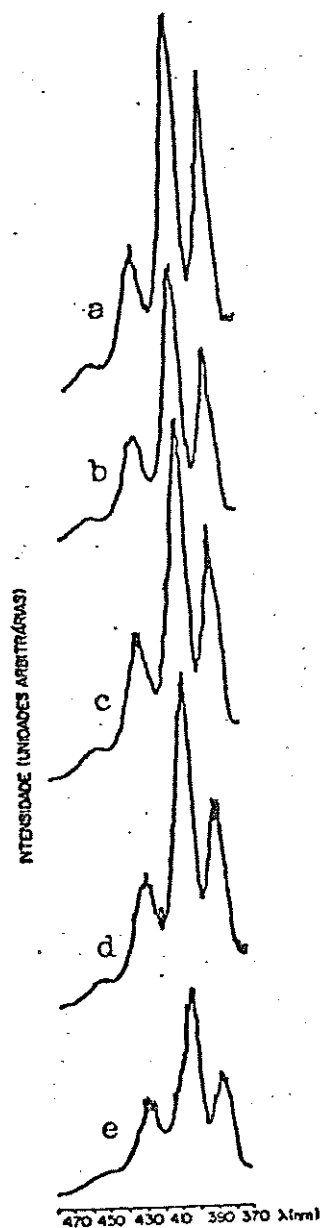


Figura 53. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCA/PEBD 1:1, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K ($\times 8,6$), d) $T = 253$ K ($\times 8,6$), e) $T = 293$ K ($\times 8,6$).

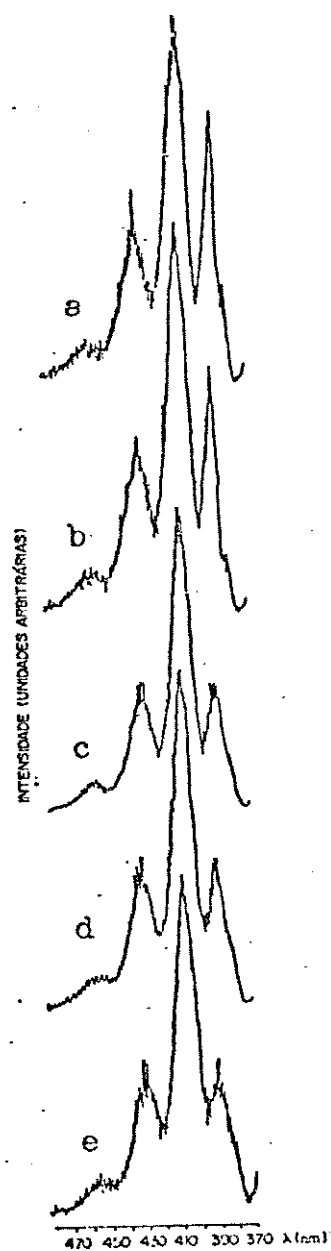


Figura 54. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCA/PEBD 1:9, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K e $T = 293$ K.

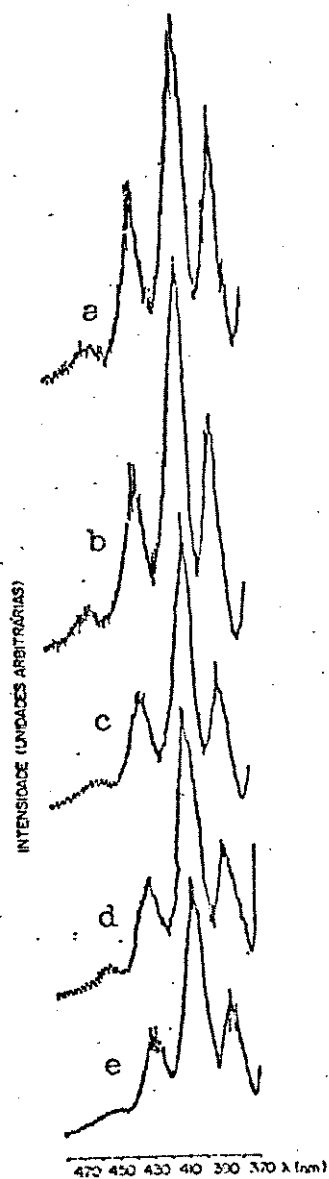


Figura 55. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCB/PEBD 9:1, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K e $T = 293$ K.

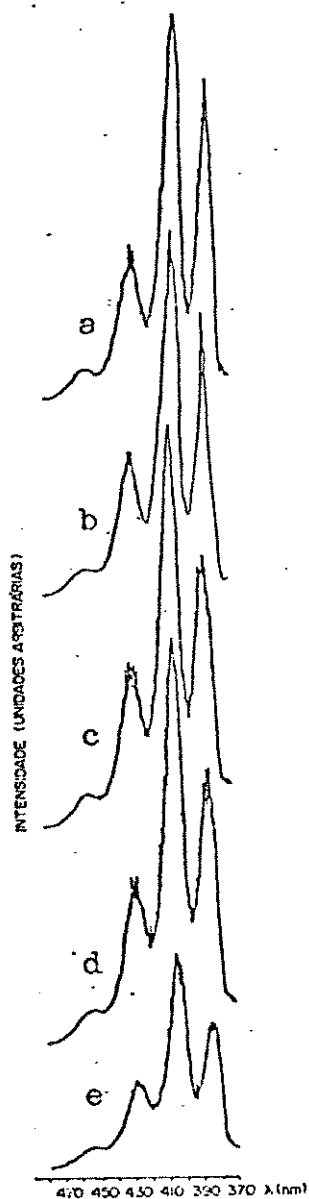


Figura 56. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCB/PEBD 1:1, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K ($\times 1,4$), d) $T = 253$ K ($\times 1,4$) e $T = 293$ K ($\times 1,4$).

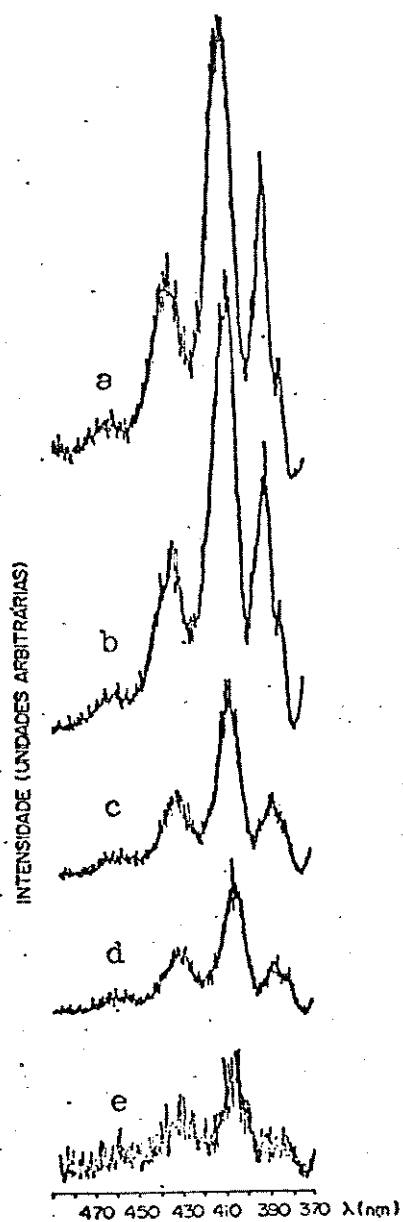


Figura 57. Espectros de fluorescência do antraceno em PVCB/PEBD 1:9, em diferentes temperaturas: a) $T = 77$ K, b) $T = 123$ K, c) $T = 213$ K, d) $T = 253$ K (2,5x) e $T = 293$ K (1x8,2).

Tabela 10. $\bar{\nu}$ de fluorescência (cm^{-1}) das bandas vibrônicas do antraceno nas amostras de PVC/PEBD em diferentes temperaturas (λ excitação = $360 \pm 10 \text{ nm}$)

T(K)	PVCA/PEBD (9:1)		PVCA/PEBD (1:1)		PVCA/PEBD (1:9)	
	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
77	26246 $\pm$ 34		26315		26246	
	25773 $\pm$ 34	472	25906	409	25906	340
	24630 $\pm$ 31	1616	24691	1624	24630	1616
	23364 $\pm$ 28	2882	23585	2730	23256	2990
	21929 $\pm$ 25	4317	22222	4093	21978	4268
123	26246 $\pm$ 34		26315		26315	
	25773 $\pm$ 34	472	25974	341	25773	542
	24876 $\pm$ 31	1370	24875	1440	24691	1624
	23364 $\pm$ 28	2882	23641	2674	23419	2896
	21929 $\pm$ 25	4317	22321	3994	22026	4289
213	26178 $\pm$ 34		26385		26315	
	25707 $\pm$ 34	471	25906	479	25840	475
	24814 $\pm$ 31	1364	24752	1633	24814	1501
	23419 $\pm$ 28	2759	23585	2633	23474	2841
	21978 $\pm$ 25	4200	22371	4014	22026	4289
253	26163 ^(a) $\pm$ 34		26315		26246	
	25773 $\pm$ 34	390	25906	409	25840	406
	24752 $\pm$ 31	1411	24814	1501	24814	1432
	23364 $\pm$ 28	2799	23585	2730	23474	2772
	21881 $\pm$ 25	4282	22371	3944	22123	4123
293	26031 ^(a) $\pm$ 34		26315		26246	
	25641 $\pm$ 34	390	25974	341	25773	473
	24630 $\pm$ 31	1401	24752	1563	24814	1432
	23364 $\pm$ 28	2667	23474	2841	23419	2827
	21929 $\pm$ 25	4102	22371	3944	22075	4171

(a) valor de $\bar{\nu}_{0-0}$ calculado a partir da relação $\bar{\nu}_{0-0} = \bar{\nu}_{\text{max}} + 390 \text{ cm}^{-1}$

OBS: Os erros referentes às medidas de cada banda que aparecem na primeira coluna da esquerda, devem ser considerados em todas as colunas (em cada banda).

Tabela 10. Continuação

T(K)	PVCB/PEBD (9:1)		PVCB/PEBD (1:1)		PVCB/PEBD (1:9)	
	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	$\Delta\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$
77	26315		26385		26315	
	25974	341	25974	411	25906	409
	24752	1222	24876	1509	24691	1215
	23364	2610	23529	2856	23364	2542
	22075	4240	22321	4064	21978	4337
123	26246		26385		26315	
	25840	406	26109	276	25773	542
	24691	1555	24691	1694	24752	1563
	23310	2936	23474	2911	23640	2675
	22026	4220	22321	4064	21929	4386
213	26315		26315		26246	
	25906	409	25840	475	25974	272
	24814	1439	24691	1624	24752	1494
	23419	2896	23474	2841	23697	2549
	22075	4240	22222	4093	22026	4220
253	26364 ^(a)		26315		26246	
	25974	390	25906	409	25840	406
	24876	1488	24752	1563	24752	1494
	23474	2890	23529	2786	23640	2606
	22026	4338	22321	3994	21978	4268
293	26296 ^(a)		26364 ^(a)		26364 ^(a)	
	25906	390	25974	390	25974	390
	24752	1544	24752	1612	24691	1673
	23419	2877	23529	2835	23419	2945
	22321	3975	22321	4043	22026	4338

Das Figuras 52 - 57 e da Tabela 10, pode-se verificar que os máximos das bandas vibrônicas aparecem numa faixa semelhante à das amostras dos polímeros PVC e PE separados, o que significa que a mesma progressão vibrônica pode ser escrita. Observa-se ainda, que os espectros de fluorescência do antraceno nas blendas de PVC/PEBD na proporção 1:9 apresentam à baixas temperaturas, uma estrutura vibrônica similar àquelas dos PE, isto é, um espectro de fluorescência em que o componente discreto predomina sobre o componente difuso. À medida que a composição relativa do PVC aumenta, ocorre um desaparecimento do componente discreto, num comportamento semelhante àquele obtido para o PVC separado. Em quantidades maiores de PE na blenda o componente discreto aparece até a temperaturas de $T > 250$ K. Este comportamento sugere que, pelo menos nas amostras ricas em PEBD, o antraceno irá ocupar microambientes rígidos à baixas temperaturas, com dimensões comparáveis às dos solventes tipo Shpolskii, isto é, sítios onde a composição predominante é a de PEBD.

Os valores médios de $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) (calculados ou estimados) para as bandas vibrônicas de fluorescência do antraceno nas blendas de PVC/PEBD, à 77 K, são $\bar{\nu}_{0-0} = 26.304 \pm 34 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_I = 25.907 \pm 34 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{II} = 24.712 \pm 31 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{III} = 23.410 \pm 28 \text{ cm}^{-1}$ e $\bar{\nu}_{IV} = 22.084 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$.

Os resultados de difração de raios-X e de análise térmica diferencial mostraram que as blendas de PVC/PEBD apresentam três tipos de regiões: PEBD cristalino, PEBD amorfo e PVC amorfo. Além disso, a microscopia óptica de fluorescência mostrou que as moléculas de antraceno estão localizadas em regiões cujas dimensões e distribuição dependem da proporção PVC/PEBD e da massa molar de PVC

na blenda polimérica. A partir dos resultados obtidos por espectroscopia óptica de fluorescência várias conclusões preliminares podem ser destacadas:

- 1) nas amostras formadas por polietileno e nas blends de PVC/PEBD 1:9, o antraceno ocupa domínios rígidos, cujas dimensões são semelhantes às do n-heptano congelado;
- 2) que o antraceno nas blends PVC/PEBD 1:9 ocupa sítios com composição majoritária de PE;
- 3) que os espectros difusos aparecem predominantemente a partir de um certo valor de temperatura em cada amostra;
- 4) que as intensidades relativas das bandas e do espectro como um todo se modificam com a temperatura.

O fato de se poder concluir, através do espectro de fluorescência da blenda de PVC/PEBD 1:9, que o antraceno ocupa sítios cuja composição majoritária é a de PE, complementa os resultados de microscopia óptica, e permite que se identifique quimicamente os microdomínios corados como sendo de PE.

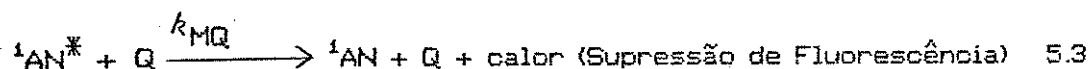
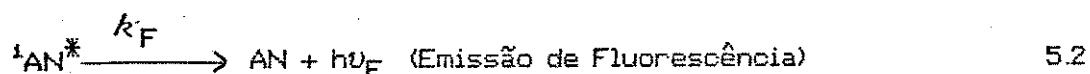
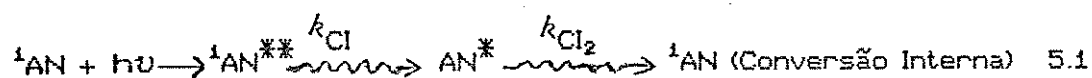
3.5. Intensidades de Fluorescência do Antraceno

3.5.1. Considerações Iniciais

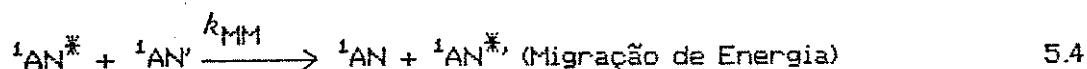
Para descrever o comportamento fotofísico do antraceno nos

diversos polímeros deve-se pode-se analisar os seguintes aspectos:

1) a intensidade total de fluorescência, depende de um conjunto de etapas de desativação da molécula excitada eletronicamente, podendo ser descritas pelas seguintes equações químicas (87):



Q= supressor qualquer



${}^1\text{AN}'$ = antraceno receptor

Nestes mecanismos possíveis deixou-se de considerar aqueles envolvendo estados tripletes, devido à baixa eficiência destes mecanismos no caso do antraceno.

O rendimento quântico de fluorescência pode ser escrito em função dos diferentes tipos de constantes de velocidade:

$$\bar{\phi}_M = \frac{k_F}{k_F + k_{CI} + k_{MQ} [Q] + k_{MM} [{}^1A_N]} \quad 5.5$$

Uma diminuição de intensidade total de fluorescência com a temperatura deve ser o resultado, da dependência das constantes de velocidade com a temperatura. Considerando-se, entretanto, que além da diminuição da intensidade total ocorre uma modificação na intensidade relativa das bandas I_1 e I_2 , com diminuição da primeira, infere-se que a etapa (5.4) tenha uma participação significativa nesse processo. Esta etapa, do mesmo modo que a (5.3), é um processo bimolecular e portanto deve ser dependente da concentração de antraceno e da concentração do supressor Q, respectivamente (87). Reações deste tipo podem envolver processos de transferência de energia estáticos, sendo neste caso, independentes da viscosidade, ou processos de transferência de energia dinâmicos, controlados por difusão.

2- se o processo de transferência for dinâmico, e portanto, controlado por difusão, ele deve envolver uma etapa colisional, e se as duas moléculas tiverem dimensões semelhantes, a constante de velocidade para o processo de supressão será dada por: (87)

$$k_{MQ,MM}^{col} = k^{dif} = \frac{8 RT}{3000 \eta} \quad 5.6$$

η = viscosidade

Desta equação verifica-se que: a constante de velocidade para o processo de transferência de energia aumenta com o aumento de temperatura e com a diminuição de viscosidade (87). A constante de velocidade desse processo é muito pequena em polímeros vítreos ou semicristalinos, à baixas temperaturas, uma vez que a viscosidade deste tipo de meio é muito alta.

Isto sugere que os processos de transferência de energia descritos pelas equações 5.3 e 5.4, para o antraceno em matrizes poliméricas, sejam processos estáticos. A eficiência desses processos é dada pela equação:

$$\xi_{ef} = \frac{R_0^6}{(R_0^6 + r_0^6)} \quad 5.7$$

onde:

$R_0 = (8,8 \cdot 10^{-25}) J \cdot n^{-4} K^2 \phi_0$ e é denominado distância crítica na qual tanto a transferência de energia não-radiativa, como o decaimento espontâneo do doador são igualmente prováveis (88);

$$J = \int_0^{\infty} \frac{f(\bar{\nu}) \xi(\bar{\nu})}{\bar{\nu}^4} d\bar{\nu}, \text{ integral de recobrimento da banda de absorção do}$$

receptor e da banda de emissão do doador;

$\xi(\bar{\nu})$ = coeficiente de absorção do receptor no número de onda $\bar{\nu}$;

$f(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$ = intensidade de fluorescência normalizada do doador na faixa de número de onda $\bar{\nu}$ e $(\bar{\nu} + d\bar{\nu})$.

n = índice de refração.

ϕ_0 = rendimento quântico de fluorescência na ausência do supressor.

K = fator dependente da orientação mútua dos momentos de transição do doador e do receptor.

r_0 = distância de separação entre o doador e o receptor.

Para um sistema isotrópico, com as moléculas orientadas ao acaso $K^2 = \frac{2}{3}$ (39).

Através da equação 5.7, verifica-se que o processo de transferência de energia depende fortemente de J e da distância de separação intermolecular r_0 . Assim, em um sistema polimérico rígido (vítreo ou semicristalino), em que as moléculas de antraceno têm seus momentos de transição orientados aleatoriamente, esses serão os dois fatores importantes na eficiência do processo. Analisando-se as equações (5.3) e (5.4), verifica-se, no caso da equação (5.3) que o processo de supressão será eficiente dependendo do tipo de supressor, uma vez que este processo depende da integral de recobrimento absorção/emissão (J). Para o processo (5.4), como só estão envolvidas moléculas de antraceno e como nesse caso existe uma grande sobreposição das bandas 0,0 dos espectros de absorção (do antraceno receptor) e de emissão (do antraceno doador), J tem um valor grande e portanto a eficiência do processo será controlada pela distância de separação (39).

Este tipo de processo provoca o efeito denominado de reemissão, com conseqüente diminuição da intensidade relativa da banda vibrônica 0,0. A distância r_0 de separação que permite uma transferência de energia eficiente, nesses casos, está na faixa de 3 a 5 Å (39, 87).

Analisando-se, agora, os espectros de fluorescência do

antraceno nos polímeros, observa-se que a intensidade relativa da banda I_1 (que contém a banda 0,0) diminui em relação à banda vibrônica I_2 , até um certo valor de temperatura, específico para cada polímero. A partir desse valor a relação estabiliza ou aumenta. Fazendo-se então gráficos de I_1/I_2 em função da temperatura pode-se estudar as relaxações dos polímeros e blends.

3.5.2. Relaxações das Amostras de PE

A) PEAD

Os gráficos de I_1/I_2 em função da temperatura para as amostras de PEAD (r) e PEAD (l), estão mostrados nas Figuras 58 e 59, respectivamente. Os dados referentes a estes gráficos e aos outros subsequentes estão no Apêndice 4. Para todas as curvas, foram feitos estudos estatísticos e de análise de regressão linear, cujos resultados são apresentados no apêndice 5.

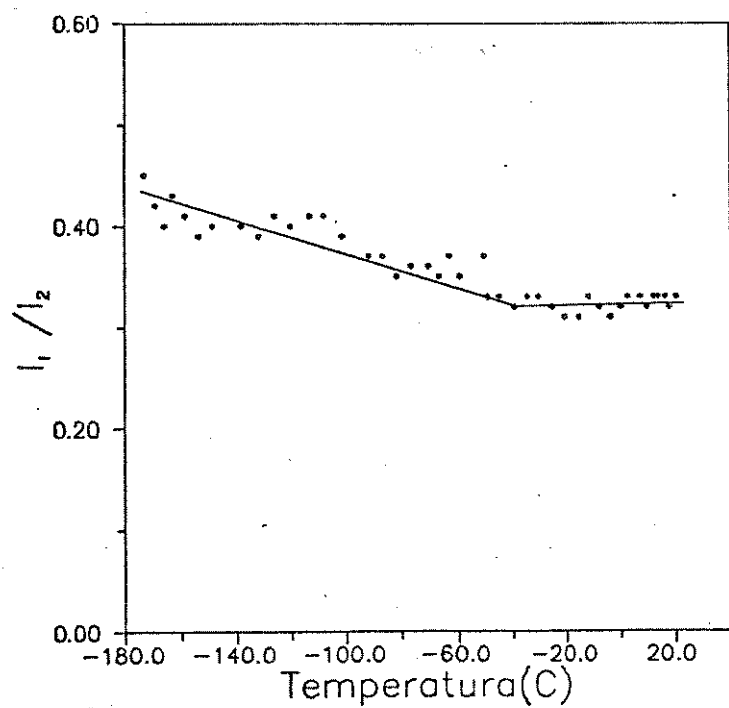


Figura 58. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PEAD (r), na faixa de -170° a 20°C .

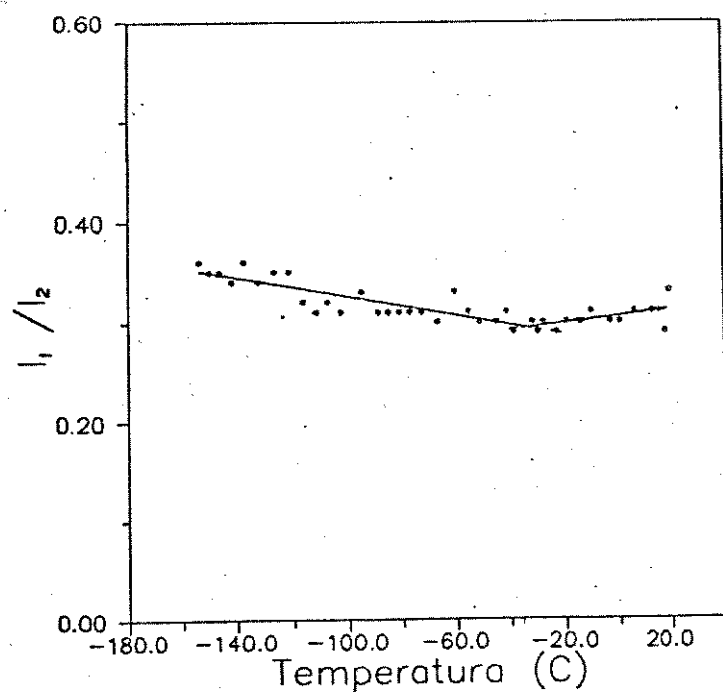


Figura 59. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PEAD (l), na faixa de -160° a 20°C .

B) PEBD

Os gráficos de I_1/I_2 em função da temperatura para as amostras de PEBD (r) e (l) estão mostrados nas Figuras 60 e 61, respectivamente.

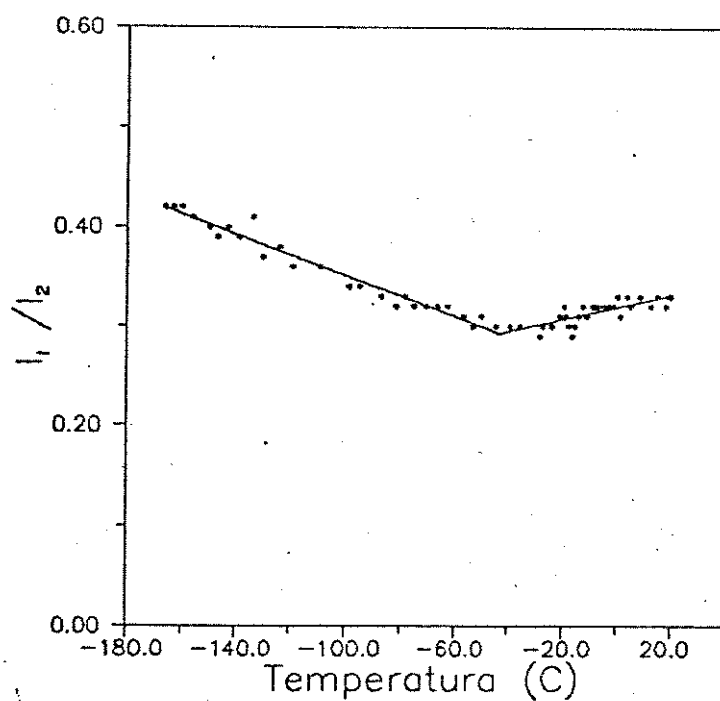


Figura 60. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PEBD (r), na faixa de -160° a 20°C .

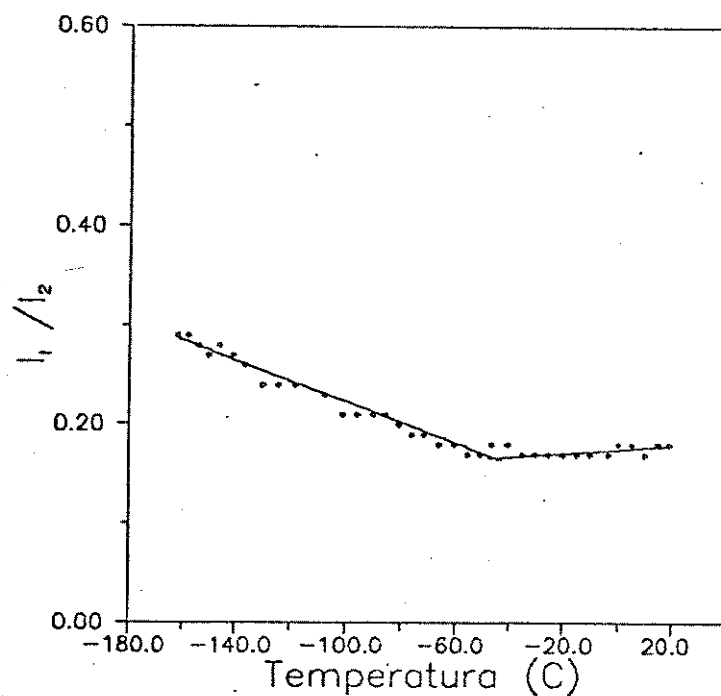


Figura 61. Gráfico de I_1/I_2 vs. $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PEBD (I), na faixa de -160 $^{\circ}$ a 20 $^{\circ}\text{C}$.

C) PEAD/PEBD (1:1)

Os gráficos de I_1/I_2 em função da temperatura para as blendas de PEAD/PEBD 1:1 (r) e (I) estão mostrados nas Figuras 62 e 63, respectivamente:

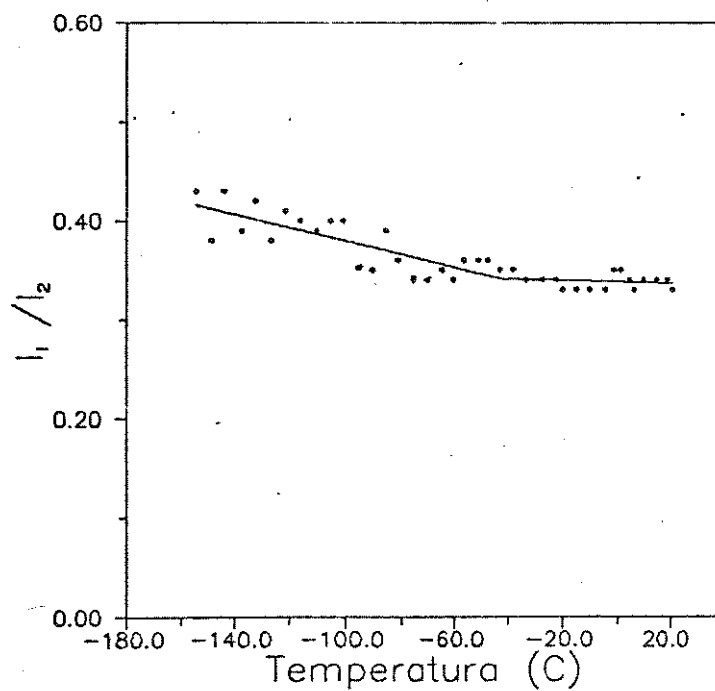


Figura 62. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PEAD/PEBD 1:1 (r), na faixa de -160° a 20°C .

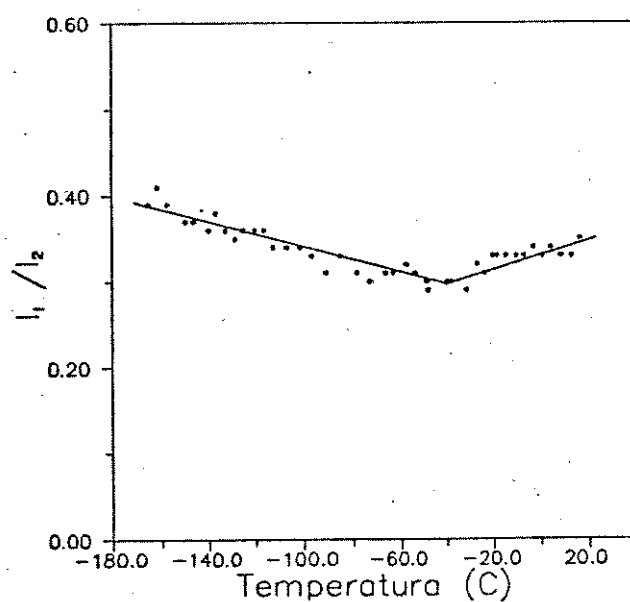


Figura 63. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PEAD/PEBD 1:1 (l), na faixa de -160° a 20°C .

Todos os Gráficos de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ apresentaram o mesmo perfil para as amostras de PE. As temperaturas em que ocorrem as inflexões nas curvas mostradas nas Figuras 58 - 63 estão apresentadas na Tabela 11. Os valores de inflexão das curvas foram obtidos análise da regressão linear por partes, considerando-se cada curva experimental formada por dois segmentos, nas faixas de temperaturas de -180° à -40° e de -40° à $+20^{\circ}\text{C}$, utilizando-se um programa estatístico de regressão múltipla (89-91).

Tabela 11. Faixas de temperaturas de relaxação das amostras de PE.

AMOSTRAS	T ($^{\circ}\text{C}$)
PEAD (r)	-40
PEAD (l)	-36
PEBD (r)	-43
PEBD (l)	-44
PEAD/PEBD (r) 1:1	-43
PEAD/PEBD (l) 1:1	-40

A escolha de dois segmentos de reta para o ajuste de cada curva experimental foi utilizado após se verificar que um bom ajuste com uma

única reta ocorre apenas nas temperaturas mais altas e mais baixas, mas não nas intermediárias. Para cada caso (matrizes de PE e todas as outras subsequentes) foi feita uma análise da regressão linear geral (91), mas a reta única obtida não resultou em um bom ajuste dos pontos.

Os valores encontrados para a estatística F , nestas regressões, bem como as estimativas para os parâmetros das regressões são apresentados na tabela 1, do apêndice 5. Desta tabela, verifica-se que os valores de F , da curva 1 em todos os casos são significativos (92), quanto ao coeficiente angular da curva, o que indica que a intensidade de fluorescência do antraceno apresenta variação com a temperatura. Nos casos das amostras de PEAD (r) e PEAD/PEBD (r) 1:1, os valores de F são não significativos, para as curvas 2, indicando então que a intensidade de fluorescência do antraceno, não varia com a temperatura, a partir do ponto de inflexão (-40°C).

Conforme mostrado na Tabela 11, para as amostras de PEAD (r) e (1) submetidas a tipos diferentes de tratamentos térmicos, a faixa de temperatura de relaxação encontrada foi a de -36 a -44°C que foi atribuída à relaxação β do PE, baseada nos valores da literatura. Conforme indicado na revisão bibliográfica a temperatura de relaxação β de PE lineares de alta massa molar está em torno de $-15 \pm 5^{\circ}\text{C}$ (8, 18, 19). Por outro lado, os valores encontrados na literatura para a temperatura de relaxação β do PE ramificado, estão na faixa de -36°C a -40°C (6). Indicou-se ainda que essa relaxação era fortemente dependente do conteúdo interfásial e que a intensidade do sinal de relaxação aumenta com o conteúdo interfásial (8). Observa-se da Tabela 11 que o PEBD, o PEAD e as blendas de PEAD/PEBD apresentam a mesma faixa de temperaturas de relaxação, independente do grau de cristalinidade e das

diferenças de massa molar. Esta faixa é consistente com os valores da literatura (6, 8, 17) para PE ramificados. Considerando-se, agora, que essas amostras apresentam composições diferentes de massas molares e graus de cristalinidade diferentes, mas apresentam temperaturas de relaxações semelhantes, deve-se procurar um mecanismo molecular que as explique e que considere a independência com estes parâmetros.

O fato de todas as amostras estudadas apresentarem uma relaxação na mesma faixa de temperatura e com uma modificação significativa da intensidade relativa de bandas, sugere que o conteúdo interfásial dessas amostras é significativo, mesmo naquelas com maior grau de cristalinidade.

Portanto, tanto nos polímeros isolados como na blenda, o antraceno está sondando os mesmos tipos de região e de segmentos envolvidos na relaxação. Isto é coerente com o modelo de blenda de PEAD/PEBD proposto no item (3.1 A.2), que indicou que durante o processo de fusão do PEBD, sua difusão para a região contendo PEAD é impedida, pois este permanece no estado sólido. Após a fusão do PEAD, poderia ser esperada a interdifusão dos homopolímeros, que nas condições do experimento, provavelmente seria desprezível. Portanto, durante o resfriamento da blenda fundida formam-se regiões cristalinas distintas, com espessura e dimensão da lamela semelhantes às dos polímeros isolados (DSC - item 3.2), independente do modo de resfriamento aqui aplicado. Como a espessura da camada amorfa é proporcional à concentração de cadeias de massa molar M_i ($l_a = \sum W_i M_i^{(1/2)}$) e esta é maior para o PEBD, a espessura da camada amorfa terá uma contribuição maior do PEBD.

Alguns trabalhos recentes mostram que a cristalização e a

morfologia de blendas de polietileno dependem da velocidade de resfriamento. Medidas de SAXS indicam que uma blenda 1:1 de PEAD/PEBD forma pacotes de lamelas de PEAD e de PEBD, após sua cristalização a partir de solução e resfriamento lento ($0,3^{\circ}/\text{min}$) (93). Em outro trabalho, utilizando-se espalhamento de raios-X (radiação de síncrotron) chega-se a uma conclusão semelhante, quando se resfria lentamente ($0,5^{\circ}/\text{min}$) uma blenda de PE. As lamelas de cada componente são separadas. Para blenda resfriadas a $60^{\circ}/\text{min}$ as lamelas são aleatoriamente misturadas (94). A mesma tendência foi verificada por FARR e col. (95) quando investigou blendas de PEAD/PEBD através do DSC e sugeriu que uma terceira fase poderia ser formada pela interação entre os dois componentes (região interfásial) (95). Além disso, os espectros de fluorescência do antraceno nestas amostras de PE, a baixas temperaturas, mostram a predominância do espectro discreto, como nos solventes Schpol'skii (86), o que indica a existência de microambientes distintos na matriz. Isto sugere que o processo de resfriamento da matriz interfere na distância de separação entre as moléculas de antraceno.

A análise das curvas de intensidade de fluorescência em função da temperatura mostra que:

- 1) uma maior inclinação da curva reflete uma maior eficiência dos processos de desativação não-radiativa e de migração de energia;
- 2) a diminuição da relação de intensidades I_1/I_2 a temperaturas mais baixas, quando então os processos de desativação não-radiativa são pouco eficientes, mostra um aumento na eficiência dos processos de auto-absorção e de re-emissão.

Pode-se, então, comparar as intensidades relativas (I_1/I_2) das

bandas de fluorescência do antraceno nas matrizes de PE a ~ 120 K, conforme valores descritos na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de I_1/I_2 do antraceno à temperatura de ~ 120 K nas amostras de PE.

AMOSTRAS	I_1/I_2
PEAD (r)	0,45
PEAD (l)	0,37
PEBD (r)	0,42
PEBD (l)	0,29
PEAD/PEBD (r) 1:1	0,43
PEAD/PEBD (l) 1:1	0,39

Desta Tabela, verifica-se que os valores relativos (I_1/I_2) nas amostras resfriadas rapidamente são maiores que os das amostras resfriadas lentamente, independentemente da massa molar e que nas amostras resfriadas rapidamente os valores são aproximadamente iguais. Portanto, nestas amostras na mesma faixa de temperatura, o processo de migração de energia é menos

eficiente. Considerando-se que a eficiência dos processos de transferência de energia, e portanto a diminuição relativa da intensidade da banda I_1 , depende da distância de separação entre as moléculas de antraceno, concluiu-se que o processo de resfriamento lento diminui esta separação. Considerando-se ainda que o processo de relaxação observado à temperaturas de $\sim -40^\circ\text{C}$ foi atribuído à relaxação β , e que este processo ocorre na interfase do polímero semi-cristalino, é nessa região, então, que parte das moléculas de antraceno se localizam. Conclui-se, portanto, que os processos térmicos de preparação das amostras interferem na organização das macromoléculas nesta interfase. Deve-se esperar, portanto, que nos processos de resfriamento lento ocorra uma maior organização dessa fase, com consequente diminuição no volume livre e aproximação das moléculas de antraceno à distâncias próximas ao valor de r_0 ($3 - 5 \text{ \AA}$), provocando um processo eficiente de transferência de energia intermolecular.

Ao se dar o processo de relaxação na região interfásial da matriz polimérica, ocorre um aumento no volume livre (1) da matriz e as moléculas de antraceno se difundem para regiões mais distantes (geradas pelo movimento de segmentos de tamanhos comparáveis ao da sonda). Este fato é percebido pelo aumento ou estabilização da intensidade de fluorescência, depois da relaxação, em todos os casos. A partir daí predomina o espectro difuso do antraceno, e a banda $\bar{\nu}_{0-0} - 390 \text{ cm}^{-1}$ se alarga. Essas observações permitem que se estime a dimensão dos segmentos das macromoléculas envolvidos nesse processo de relaxação, como sendo da ordem da dimensão do solvente tipo Shpolskii para o antraceno, isto é, segmentos contendo de 5 a 7 unidades metilênicas do PE.

3.5.3. Relaxações em Amostras de PVC

A) PVCA e PVCB

Os gráficos de I_1/I_2 em função da temperatura para as amostras de PVCA e PVCB estão mostrados nas Figuras 64 e 65.

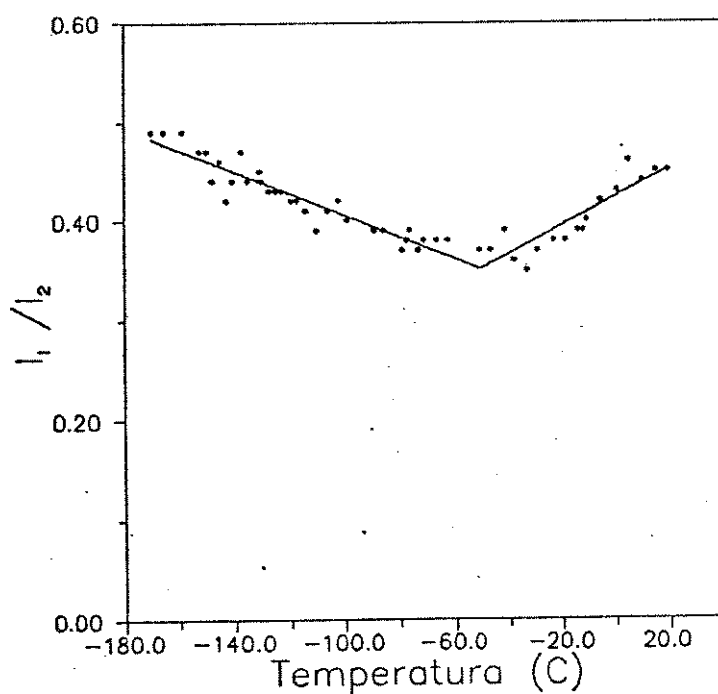


Figura 64. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em filme de PVCA, na faixa de $-160^{\circ}\text{a } 20^{\circ}\text{C}$.

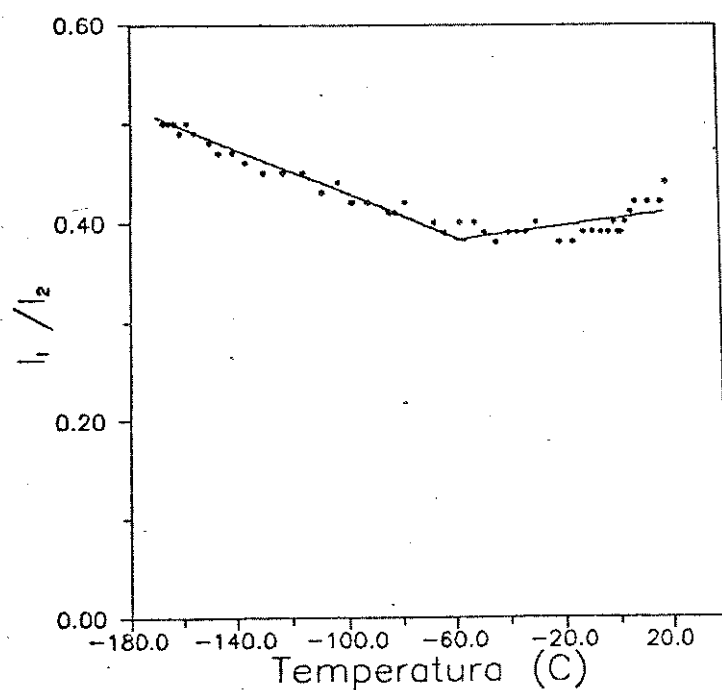


Figura 65. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em filme de PVCB, na faixa de $-160^{\circ}\text{a } 20^{\circ}\text{C}$.

B) PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9

Os gráfico de I_1/I_2 em função da temperatura para as amostras de PVCA/PVCB 9:1, 1:1 e 1:9, estão mostrados nas Figuras 66, 67 e 68, respectivamente.

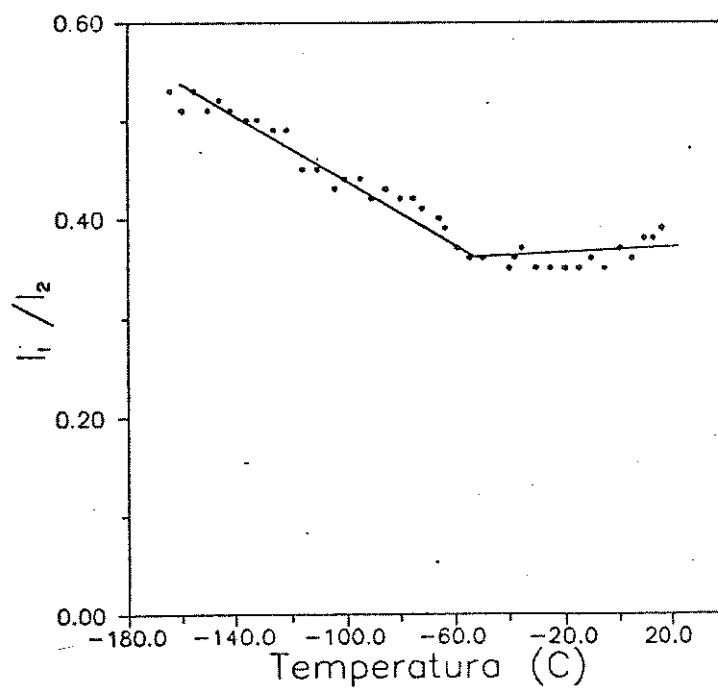


Figura 66. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCA/PVCB 9:1, na faixa de -160° a 20°C .

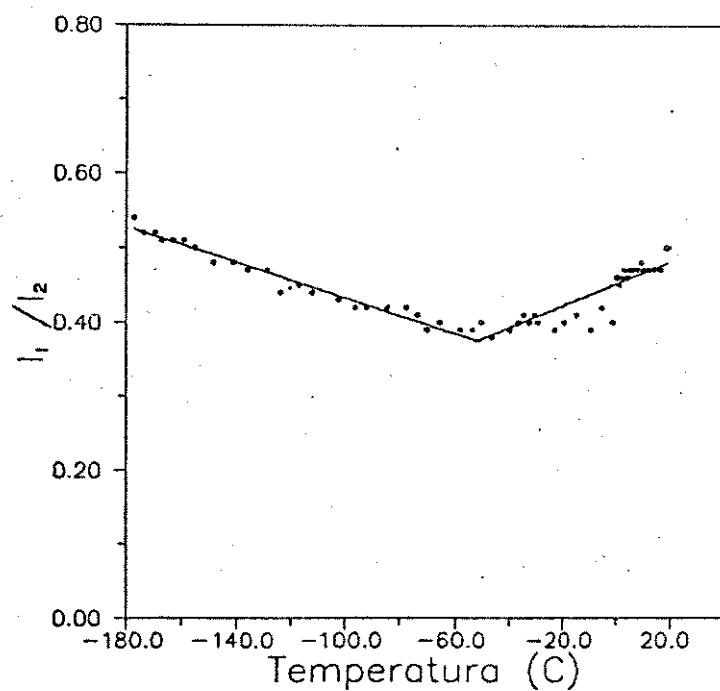


Figura 67. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCA/PVCB 1:1, na faixa de -160° a 20°C .

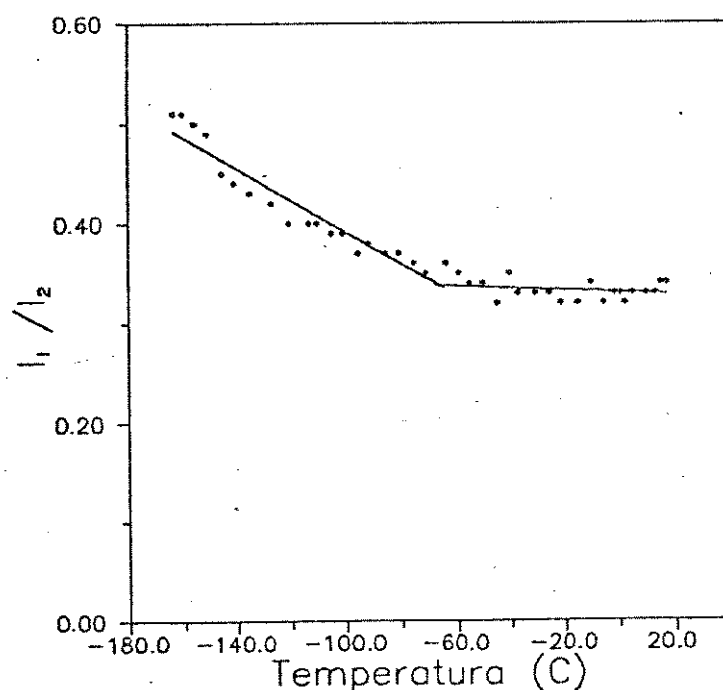


Figura 68. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCA/PVCB 1:9, na faixa de -160°C a 20°C .

Na Tabela 13 estão apresentadas as faixas de temperaturas de relaxação destas matrizes, extraídas dos gráficos das Figuras 64 à 68. Dessa Tabela, verifica-se que a faixa de temperaturas de relaxação está em torno de -60°C , para o PVC, o que concorda com os valores encontrados na literatura (-60 a -50°C) (31, 35). Esta relaxação é atribuída a movimentos moleculares de pequenos segmentos da cadeia principal em regiões amorfas (29) e interfaciais do PVC (35).

Tabela 13. Faixas de temperatura de relaxação das amostras de PVC.

AMOSTRAS	T (°C)
PVCA	-54
PVCB	-60
PVCA/PVCB 9:1	-55
PVCA/PVCB 1:1	-55
PVCA/PVCB 1:9	-65

Baseando-se em estudos preliminares das curvas de I_1/I_2 versus T (°C) e nos valores da temperatura de relaxação β do PVC reportado na literatura, considerou-se como ponto de inflexão a temperatura de -60°C, para a análise da regressão linear por partes (89, 91), destas amostras. Nesse caso a curva 1 abrange a faixa de temperaturas de -180°C a -60°C e a curva 2, de -60°C a 20°C.

Os resultados destes estudos são apresentados na tabela 2, do apêndice 5. Os valores da estatística F, da curva 2, das matrizes de PVCA/PVCB 9:1 e 1:9 mostram nestes casos, que as intensidades relativas de fluorescência não variam com a temperatura, a partir do ponto de inflexão (-60°C).

Independentemente da massa molar e da composição da blenda,

a faixa de relaxação é a mesma (Tabela 13). Esta independência da temperatura da relaxação β , já havia sido observada nos trabalhos de relaxação viscoelástica e dielétrica (34) do PVC.

A microscopia óptica de fluorescência mostrou que o antraceno se localiza preferencialmente nas superfícies de domínios e portanto em interfaces do sólido amorfo (item 3.3). Deve-se lembrar, também que de acordo com os resultados obtidos por difração de raios-X e análise térmica diferencial, estas amostras são amorfas e deste modo as interfaces não se originam da presença de regiões cristalinas, mas provavelmente, das formações originárias de géis secundários, durante o processo de evaporação do solvente.

As intensidades relativas (I_1/I_2) das bandas de fluorescência do antraceno a ~ 120 K, nestas amostras são mostradas na Tabela 14.

Tabela 14. Valores de I_1/I_2 do antraceno à temperatura de ~ 120 K nas amostras de PVC.

AMOSTRAS	I_1 / I_2
PVCA	0,49
PVCB	0,51
PVCA/PVCB 9:1	0,53
PVCA/PVCB 1:1	0,52
PVCA/PVCB 1:9	0,51

Em relação às amostras de PE, as intensidades relativas (I_1/I_2) a ~ 120 K são maiores e observadas em torno de $\sim 0,50$. Isto indica uma distância de separação maior entre as moléculas de antraceno o que impede o processo de auto-absorção e aumenta a intensidade relativa da banda I_1 (que inclui a banda 0-0). É interessante notar que este valor é mais próximo dos valores obtidos para os processos de resfriamento rápido das amostras de polietileno solidificadas à partir do fundido, do que das amostras solidificadas mais lentamente. Sugere-se, portanto, que a obtenção dos filmes de PVC a partir da evaporação de solventes leva a uma distribuição das moléculas de antraceno com distâncias de separação próximas às das amostras de PE solidificadas rapidamente a partir do fundido.

Observa-se que após a faixa de temperaturas da relaxação β , ocorre um aumento significativo nas relações I_1/I_2 com o aumento da temperatura para algumas amostras, o que sugere que ao ocorrer a relaxação β do PVC, as moléculas de antraceno podem se difundir, afastando-se uma das outras e com isto diminuindo a eficiência dos processos de transferência de energia. Esta difusão, aparentemente, se dá em uma extensão maior no caso das amostras de PVC, em relação à das de PE, já que o aumento da relação I_1/I_2 é mais significativo.

3.5.4. Relaxações em Amostras de PVC/PE

A) PVCA/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9

Os gráficos de I_1/I_2 em função da temperatura, das blendas de PVCA/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9, estão mostrados nas Figuras 69, 70 e 71, respectivamente.

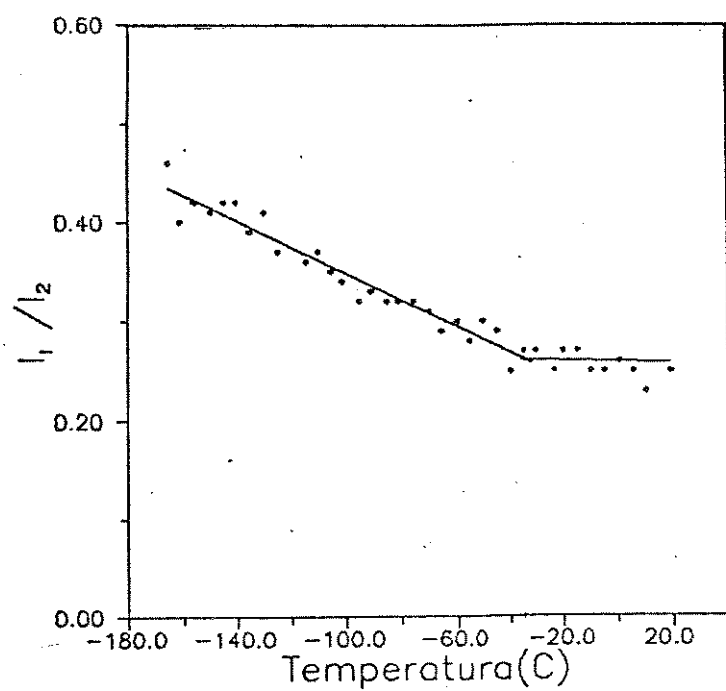


Figura 69. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCA/PEBD 9:1, na faixa de -160° a 20°C .

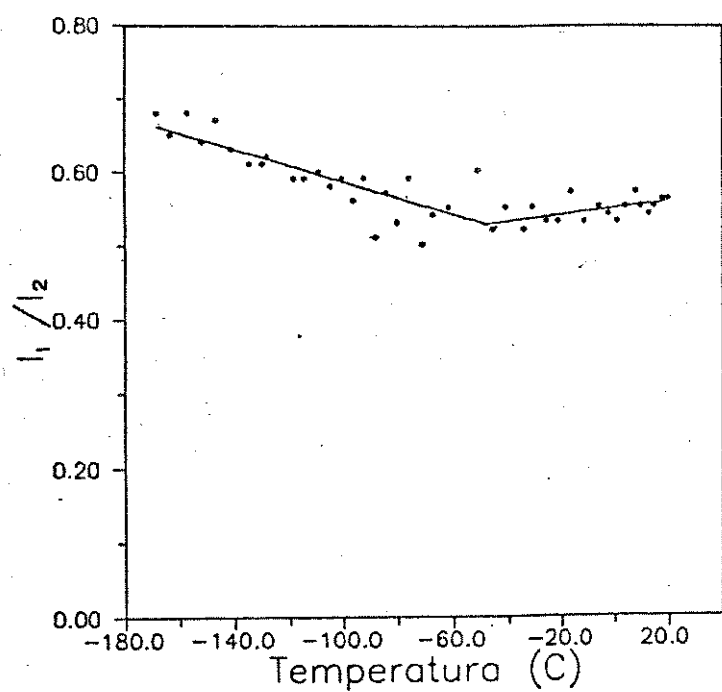


Figura 70. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCA/PEBD 1:1, na faixa de -160° a 20°C .

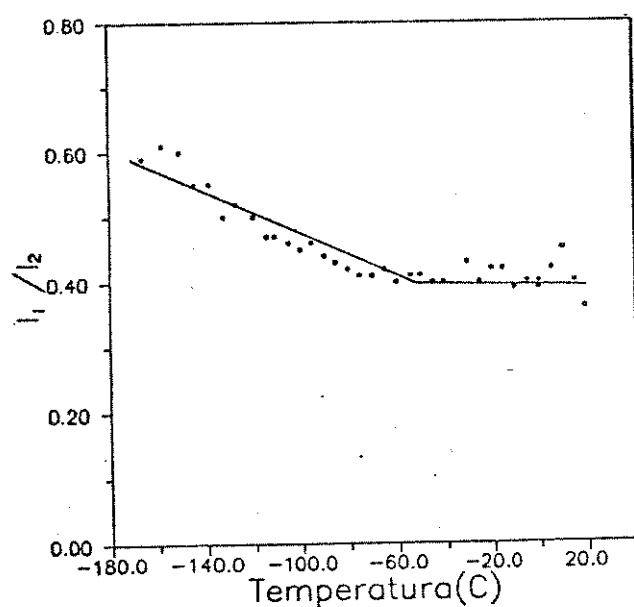


Figura 71. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCA/PEBD 1:9, na faixa de $-160^{\circ}\text{a } 20^{\circ}\text{C}$.

B) PVCB/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9

Os gráficos de I_1/I_2 em função da temperatura para as blendas de PVCB/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9 estão mostrados nas Figuras 72, 73 e 74, respectivamente.

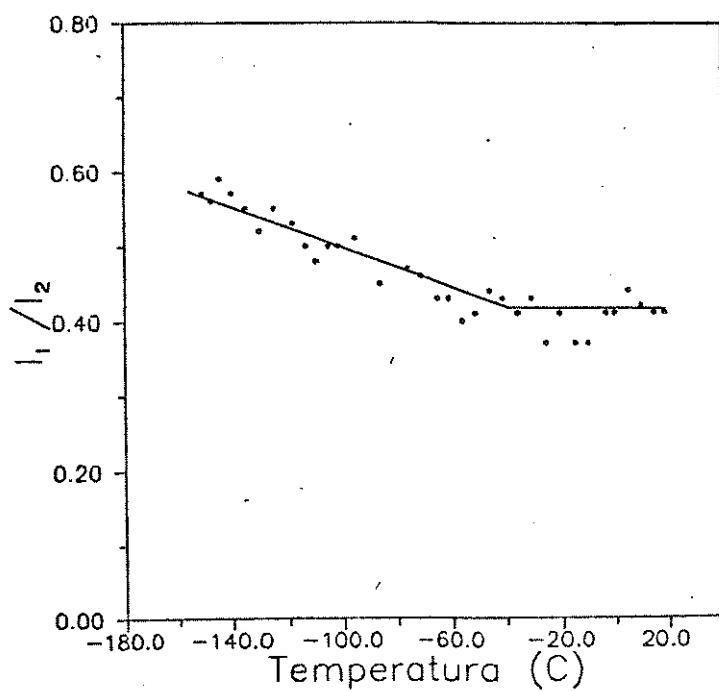


Figura 72. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCB/PEBD 9:1, na faixa de -160° a 20°C .

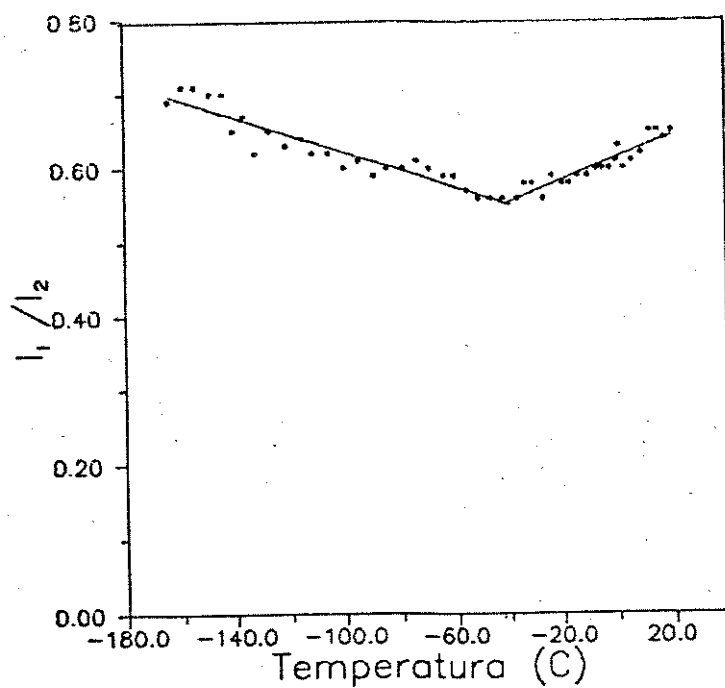


Figura 73. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCB/PEBD 1:1, na faixa de -160° a 20°C .

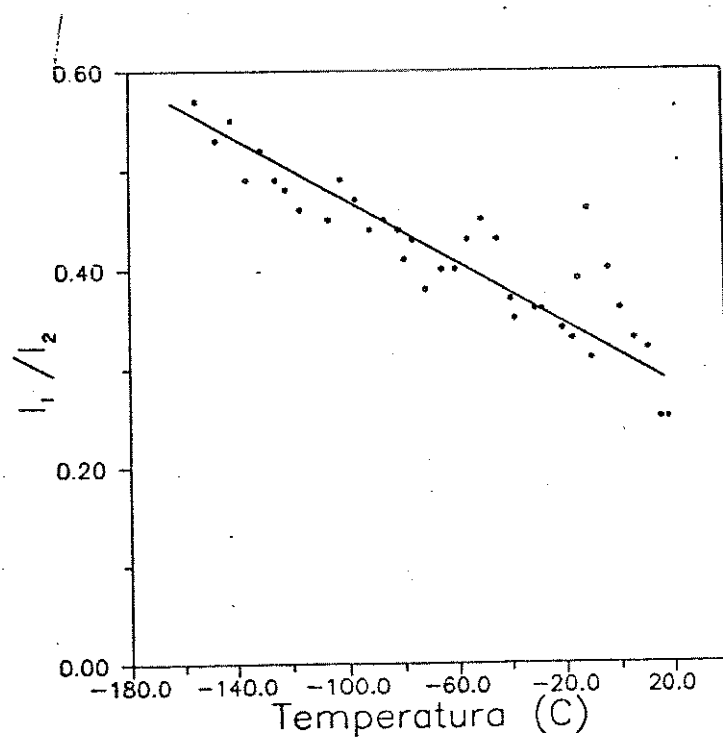


Figura 74. Gráfico de I_1/I_2 vs $T(^{\circ}\text{C})$ do antraceno em PVCB/PEBD 1:9, na faixa de -160° a 20°C .

Estes gráficos apresentam faixas de temperaturas de relaxação, como mostrado na Tabela 15.

Tabela 15. Faixas de temperaturas de relaxação das amostras de PVC/PEBD.

AMOSTRAS	T (°C)
PVCA/PEBD 9:1	-36
PVCA/PEBD 1:1	-46
PVCA/PEBD 1:9	-53
PVCB/PEBD 9:1	-40
PVCB/PEBD 1:1	-43
PVCB/PEBD 1:9*	—

* Não pode ser determinada

Com base nos dados de microscopia e de espectroscopia que indicam que o antraceno está, preferencialmente, nos domínios de PE, considerou-se como ponto de inflexão a temperatura de -40°C, no caso destas blendas, para a análise da regressão linear por partes (89). Portanto, a curva 1 abrange a faixa de temperaturas de -180°C a -40°C e a curva 2 de -50°C a 20°C.

Os valores encontrados para a estatística F, nestas regressões, bem como as estimativas para os parâmetros das regressões são apresentados na Tabela 3, do apêndice 5. Desta Tabela verifica-se que os valores de F, das curvas 2 das amostras de PVCA/PEBD 9:1, 1:1 e 1:9 e

PVCB/PEBD 9:1 e 1:9 são não significativos, a reta não varia, a partir do ponto de inflexão, isto é, a intensidade de fluorescência do antraceno não varia com a temperatura a partir de -40°C .

Observa-se ainda que a regressão linear por partes aplicada à amostra de PVCB/PEBD 1:9, não resultou em um bom ajuste dos pontos, sendo traçada, portanto, uma curva apenas baseada nos dados da regressão linear geral (91), que também não forneceu um bom ajuste dos pontos, neste caso.

Da Tabela 15, verifica-se que as temperaturas de relaxação apresentam valores próximos aos das relaxações do PE, com exceção da amostra de PVCA/PEBD 1:9. Observa-se também, que o perfil dos espectros de fluorescência do antraceno nestas blendas é muito semelhante ao dos espectros de PE isolados. Isto dá indicações de que o antraceno preferencialmente se localiza em sítios contendo polietileno, e essencialmente, nas suas interfaces (região amorfa/cristalina).

Independentemente da massa molar PVCA ou PVCB nas blendas, ou de sua composição a faixa de relaxação β é a mesma, o que faz pensar novamente em uma fração de conteúdo interfacial semelhante em todos os casos. Através da microscopia óptica de fluorescência destas blendas percebe-se que com o aumento do conteúdo de PE, aumenta a densidade numérica de microdomínios fluorescentes e diminuem seus tamanhos, mas o tipo de interface sondado pelas moléculas de antraceno deve ser o mesmo em todos os casos, o que é mostrado pela semelhança dos resultados obtidos. A região interfacial é mantida por um determinado conteúdo e tamanho de segmentos que, nestes casos, é sempre o mesmo.

Portanto mediu-se a relaxação β do PE, nas regiões interfaciais. Uma das blendas (PVCB/PEBD 1:9) apresentou um comportamento diferente, quanto à inclinação da curva de I_1/I_2 vs T ($^{\circ}\text{C}$), isto é, esta alteração foi muito brusca, revelando uma maior eficiência dos processos de desativação não-radiativa e da migração de energia. Não foi possível obter a inflexão da curva, devida à dispersão maior dos pontos. Verifica-se, também, de modo geral, que nestas curvas (PVC/PE) a dispersão dos pontos é maior, mas o perfil das mesmas se mantém. Neste caso, verificou-se através da micrografia óptica que os microdomínios são menores e estão, relativamente mais juntos que nas outras amostras, o que possibilita uma maior interação dos sítios onde se localizam as moléculas da sonda. Mesmo depois da temperatura de relaxação, estas não se separam suficientemente, portanto os mecanismos usuais de desativação de fluorescência são bastante eficientes, tais como a transferência não-radiativa a longa e a curta distância e a transferência de energia antraceno*/antraceno.

Uma análise dos dados I_1/I_2 à temperatura de ~ 120 K, conforme apresentada na Tabela 16, mostra que o valor obtido para a blenda de PVCA/PEBD 9:1 é próximo daquele obtido para a amostra de PE resfriada rapidamente, revelando novamente que as dimensões dos domínios em que as moléculas se localizam fazem com que as distâncias de separações intermoleculares sejam semelhantes.

Tabela 16. Valores de I_1/I_2 do antraceno à temperatura de ~ 120 K nas blendas de PVC/PEBD, em diferentes composições.

AMOSTRAS	COMPOSIÇÃO	I_1/I_2
PVCA/PEBD	9:1	0,46
	1:1	0,68
	1:9	0,59
PVCB/PEBD	9:1	0,57
	1:1	0,69
	1:9	0,57

Observa-se, também, que na amostra equivalente de PVCB/PEBD essa relação é bem maior, indicando uma menor eficiência no processo de transferência de energia intermolecular. Assumindo-se que o antraceno ocupa regiões interfaciais mais próximas a macromoléculas de PE, estes resultados parecem sugerir que o PVCB interfere mais nessas regiões do que o PVCA.

Ao se aumentar a proporção de PEBD nas blendas, observa-se um aumento na relação I_1/I_2 à $T \sim 120$ K, o que indica uma diminuição na eficiência dos processos de transferência de energia intermolecular. Esses valores são maiores do que os das amostras de homopolímeros isolados, sugerindo que as moléculas de antraceno dispõem de um conteúdo interfacial

maior para se dispersarem.

Novamente nesses casos, ao ocorrer o processo de relaxação da matriz as intensidades relativas I_1/I_2 se estabilizam ou até aumentam, indicando que ocorre uma difusão das moléculas de antraceno até valores de distância em que os processos de transferência intermoleculares se tornam pouco eficientes. As dimensões dos segmentos devem, novamente, ser da ordem de ~ 7 grupos CH_2 .

Portanto, apesar do modelo de morfologia (franja micelar) proposto para estas blendas (PVC/PE), ser diferente do modelo de lamelas das blendas de PE, o antraceno se localiza em sítios preferenciais de PE, de tamanhos semelhantes.

IV. CONCLUSÕES

As temperaturas de relaxação dos polímeros e das blendas, contendo a sonda antraceno, foram determinadas através de medidas de intensidade de fluorescência com a temperatura. Aliado a este estudo, caracterizou-se as diferentes matrizes poliméricas através da difração de raios-X, calorimetria diferencial de varredura e microscopia óptica de fluorescência, que forneceram um modelo da morfologia de cada amostra. Este conjunto de técnicas aliado à espectroscopia de fluorescência permitiram que se propusesse mecanismos moleculares para as relaxações dos polímeros.

Para as amostras formadas por PE (isolados e suas blendas) obteve-se que: a relaxação detectada é a relaxação β , atribuída a movimentos de segmentos da cadeia, contendo de 5 a 7 unidades metilênicas, em regiões interfaciais (amorfa/cristalina); a temperatura de relaxação β não depende da massa molar, nem da história térmica da matriz e seu valor está na faixa entre -36°C e -44°C . Portanto independentemente do grau de cristalinidade, tanto nos polímeros isolados como na blenda, o antraceno sonda os mesmos tipos de região e de segmentos envolvidos.

Para as amostras de PVC (isolados e suas blendas) obteve-se que: a relaxação detectada é a relaxação β , atribuída a movimentos moleculares de pequenos segmentos da cadeia principal em regiões interfaciais (não originadas de regiões cristalinas e sim de formações de géis secundárias de PVC); independentemente da massa molar e da composição da blenda, a faixa de temperatura de relaxação é a mesma (na faixa de -55 a -65°C).

Para as blendas de PVC/PE obteve-se que: a relaxação

detectada é a relaxação β do polietileno, atribuída a movimentos de segmentos curtos, nas regiões interfaciais (amorfa/cristalina). Sendo, que neste caso, a região amorfa é formada pela mistura de segmentos de PVC e de PE, portanto diferente da região amorfa das blendas de polímeros homólogos; a faixa de temperaturas de relaxação é da ordem de -36 a -46°C e não depende nem da massa molar do PVC, nem da cristalinidade do PE. Concluiu-se, então, que os movimentos moleculares investigados, nestas matrizes, se relacionam a segmentos de mesma dimensão da cadeia, em regiões interfaciais e que as temperaturas de relaxação são independentes da massa molar e da composição da blenda.

REFERÊNCIAS

- 1- J.E. GUILLET, "Mass Diffusion in Solid Polymers" in: M.A. Winnick (ed.) "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 467-471 (1985).
- 2- R.F. BOYER, "Glassy Transitions in Semicrystalline Polymers", J. Polym. Sci: Polym. Symp., 50, 189-242 (1975).
- 3- L.H. SPERLING, "Introduction to Physical Polymer Science", A Wiley-Interscience Publication - John Wiley & Sons, New York, 100 - 267 (1985).
- 4- H. ITAGAKI, K. HORIE and I. MITA, "Luminescent Probe Studies of the Microstructure and Mobility of Solid Polymers", Prog. Polym. Sci. 15, 361-424, (1990).
- 5- D.L. WILFONG "Crystallization Mechanisms for LLDPE and Its Fractions", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys Ed., 28, 861-870 (1990).
- 6- Y.P. KHANNA, E.A. JURI, T.J. TAYLOR, V.V. VICKROY and R.F. ABBOTT, "Dynamic Mechanical Relaxations in Polyethylene", Macromolecules, 18, 1302-1309 (1985).
- 7- R.H. BOYD, "Strengths of the mechanical α -, β - and γ - Relaxation Process in Linear Polyethylene", Macromolecules, 17, 903-911 (1984).

- 8- R. POPLI, M. GLOTIN and L. MANDELKERN, "Dynamic Mechanical Studies of α and β Relaxations of Polyethylenes", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 22, 407-448 (1984).
- 9- Y. YAMADA, M. KAKUZAKI and T. HIDESHIMA, "Stress Relaxation Study of Fine Structure of α - Loss Band of Branched Polyethylene", Jap. J. Appl. Phys., 21, 643-650 (1982).
- 10- T. KAKUDATE, M. KAKIZAKI and T. HIDESHIMA, "Comparative Study of Dielectric, Mechanical, and Nuclear Magnetic Relaxations of Linear Polyethylene. I. Broad - Line NMR Investigation of the Fine Structure of the α and γ Loss Bands Observed by Dielectric and Mechanical Measurements", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 23, 878-808 (1985).
- 11- M. KAKIZAKI, T. KAKUDATE and T. HIDESHIMA, "Comparative Study of Dielectric, Mechanical and Nuclear Magnetic Relaxations in Linear Polyethylene. II. Relaxation Spectroscopy of the α , β and γ Loss Bands with Special Emphasis on Fine Structure", J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. Ed., 23, 809-823 (1985).
- 12- N. ALBEROLA, J.Y. CAVAILLE and J. PEREZ, "Mechanical Spectrometry of Alpha Relaxations of High-Density Polyethylene", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 28, 569-586 (1990).

- 13- G.M. BARTENEV, R.M. ALIGULIYEV and D.M. KHITEYEVA, "Relaxation Transitions in Polyethylene", Polym. Sci. USSR, 23, 2183-2193 (1981).
- 14- E. SABADINI, Tese de Mestrado "Estudo das Relaxações em Polímeros utilizando Sondas Luminescentes", Unicamp, Campinas (1988).
- 15- J. MAXFIELD and L. MANDELKERN, "Crystallinity, Supermolecular Structure and Thermodynamic Properties of Linear Polyethylene Fractions", Macromolecules 10, 1141-1153 (1977).
- 16- G.T. DAVIS and R.K. EBY, "Glass Transition of Polyethylene: Volume Relaxation", J. Appl. Phys., 44, 4274-4281 (1973).
- 17- M. GLOTIN, R. DOMSZY and L. MANDELKERN, "A Raman Spectroscopy Study of Solution Crystallized Polyethylenes", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 21 285-294 (1983).
- 18- J.J. DECHTER, D.E. AXELSON, A. DEKMEZIAN and M. GLOTIN, "An Analysis of the β Transition of Linear and Branched Polyethylene by Carbon - 13 NMR", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 22 , 443-445 (1984).
- 19- J.M. CARELLA and N.J. CAPIATI, " Effect of β Relaxation on the Ultradrawn Polyethylene Thermal Expansion", J. Polym. Sci: Part C: Polym. Lett. Ed., 22, 443-445 (1984).

- 20- M.D. FAILLA, R. DE MICHELI and J.M. CARELLA, "Relaxation Processes and Structure of Ultradrawn Polyethylene", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 26, 2433-2445 (1988).
- 21- P.J. HENDRA and C. PASSINGHAM, "The Effect of Cold Treatment on the β -Relaxation of the Low Density Polyethylene", Eur. Polym. J., 27, 127-134 (1991).
- 22- B. CRIST and A. PETERLIN, "Spin Lattice Relaxation in Linear Polyethylene", J. Polym. Sci: Part A-2, 7, 1165-1186 (1969).
- 23- S. FUKUI and T. HIDESHIMA, "Stress Relaxation Study of γ -Loss Band in Linear Polyethylene", Jap. J. Appl. Phys. 16, 159-156 (1977).
- 24- S. FUKUI and T. HIDESHIMA, "Effect of Nitric Acid Treatment on γ -Loss Band in Linear Polyethylene", Jap. J. Appl. Phys. 16, 297-503 (1977).
- 25- Y. ANADA, M. KAKIZAKI and HIDESHIMA, "Nuclear Magnetic and Mechanical Relaxations in the γ -Loss Band of Linear Polyethylene treated with Fuming Nitric Acid". Jap. J. Appl. Phys. 23, 247-252 (1984).
- 26- Y. ANADA, M. KAKIZAKI and HIDESHIMA, "Nuclear Magnetic and Mechanical Relaxations in the γ -Loss Band of Linear Polyethylene irradiated with γ -Rays", Jap. J. Appl. Phys. 23, 497-500 (1984).

- 27- B. TERSELIUS and B. RANBY, "Phase Structure of Poly(vinyl chloride) (PVC) and PVC/Polymer Blends", *Pure Appl. Chem.*, 53, 421-448 (1981).
- 28- K. PATHMANATHAN, L.A. DISSADO and R.M. HILL, "The Dielectric Properties of a Commercial Poly(vinyl chloride)", *J. Mater. Sci.*, 20, 3716-3728 (1985).
- 29- N. KINJO and T. NAKAGAWA, "Antiplasticization in the Slightly Plasticized Poly(vinyl chloride)", *Polym. J.*, 4, 143-153 (1973).
- 30- J.M. BARANDIARÁN, J.J. DEL VAL, J. COLMENERO, C. LACABANNE, D. CHATAIN, J. MILLÁN and G. MARTÍNEZ, "Thermally Stimulated Currents in Poly(vinyl chloride): Tacticity and Molecular Weight Influence", *J. Macromol. Sci-Phys.*, B 22, 645-663 (1984).
- 31- J.J. DEL VAL, A. ALEGRIA and J. COLMENERO, "Study of the α and β Relaxations on a commercial Poly(vinyl chloride) by Termally Stimulated creep and Depolarization Current Techniques", *J. Appl. Phys.*, 59, 3829-3834 (1986).
- 32- S. HAVRILIAK, JR and D.R. WILLIAMS, "Effect of a Methylmetacrylate-ethylacrylate Copolymer on the Dynamics of the Viscoelastic Beta Process in Poly(vinyl chloride)", *Polymer*, 31, 115-120 (1990).
- 33- S. HAVRILIAK, JR and T.J. SHORTRIDGE, "Properties of Poly(vinyl chloride)", *J. Appl. Polym. Sci.* 37 2827-2836 (1989).

- 34- S. HAVRILIAK, JR and T.J. SHORTRIDGE, "Effect of Methylmethacrylate - Butadiene - Styrene Modifier Level on the Viscoelastic Beta Process in Poly(vinyl chloride)", *Polym. Eng. Sci.*, 29, 817-823 (1989).
- 35- S. HAVRILIAK, JR and T.J. SHORTRIDGE, "A molecular Model for Tensile Shear Banding and the Brittle - Ductile Transition in Poly(vinyl chloride)", *J. Vinyl Technology*, 10, 127-147 (1988).
- 36- S. HAVRILIAK, JR and T.J. SHORTRIDGE, "Complex Plane Parameters for the Viscoelastic Beta Process in Poly(vinyl chloride)". *Polymer* 29, 70-77 (1988)
- 37- M.L. MANSFIELD, "One Dimensional Models of Polymer Dynamics. I. Dashpot-Spring Models Applied to a Single Rotor", *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed.*, 21, 773-786 (1983).
- 38- A. YE. CHALYKH, I.N. SAPOZHNIKOVA and N.P. BYESSONOVA., "Phase and Relaxation States of PVC", *Polym. Sci. USSR*, 31, 833-841 (1989).
- 39- S. TAZUKE and M. WINNIK, "Fluorescence and Phosphorescence Spectroscopy in Polymer Systems: A General Introduction", in: M.A. Winnick (ed.) *Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science*. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 15-42 (1985).

- 40- K. HORIE and I. MITA, "Photochemistry in Polymer Solids. Decay of Benzophenone Phosphorescence in Poly(methylmethacrylate)", Chem. Phys. Lett, 91, 61-65 (1982).
- 41- T.D.Z. ATVARS and E. SABADINI, "Photoluminescence Studies to Determine Relaxation Temperatures in Polyethylene-Glycol-600", Memorias I Simpósio Latinoamericano de Polímeros (Venezuela), 1021-1033 (1988).
- 42- A.C. SOMERSALL and J.E. GUILLET, "Photoluminescence of Synthetic Polymers", J. Macrom. Sci-Revs. Macromol. Chem., C 13, 135-187 (1985).
- 43- R.D. LOUTFY, " Fluorescence Probes for Polymer Free-Volume" in: M.A. Winnick (ed.), Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science D. Reidel Publishing Company Dordrecht, 429-445 (1985).
- 44- L.J. MILLER and A.M. NORTH, "Phosphorescence Depolarization in Polymer Systems", J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 71 1233-1237 (1975).
- 45- D.P. JING, L. BOKOBZA, L. MONNERIE, P. COLLART and F.C. DE SCHRYVER, "Investigation of Local Molecular Motions in Bulk Polymers Through the Emission Properties of an Intramolecular Excimer Forming Probe", Polymer, 31, 110-114 (1990).

- 46- L. BOKOBZA and L. MONNERIE, "Excimer Fluorescence as a Probe of Mobility in Polymer Melts" in: M.A. Winnick (ed.), "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science. Reidel Publishing Company Dordrecht, 449-466 (1985).
- 47- F. MIKES and H. MORAWETZ, "Characterization of Polymer Compatibility by Nonradiative Energy Transfer: Applications to Binary Mixtures of Homopolymers and to Homopolymer-Block Copolymer Blends", *Macromolecules*, 17, 60-63 (1984).
- 48- C.A. BORTOLATO, Tese de Mestrado "Estudo Espectroscópico de Corantes Xantênicos (Uranina, Eritrosina e Rosa de Bengala) em Matrizes Poliméricas (PVA, PVAc e PEG 600), Unicamp, Campinas (1991).
- 49- T.D.Z. ATVARS, C.A. BORTOLATO, D. DIBBERN-BRUNELLI and E. SABADINI, "Study of Relaxation Process in Solid Polyethylene Glycol 600 by Photoluminescence Technique". *J. Appl. Polym. Sci: Appl. Polym. Symp.* 49, 167-177 (1991).
- 50- Handbook of Chemistry and Physics, R.C. Weast, M.J. Astle and W.H. Beyer (ed.), 67th ed., CRC Press Inc, C676-678 (1987).
- 51- W.V. TITOW, "PVC Technology", Elsevier, London, 15 (1984).
- 52- H.G. ELIAS, "Macromolecules. 1 Structure and Properties", Plenum Press, N. York, 205-382 (1977).

- 53- Mc CRONE and DELLY "The Particle Atlas", Vol. 1, An Arbor Science Publishers, 18 (1967).
- 54- N.S. MURTHY and H. MINOR, "General Procedure for Evaluating Amorphous Scattering and Crystallinity from X-Ray Diffraction Scans of Semicrystalline Polymers", Polymer, 31, 996-1002 (1990).
- 55- "Programa Para Deconvolução de Espectros", adaptado pelo Prof. Pedro Muniz Vasques (IQ-Unicamp, 1987), a partir da referência PITHA, J. e JONES, R.N., "Computer Programs for Infrared Spectrophotometry", NRCC BULL (OTAWA) nº 12 (1968).
- 56- E. ROBELIN-SOUFFACHÉ and J. RAULT, "Origin of the Long Period and Crystallinity in Quenched Semicrystalline Polymers". 1 Macromolecules, 22 3581-3594 (1989).
- 57- J. RAULT and E. ROBELIN-SOUFFACHÉ, "Long Periods in Slow-cooled Linear and Branched Polyethylene: Part II", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 27, 1349-1373 (1989).
- 58- J.V. SEGGERN, S. KOTZ and H.J. CANTOW, "Probing the Interface in Blends of High and Low Molecular Weight Polystyrene", Macromolecules, 22, 3328-3332 (1989).

- 59- S.J. GUERRERO, H. VELOSO and E. RANDON, "On the Analysis of Wide-Angle X-Ray Diffraction Curves of Poly(vinyl chloride) Samples", POLYMER, 31, 1615-1622 (1990).
- 60- D.R. UHLMANN, "Electron Microscopy and SAXS Studies of Amorphous Polymers" in: "Organization of Macromolecules in the Condensed Phase", Far. Disc. Royal Soc. Chem., 68, 87-96 (1979).
- 61- P.H. GEIL and D.J. BLUNDELL, "General Discussion" in: "Organization of Macromolecules in the Condensed Phase", Far. Disc. Royal Soc. Chem., 68, 105-143 (1979).
- 62- V.J. MC BRIERTY, "Heterogeneity in Polymers as Studied by Nuclear Magnetic Resonance" in: "Organization of Macromolecules in the Condensed Phase", Far. Disc. Royal Soc. Chem., 68, 79-86 (1979).
- 63- Y. YOON and P.J. FLORY, "Molecular Morphology in Semicrystalline Polymers" in: "Organization of Macromolecules in the Condensed Phase", Far. Disc. Royal Soc. Chem., 68, 288-296 (1979).
- 64- A. TAGER, "Physical Chemistry of Polymers", Mir Publishers, Moscow, 158-197 (1972).
- 65- J. RUNT and I.R. HARRISON, "Thermal Analysis of Polymers" in: "Methods of Experimental Physics", Academic Press, Vol 16 B, 287-337 (1980).

- 66- A.P. GRAY, "Polymer Crystallinity Determinations by DSC", *Termochimica Acta*, 563-579 (1970).
- 67- M. DIMITROV and E. FÖLDES, "Microstructure and Relaxation Properties of PVC - Based Two - Component Polymer Systems", *Angew. Makromol. Chem.* 106, 91-106 (1970).
- 68- F.W. BILLMEYER, JR., "Textbook of Polymer Science", Wiley-Interscience, 177 (1984).
- 69- K. NIJENHUIS and H.H. WINTER, "Mechanical Properties at the Gel Point of a Crystallizing Poly(vinyl chloride) Solution", *Macromolecules* 22, 411-414 (1989).
- 70- A.I. GARCIA, M.E. MUÑOZ, J.J. PEÑA and A. SANTAMARIA, "Peculiar Dynamic Viscoelastic Behavior of Thermoreversible PVC Gels", *Macromolecules*, 23, 5251-5256 (1990).
- 71- P.H. MUTIN and J.M. GUENET, "Physical Gels from PVC: Ageing and Solvent Effects on Thermal Behavior, Swelling, and Compression Modulus", *Macromolecules*, 22, 843-848, (1989).
- 72- G. MARTÍNEZ, C. MIJANGOS and J. MILLÁN, "Correlation Between Tacticity and Thermal Stability in Comparison With Other Defect Structures in PVC", *Eur. Polym. J.*, 21, 387-391 (1985).

- 73- S.J. GUERRERO, A. KELLER, P.L. SONY and P.H. GEIL, "Study of Crystal Texture in PVC Gels by X-Ray Diffraction and Infrared Dichroism", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 18, 1533-1559 (1980).
- 74- R.S. JACKSON, D.I. BOWER, W.F. MADDAMS, "Ageing in Wet PVC Gels Studied by Gel-Sol Transition Temperature and Raman Spectroscopy", Polymer, 31, 857-860 (1990).
- 75- F. GALLEG0, M.E. MUÑOZ, J.J. PEÑA and A. SANTAMARÍA, "Dynamic Viscoelastic Measurements of PVC Gels", Eur. Polym. J. 24, 327-332 (1988).
- 76- M. GIROLAMO, A. KELLER, K. MIYASAKA and N. OVERBERGH, "Gelation-crystallization in Isotactic Polyethylene Solutions and Its Implications to Crystal Morphology, to the Origin Homogeneity of Polyolefins", J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys. Ed., 14, 39-61 (1976).
- 77- Y.T. JANG, P.J. PHILLIPS and E.W. THULSTRUP, "Some Comments on the Mechanism of Orientation of Organic Solutes in Stretched Polyethylene", Chem. Phys. Lett, 93(1), 66-73 (1982).
- 78- A. KELLER, "Crystalline Polymers: an Introduction" in: "Organization of Macromolecules in the Condensed Phase", Far. Disc. Royal Soc. Chem., 68, 145-166 (1979).

- 79- E. A. CHANDROSS, J. FERGUSON and E.G. MC RAE, "Absorption and Emission Spectra of Anthracene Dimers", J. Chem. Phys. 45, 3546-3553 (1966).
- 80- V.P. KLOCKKOV, "On the Nature of the Fine Structure of the Fluorescence Spectrum of Anthracene Vapors", Opt. Spectrosc, 24, 19-22 (1968).
- 81- B. SHARF and R. SILBEY, "Fluorescence and Nonradiative Decay of Anthracene in Crystal and Solution", J. Chem. Phys., 53, 2805-2817 (1970).
- 82- S.D. MIRUMYANTS and YU. S. DEMCHUK, "Effect of Low-Frequency Bending Vibrations on the Development of the Diffuse Component of the Fluorescence and Absorption Spectra of Anthracene", Opt. Spectrosc., 40, 23-27 (1976).
- 83- T.N. BOLOTNIKOVA, L.A. KLIMOVA, G.N. NERSESOVA and L.F. UTKINA, "A Study of the Quasiline Fluorescence and Absorption Spectra of Anthracene at 773 and 430 K", Opt. Spectrosc. 21, 237-240 (1966).
- 84- T.N. BOLOTNIKOVA and F.I. GUROV, "On the Concentration Dependence of the Spectra of Frozen n-Paraffin Solutions", Opt. Spectrosc, 28, 94-95 (1970).
- 85- J.J. DEKKERS, G. PH. HOORNWEG, C. MACLEAN and N.H. VELTHORST, "Emission Spectra of Naphthalene, Anthracene and Naphtacene oriented in Stretched Polyethylene and in Shpolskii Matrices", Chem. Phys., 5, 393-407 (1974).

- 86- D.M. GREBENSHCHIKOV, N.A. KOVRIZHNYKH and R.I. PERSONOV, "Width and Relative Intensity of Luminescence of the Lines and Difuse Bands of Aromatic Compounds in n-Paraffins at 77 K", Opt. Spectrosc, 30, 32-35 (1971).
- 87- J.B. BIRKS, "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley-Interscience, London, 540-587 (1970).
- 88- H. MORAWETZ, "Fluorescence Phenomena Useful for the Study of Polymers" in: M.A. Winnick (ed.) "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science", D. Reidel Publishing Company Boston/Tokyo, 1-13 (1985).
- 89- W.L. VOLPE, Tese de Mestrado "Diagnósticos em Regressão: Uma Revisão e Desenvolvimento de um Sistema Computacional", Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP, Piracicaba (1990).
- 90- C.R. LEITE, Tese de Mestrado "Ajuste de Dados por Modelos Segmentados", Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos (1982).
- 91- J. NETER and W. WASSERMAN, "Applied Linear Statistical Models", Richard D. Irwin Inc, Illinois, vol 1, 313-317 (1974).
- 92- E.S. BERQUÓ, J.M.P. DE SOUZA, S.L.D. GOTLIEB, "Bioestatística", Editora Pedagógica e Universitária, LTDA, SP, 269-280 (1981).

- 93- H.H. SONG, D.Q. WU, B. CHU, M. SATKOWSKI, M. REE, R.S. STEIN and J.C. PHILLIPS, "Time-Resolved Small Angle X-Ray Scattering of a High Density Polyethylene/Low Density Polyethylene Blend", *Macromolecules*, 23, 2380-2384 (1990).
- 94- M. MATTHEW, "The Crystallization and Morphology of Polyethylene and its Blends", *Disc. Abst. Int.*, 51, 1297-B (1990).
- 95- M.P. FARR and I.R. HARRISON, "Polyethylene-Polyethylene Blends: A Thermal Study", *Polym. Preprints* 31(1), 257-258 (1990).

Apêndice 1

Determinação de Massa Molar e Curva de Distribuição de Massa Molar de Polietileno através de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Solvente utilizado: 1, 2, 4 - Triclorobenzeno

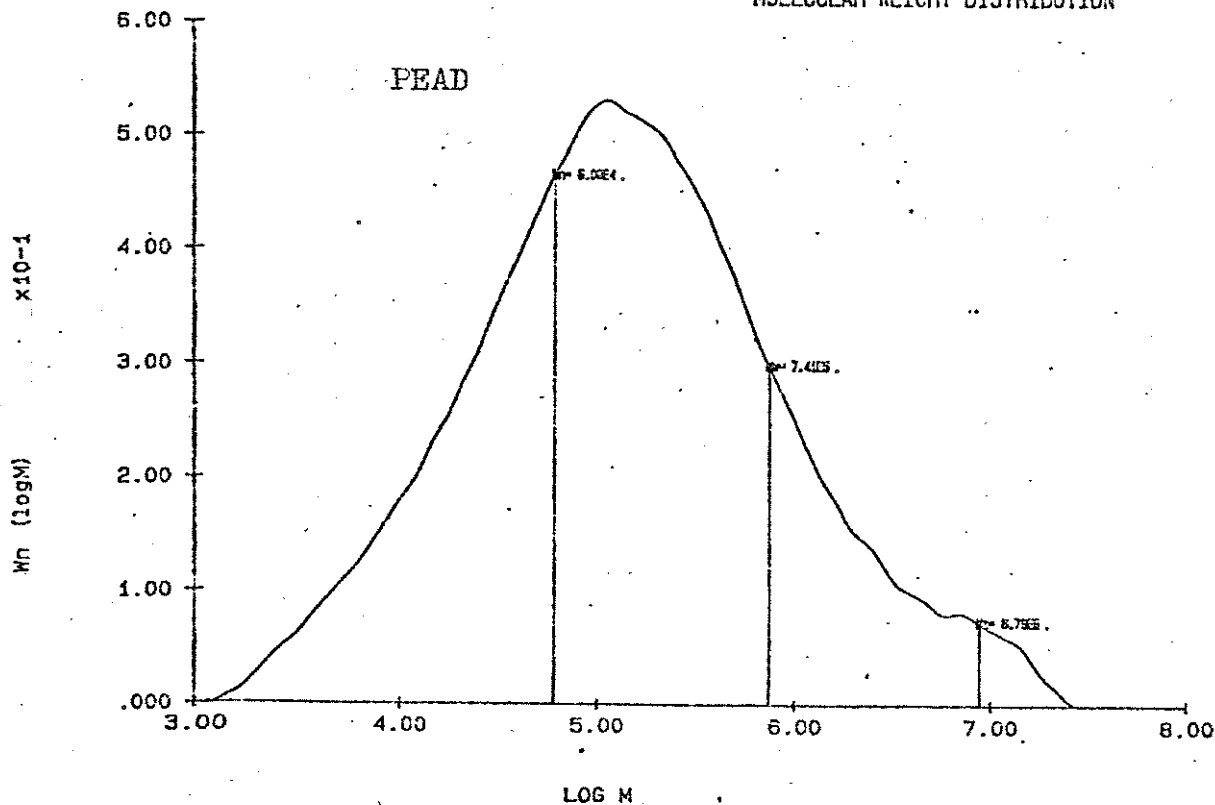
Temperatura T= 135°C

peadp
UCAL 3.11

teste de distribuicao

ENDED: 02/25/92 16:1

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION



UCAL 3.11

UNICAL SUMMARY REPORT

PEAD

peadp ENDED: 02/25/92 16:29 teste de distribuicao

PARAMETERS

CONCENTRATION (mg/ml) .796
 INJECTION VOLUME (ml) .200
 DPT SENSITIVITY (mv/Pa) 1.000
 INLET PRESSURE (KPa) 27.170
 FLOW RATE (ml/min) 1.000
 VISCOMETER OFFSET (ml) -.016
 ACQ. START TIME (min) 15.000
 ACQ. STOP TIME (min) 33.333
 DATA INTERVAL (sec) 2.200
 SIGMA (ml) .254
 TAU (C) .923
 TAU (V) .716
 THRESHOLD .020

MOLECULAR WEIGHT VALUES

Mn (avg) = 6.076E 4
 Mw (avg) = 7.410E 5
 Mz (avg) = 8.788E 6
 Mp = 8.197E 4
 Mv (avg) = 2.519E 5

POLYDISPERSITY RATIOS

Mw/Mn = 12.196
 Mz/Mn = *****

SKEWNESS OF DISTRIBUTION

SKREW(n) = 46.167
 SKREW(w) = 8.433

METHOD: UCAL-BROAD
 CAL FILE: calibrao

MARK-HOUWINK CONSTANTS
 ALPHA .429
 LOG K -1.939

INTEGRATED DETECTOR SIGNALS

COND (mv-ml) = 211.93
 VISC (mv-ml) = 208.05
 IV (dl/g) 1.929
 VISCOTEK MODEL# 100

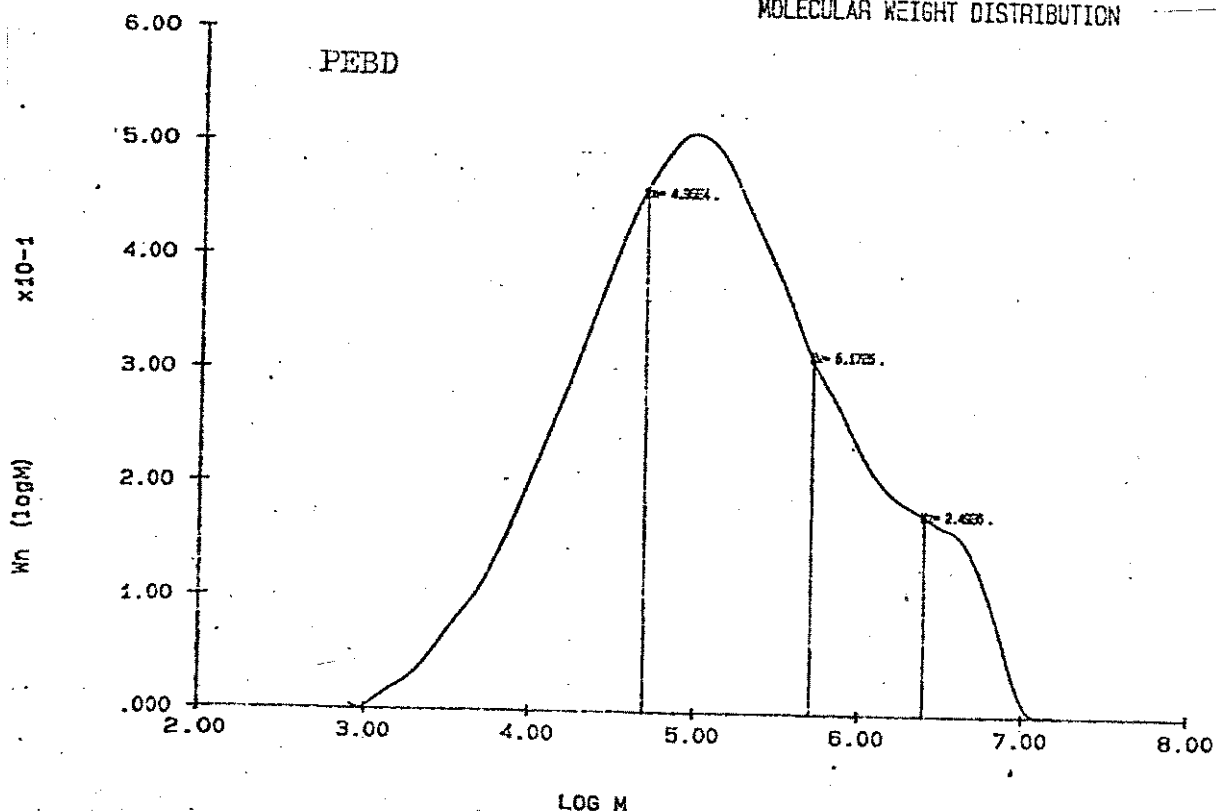
BASLINE X Y
 L. VISC 1 12090.0
 R. VISC 276 12070.0
 L. COND 17 -1982.0
 R. COND 305 -1835.0

pebdpi
UCAL 3.11

teste de distribuicao 1.2

ENDED: 02/25/92 17:11

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION



UCAL 3.11

UNICAL SUMMARY REPORT

PEBD

pebdpi ENDED: 02/25/92 17:21: teste de distribuicao

PARAMETERS

CONCENTRATION (mg/ml) .800
INJECTION VOLUME (ml) .200
DPT SENSITIVITY (mv/Pa) 1.000
INLET PRESSURE (KPa) 27.170
FLOW RATE (ml/min) 1.000
VISCOMETER OFFSET (ml) -.016
ACQ. START TIME (min) 15.000
ACQ. STOP TIME (min) 33.333
DATA INTERVAL (sec) 2.200
SIGMA (ml) .254
TAU (C) .923
TAU (V) .716
THRESHOLD .020

MOLECULAR WEIGHT VALUES

Mn (avg) = 4.951E 4
Mw (avg) = 5.167E 5
Mz (avg) = 2.486E 6
Mp = 9.515E 4
Mv (avg) = 2.283E 5

POLYDISPERSITY RATIOS

Mw/Mn = 10.436
Mz/Mn = 50.206

SKEWNESS OF DISTRIBUTION

SKREW(n) = 17.063
SKREW(w) = 5.154

METHOD: UCAL-BROAD

CAL FILE calibra6

MARK-HOUWINK CONSTANTS

ALPHA .357

LOG K -2.016

INTEGRATED DETECTOR SIGNALS

CONC (mv-ml) = 107.76
VISC (mv-ml) = 93.43

IV (dl/g) .768

VISCOTEK MODEL# 100

BASLINE

X Y
L. VISC 36 11975.6
R. VISC 323 11999.6

L. CONC 46 -1976.2
R. CONC 325 -1898.9

Apêndice 2

Dados de entrada e de saída para a deconvolução dos difratogramas de raios-X de todas as amostras poliméricas.

Os parâmetros calculados (*output parameters*) pelo programa de deconvolução de curva são mostrados abaixo. Especificando-se os mesmos tem-se que:

- FSM = valor da função de minimização, calculada a partir da soma dos quadrados das diferenças entre a função calculada e a função experimental (difratograma).
- DIS = discrepância na diferença de intensidade, dada pela seguinte equação:

$$DIS = (FSM / n)^{1/2}$$

onde: n = número de pontos do espectro.

- FM = desvio máximo do valor de intensidade.
- WFM = comprimento de onda do desvio máximo do valor de intensidade.
- Intensidade (*Intensity*) = intensidade
- Posição (*Position*) = comprimento de onda do máximo de intensidade da banda.
- Cauchy = valor da função Cauchy - Lorentz.
- Gauss = valor da função de Gauss.
- HW = meia-largura.
- Contorno (*Shape*) = razão Cauchy/Gauss, sendo 1,0 para Cauchy pura e 0,0 para Gauss pura.
- Linha de base (*Baseline*) = dada em valores de intensidade.

type fit.dat

Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)

PEBD (r)

Fit for peb021

Input parameters :

Damping factors :

Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 246 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity		Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
87.70	.057	11.93	.0300	.3500	4.74	.0789
61.66	.210	19.80	.0368	.3312	5.00	.1000
42.07	.376	21.64	.3600	1.4800	1.09	.1957
81.10	.091	24.02	.4600	1.1600	1.34	.2840

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

FS=	.2053E+01	GL=	.1757E+02	WFM=	25.1graus	FM=15.9622 % T	NIT=	0
FS=	.1323E+00	GL=	.3086E+01	WFM=	15.2graus	FM= 5.3471 % T	NIT=	1
FS=	.1278E+00	GL=	.3000E+01	WFM=	15.2graus	FM= 5.1115 % T	NIT=	2
FS=	.5397E-01	GL=	.1751E+00	WFM=	20.9graus	FM= 3.6789 % T	NIT=	3
FS=	.4793E-01	GL=	.7709E-01	WFM=	20.9graus	FM= 3.6769 % T	NIT=	4
FS=	.4643E-01	GL=	.1009E+00	WFM=	20.9graus	FM= 3.6326 % T	NIT=	5

Terminated because of slow convergence

Output Parameters

FSH= .464163E-01 DIS= 1.3736 XT FM= 3.6326 % T WFM= 20.9graus

Intensity		Position	Area A	Area T	Hw	Shape
87.57	.058	12.25	.31	.69	5.09	.1636
69.50	.158	20.26	.98	1.99	5.68	.0318
41.27	.384	21.65	.48	.83	1.11	.1356
77.91	.108	24.04	.19	.40	1.62	.3143

Baseline = 89.61 % T .048 Abs

type fit.dat

Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)

PEBD (1)

Fit for peb031

Input parameters :

Damping factors :

Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 244 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
91.83 .037	13.44	.1000	.3000	5.27	.2500
57.54 .240	20.20	.0368	.3312	5.00	.1000
26.30 .580	21.90	1.7600	.6700	.94	.6692
66.07 .180	24.18	1.0100	-.5500	1.60	.6474

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

FS=	.1589E+01	GL=	.1172E+02	WFM=	27.4graus	FM=15.4706 % T	NIT=	0
FS=	.1069E+00	GL=	.2045E+01	WFM=	22.3graus	FM= 5.4750 % T	NIT=	1
FS=	.5516E-01	GL=	.4690E+00	WFM=	22.3graus	FM= 4.8412 % T	NIT=	2
FS=	.5442E-01	GL=	.4020E+00	WFM=	22.3graus	FM= 4.8108 % T	NIT=	3
FS=	.4834E-01	GL=	.1036E+00	WFM=	22.3graus	FM= 4.8225 % T	NIT=	4

Terminated because of slow convergence

Output Parameters

FSM= .483006E-01 DIS= 1.4070 XT FM= 4.8225 % T WFM= 22.3graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
91.24 .040	13.61	.27	.61	6.47	.1080
66.99 .174	20.18	.77	1.55	4.05	.3963
29.21 .535	21.90	.58	.93	.93	.5422
65.75 .182	24.15	.43	.89	1.62	.9302

Baseline = 87.79 % T .057 Abs

type fit dat

Band Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)

Fit for 041

UNICAMP

PEAD (r)

Input parameters :

Damping factors :

Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 194 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
91.20 .040	11.80	.0360	.3312	5.00	.1000
91.20 .040	20.00	.0368	.3312	5.00	.1000
56.23 .250	21.80	1.9759	.2195	1.00	.9000
69.18 .160	24.20	1.9759	.2195	1.00	.9000

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

FS=	.2547E+01	GL=	.9006E+01	WFM=	22.3graus	FM=35.5991 % T	NIT=	0
FS=	.1266E+01	GL=	.6763E+01	WFM=	22.3graus	FM=24.6707 % T	NIT=	1
FS=	.2336E+00	GL=	.6180E+00	WFM=	22.3graus	FM=12.9919 % T	NIT=	2
FS=	.1597E+00	GL=	.2528E+00	WFM=	22.3graus	FM=12.1295 % T	NIT=	3
FS=	.1453E+00	GL=	.2808E+00	WFM=	22.3graus	FM=11.6902 % T	NIT=	4
FS=	.1424E+00	GL=	.4941E-01	WFM=	22.3graus	FM=11.4989 % T	NIT=	5

Terminated by iteration limit

Output Parameters

FSM= .141608E+00 DIS= 2.7017 %T FM=11.4989 % T WFM= 22.3graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
92.15 .036	11.51	.28	.64	6.22	.9834
85.43 .068	20.17	.36	.79	3.61	.9347
29.15 .535	21.90	.58	.92	.90	.2280
64.25 .192	24.25	.24	.48	1.15	.4030

Baseline =102.20 % T -.009 Abs

Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)

Fit for pea053

PEAD (1)

Input parameters :

Damping factors :

Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 241 points. From 5.0 to 35.0 at .01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
89.13 .050	12.38	.0100	.2900	5.74	.0333
84.33 .074	19.90	.0800	.4900	3.35	.1404
21.78 .662	21.92	.6300	1.5100	1.02	.2944
60.26 .220	24.24	.4900	*****	1.33	.2970

Baseline = 98.74 % T .006 Abs

Minimization Report:

FS= .2428E+00 GL= .2894E+00 WFM= 21.3graus FM= 9.3227 % T NIT= 0
 FS= .2411E+00 GL= .2628E+00 WFM= 21.3graus FM= 9.7221 % T NIT= 1
 FS= .2395E+00 GL= .1970E+00 WFM= 21.3graus FM= 9.7351 % T NIT= 2

Terminated because of slow convergence

Output Parameters

FSM= .239406E+00 DIS= 3.1518 XT FM= 9.7351 % T WFM= 21.3graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
89.06 .050	12.41	.30	.67	5.67	.0237
84.31 .074	19.92	.27	.58	3.35	.1063
21.79 .662	21.92	.78	1.14	1.02	.2258
60.37 .219	24.24	.31	.61	1.34	.2032

Baseline = 98.72 % T .006 Abs

Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)

Fit for bar061

PEAD/PEBD (r)

Input parameters :

Damping factors :

Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 315 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape	
65.31	.185	11.13	.0600	.2800	5.82	.1765
66.07	.180	20.20	.0368	.3312	5.00	.1000
19.59	.708	21.86	1.7400	.8300	.96	.6770
57.68	.237	24.20	1.4000	.0100	1.43	.9929

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

FS=	.3769E+00	GL=	.2186E+01	WFM=	22.8graus	FM=	9.9978 % T	NIT=	0
FS=	.3593E+00	GL=	.2144E+01	WFM=	22.8graus	FM=	9.7492 % T	NIT=	1
FS=	.3243E+00	GL=	.4367E+01	WFM=	26.3graus	FM=	8.4909 % T	NIT=	2
FS=	.2115E+00	GL=	.2066E+01	WFM=	27.1graus	FM=	6.2978 % T	NIT=	3
FS=	.1560E+00	GL=	.1920E+00	WFM=	21.9graus	FM=	5.9465 % T	NIT=	4

Terminated because of slow convergence

Output Parameters

FSM= .155804E+00 DIS= 2.2240 %T FM= 5.9465 % T WFM= 21.9graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape	
65.95	.181	11.23	1.11	2.22	5.80	.1636
69.64	.157	19.81	.91	1.84	5.27	.2755
18.47	.733	21.86	.83	1.20	.93	.6187
58.04	.236	24.19	.45	.89	1.39	.8577

Baseline = 96.69 % T .015 Abs

type fit.dat

Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)

PEAD/PEBD (1)

Fit for ba07

Input parameters :

Damping factors :

Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 336 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
67.76 .169	10.80	.0368	.3312	5.00	.1000
69.18 .160	20.00	.0368	.3312	5.00	.1000
25.12 .600	21.80	1.9759	.2195	1.00	.9000
66.07 .180	24.20	1.6466	.1830	1.20	.9000

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

FS= .1192E+01 GL= .8622E+01 WFM= 15.0graus FM=12.9782 % T NIT= 0
FS= .1134E+01 GL= .8106E+01 WFM= 21.0graus FM=12.8180 % T NIT= 1
FS= .1055E+01 GL= .7422E+01 WFM= 21.0graus FM=12.7766 % T NIT= 2

Terminated because of slow convergence

Output Parameters

FSM= .105515E+01 DIS= 5.6038 %T FM=12.7766 % T WFM= 21.0graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
67.41 .171	10.82	.92	1.85	5.07	.1060
69.35 .159	19.98	.90	1.82	5.08	.0093
25.15 .599	21.80	.96	1.58	1.00	.9033
65.68 .183	24.21	.33	.67	1.22	.9233

Baseline = 99.52 % T .002 Abs.

type fit.dat
Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)
Fit for cba10

PVCA/PEBD 9:1

Input parameters :

Damping factors :
Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 239 points. From 5.0 to 35.0 at .01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
50.12	.300	12.00	.0307	.2760	6.00
49.10	.140	18.00	.0307	.2760	6.00
49.10	.140	21.00	.0307	.2760	6.00
72.44	.140	25.80	.0368	.3312	5.00

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

FS=	.1386E+01	GL=	.5707E+01	WFM=	19.19graus	FM=	16.0869 % T	NIT=	0
FS=	.6192E+00	GL=	.8712E+01	WFM=	22.72graus	FM=	11.6191 % T	NIT=	1
FS=	.8572E-01	GL=	.1283E+01	WFM=	5.09graus	FM=	5.7235 % T	NIT=	2

Terminated by iteration limit

Output Parameters

FSM= .354607E-01 DIS= 1.2181 XT FM= 5.7235 % T WFM= 5.09graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
48.26	.316	11.40	2.01	3.84	6.02
76.91	.114	17.27	.50	1.25	4.81
76.35	.106	21.43	.52	1.11	4.48
76.61	.116	25.79	1.07	2.26	7.86

Baseline = 98.81 % T .005 Abs

PVCA/PEBD 1:1

PVCA/PEBD 1:1

type fit dat
Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)
Fit for cba082

Input parameters :

Damping factors
Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 166 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
53.70	.270	12.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00
53.70	.150	10.00	.0307	.2760	6.00

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

Iteration	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
1	.270	.71	.04	.2760	6.00
2	.150	.71	.04	.2760	6.00
3	.150	.71	.04	.2760	6.00
4	.150	.71	.04	.2760	6.00
5	.150	.71	.04	.2760	6.00
6	.150	.71	.04	.2760	6.00
7	.150	.71	.04	.2760	6.00
8	.150	.71	.04	.2760	6.00
9	.150	.71	.04	.2760	6.00
10	.150	.71	.04	.2760	6.00

Terminated because of slow convergence

Output Parameters

FSH= .263806E-01 DIS= 1.2606 XT FM= 3.6879 % T WFM= 5.3graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
53.14	.252	11.31	.71	.04	.2760
53.14	.113	17.08	.71	.04	.2760
53.14	.088	29.42	.71	.04	.2760
53.14	.063	21.13	.71	.04	.2760
53.14	.040	23.41	.71	.04	.2760
53.14	.028	26.08	.71	.04	.2760

Baseline = 99.09 % T .004 Abs

type fit dat
Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)
Fit for cba09

PVCA/PEBD1:9

Input parameters :

Damping factors
Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 226 points. From 5.0 to 35.0 at .01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
50.12	10.70	.0307	.2760	6.00	.1000
76.79	17.00	.0307	.2760	6.00	.1000
76.79	20.00	.0307	.2760	6.00	.1000
50.12	21.00	1.0757	.2195	1.00	.9000
67.61	23.20	.9886	.1698	2.00	.9000
79.43	25.00	.0307	.2760	6.00	.1000

Baseline = 99.77 X T .001 Abs

Minimization Report:

FS= .1304E+00 GL= .1176E+02 WFM= 21.5999 FM=23.3024 X T NIT= 0

Terminated because of slow convergence

Output Parameters

FSM= .130380E+00 DIS= 2.4019 XT FM= 7.0821 X T WFM= 22.0999

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
47.01	10.74	5.66	10.05	5.68	.2224
74.61	16.24	4.43	8.55	5.40	.2224
77.64	19.85	4.10	8.04	5.25	.2224
63.52	20.98	3.87	7.67	5.74	.2224
74.46	23.23	4.03	7.95	5.76	.2224
81.03	26.19	4.25	8.30	5.73	.2184

Baseline = 99.94 X T .000 Abs

type fit.dat
Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)
Fit for cba13.dat

PVCB/PEBD 9:1

Input parameters :

Damping factors :

Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 150 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
50.12	300	12.00	.0307	.2760	6.00
67.61	170	16.00	.0307	.2760	6.00
67.18	160	21.00	.0307	.2760	6.00
72.44	140	26.00	.0368	.3312	5.00

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

FM=	.195105E-01	GL=	.540000E+01	WFM=	7.90graus	FM=	15.0247	% T	NIT=	0
FM=	.033200E+00	GL=	.540000E+01	WFM=	12.00graus	FM=	11.0247	% T	NIT=	0
FM=	.189999E+00	GL=	.100000E+01	WFM=	.00graus	FM=	0.0247	% T	NIT=	0
FM=	.004024E-01	GL=	.400000E+00	WFM=	.00graus	FM=	0.0247	% T	NIT=	0
FM=	.000677E-01	GL=	.600000E+00	WFM=	.00graus	FM=	0.0247	% T	NIT=	0
FM=	.000320E-01	GL=	.170000E+00	WFM=	0.00graus	FM=	0.0247	% T	NIT=	0

Terminated by iteration limit

Output Parameters

FSM= .195105E-01 DIS= 1.1405 XT FM= 5.8633 % T WFM= 5.0graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
51.70	287	10.62	1.73	3.12	1104
73.84	137	16.04	.92	5.73	3313
73.33	97	21.72	1.57	6.79	4004
76.66	115	26.17	1.62	13.18	7626

Baseline =101.42 % T -.006 Abs

type fit.dat
and Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)
Fit for cbail

PVCB/PEBD 1:1

Input parameters :

Damping factors :
Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 170 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape		
5.6	23	.250	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000
5.6	23	.100	110.00	.0307	.2760	6.00	1000

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Optimization Report:

Iteration	FSH	DIS	FM	WFM	NIT
1	.861081E-01	2.2506	31.6452	20.69	0
2	.861081E-01	2.2506	31.6452	20.69	1
3	.861081E-01	2.2506	31.6452	20.69	2

Terminated by iteration limit

Output Parameters

FSH= .861081E-01 DIS= 2.2506 XT FM= 6.5181 % T WFM= 32.89

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape		
5.5	44	.256	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229
5.5	44	.100	11.72	4.81	8.92	5.84	2229

Baseline = 98.56 % T .006 Abs

type fit.dat
Band Fit Optimization Program - Vs. 4.0 (jcd1)
Fit for cba12

PVCB/PEBD 1:9

Input parameters :

Damping factors
Down .100000E-01 Up .100000E+04 Change .500000E+00

There are 269 points. From 5.0 to 35.0 at -.01 steps.

Intensity	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape
46.77	11.20	.0307	.2760	6.00	.1000
70.79	17.00	.0307	.2760	6.00	.1000
70.79	20.00	.0307	.2760	6.00	.1000
53.70	21.00	.0307	.2760	6.00	.1000
70.79	23.00	.0307	.2760	6.00	.1000
79.43	25.00	.0460	.4140	4.00	.1000

Baseline = 99.77 % T .001 Abs

Minimization Report:

Iteration	Position	Cauchy	Gauss	Hw	Shape	FM	WFM	Area A	Area T	Baseline
1	11.20	.0307	.2760	6.00	.1000	22.7	34.9	5.93	10.11	99.77
2	17.00	.0307	.2760	6.00	.1000	22.7	34.9	5.93	10.11	99.77
3	20.00	.0307	.2760	6.00	.1000	22.7	34.9	5.93	10.11	99.77
4	21.00	.0307	.2760	6.00	.1000	22.7	34.9	5.93	10.11	99.77
5	23.00	.0307	.2760	6.00	.1000	22.7	34.9	5.93	10.11	99.77
6	25.00	.0460	.4140	4.00	.1000	22.7	34.9	5.93	10.11	99.77

Terminated by iteration limit

Output Parameters

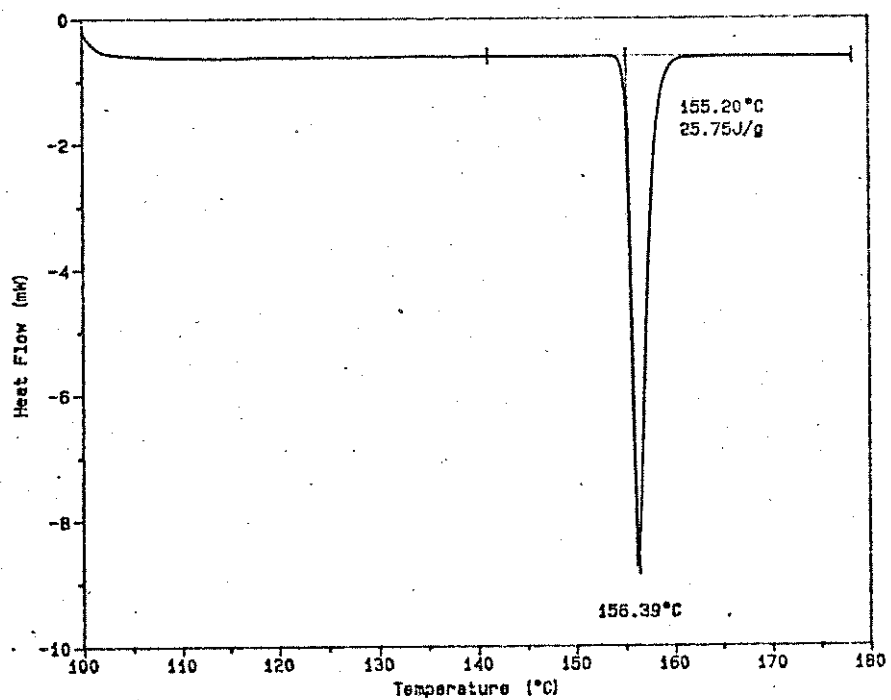
FSM= .694609E-01 IIS= 1.6069 XT FM= 5.4983 % T WFM= 34.9graus

Intensity	Position	Area A	Area T	Hw	Shape
37.83	11.20	5.93	10.11	6.00	.1000
70.79	17.00	5.93	10.11	6.00	.1000
70.79	20.00	5.93	10.11	6.00	.1000
53.70	21.00	5.93	10.11	6.00	.1000
70.79	23.00	5.93	10.11	6.00	.1000
83.47	25.00	7.4	7.44	4.00	.1000

Baseline =107.32 % T -.031 Abs

Apêndice 3

Termograma do Padrão Índio, na faixa de 100 a 180°C,
velocidade de aquecimento 10°/min, (3,47 mg).



Apêndice 4

Dados de intensidades de fluorescência do antraceno (I_1 e I_2) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$, nas diferentes matrizes poliméricas.

1. escala arbitrária de unidades.

4.1. PEAD (r)

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-173,0	9,6	21,3	0,45
-169,0	8,6	20,4	0,42
-165,8	7,8	19,3	0,40
-162,9	6,9	16,1	0,43
-158,6	6,1	14,8	0,41
-153,9	4,6	11,7	0,39
-149,1	4,1	10,2	0,40
-138,8	2,8	6,9	0,40
-132,3	2,3	5,9	0,39
-126,6 ^(a)	8,2	20,1	0,41
-120,6	7,2	18,0	0,40
-113,7	7,0	17,2	0,41
-108,2	6,5	16,0	0,41
-101,6	6,1	15,6	0,39
-91,7	5,3	14,3	0,37
-86,8	5,2	14,1	0,37
-81,6	4,8	13,6	0,35
-76,3	4,6	12,7	0,36
-69,9	4,4	12,2	0,36
-66,3	4,0	11,3	0,35
-62,7	4,0	10,8	0,37
-59,2	3,6	10,2	0,35
-50,6	3,3	9,0	0,37
-49,4 ^(b)	6,0	18,3	0,33

4.1. PEAD (n) Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-45,2	6,0	18,3	0,33
-39,6	5,8	18,1	0,32
-34,6	5,7	17,2	0,33
-30,4	5,8	17,6	0,33
-25,4	5,6	17,6	0,32
-20,8	5,5	17,5	0,31
-15,3	5,1	16,4	0,31
-11,5	5,1	15,4	0,33
-7,6	4,8	15,1	0,32
-3,6	4,7	14,9	0,31
0,3	4,5	13,9	0,32
3,0	4,6	13,9	0,33
7,4	4,6	14,0	0,33
9,9	4,5	13,9	0,32
12,5	4,4	13,4	0,33
14,1	4,2	12,6	0,33
16,7	4,0	12,3	0,33
18,1	3,8	11,7	0,32
20,4	3,6	11,1	0,33

(a) os valores de intensidade de fluorescência entre as temperaturas $-126,6^{\circ}\text{C}$ e $-50,6^{\circ}\text{C}$, por um fator de 3,4 e que corresponde a uma modificação na escala do eletrômetro.

(b) idem ao (a) na faixa de temperatura entre $-49,4^{\circ}\text{C}$ e $20,4^{\circ}\text{C}$, por um fator de 5,4.

Nas figuras seguintes as letras a e b tem significados equivalentes.

4.2. PEAD (I)

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-153,4	7,4	20,4	0,36
-149,7	7,1	20,3	0,35
-145,9	6,9	19,8	0,35
-141,4	6,9	20,1	0,34
-137,0	7,0	19,6	0,36
-131,7	6,6	19,5	0,34
-125,9	6,7	19,2	0,35
-120,9	6,7	18,9	0,35
-116,0	6,1	19,1	0,32
-111,4	6,3	19,1	0,31
-107,5	6,0	18,5	0,32
-102,6	5,8	18,5	0,31
-95,1	5,9	18,0	0,33
-88,9	5,8	18,6	0,31
-85,3	5,8	18,8	0,31
-81,1	5,6	18,0	0,31
-77,0	5,5	17,6	0,31
-72,3	5,7	18,1	0,31
-66,4	5,2	17,4	0,30
-60,2	5,3	16,2	0,33
-54,8	5,1	16,5	0,31
-50,9	4,9	16,5	0,30
-44,9	4,9	16,3	0,30
-41,3	4,8	15,6	0,31

4.2. PEAD (I) Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-38,3	4,2	14,5	0,29
-31,8	4,4	14,6	0,30
-29,8	4,3	14,6	0,29
-23,0	4,4	15,1	0,29
-27,9	4,7	15,6	0,30
-19,3	5,3	17,4	0,30
-15,0	5,5	18,1	0,30
-14,1	5,6	18,8	0,30
-10,6	5,7	18,4	0,31
-3,6	5,5	18,3	0,30
0,2	5,4	18,0	0,30
5,6	5,6	18,3	0,31
12,3	5,6	18,2	0,31
15,2	5,9	19,1	0,31
17,5	5,8	19,7	0,29
19,2	6,6	19,7	0,33

4.3. PEBD (r)

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-166,2	8,1	19,1	0,42
-162,9	7,7	18,5	0,42
-159,9	7,6	18,2	0,42
-156,3	7,4	18,1	0,41
-150,5	7,4	18,4	0,40
-147,1	7,3	18,5	0,39
-143,2	7,3	18,2	0,40
-139,0	6,9	17,8	0,39
-134,0	7,2	17,7	0,41
-130,2	6,7	18,0	0,37
-123,7	6,7	17,5	0,38
-119,2	6,3	17,4	0,36
-108,8	6,2	17,4	0,36
-98,4	5,9	17,1	0,34
-94,5	5,9	17,2	0,34
-86,7	5,6	16,7	0,33
-81,5	5,5	16,9	0,32
-78,3	5,3	16,1	0,33
-74,9	5,3	16,4	0,32
-70,4	5,0	15,7	0,32
-66,4	4,9	15,3	0,32
-62,7	4,9	15,2	0,32
-56,9	4,9	15,8	0,31
-53,2	4,9	16,3	0,30
-50,0	5,0	16,3	0,31
-44,7	5,0	16,8	0,30

4.3. PEBD (r) Continuação

T°C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-39,4	5,0	16,5	0,30
-35,6	4,9	16,5	0,30
-28,4	5,0	17,1	0,29
-27,1	5,2	17,0	0,30
-23,8	5,3	17,5	0,30
-20,9	5,9	19,2	0,31
-19,1	7,0	22,1	0,32
-18,7	7,1	22,7	0,31
-18,2	6,9	22,4	0,31
-17,2	6,9	23,1	0,30
-16,1	6,9	23,4	0,29
-15,2	6,9	23,1	0,30
-13,5	6,9	22,1	0,31
-12,0	7,0	22,0	0,32
-10,7	6,8	21,6	0,31
-8,8	6,8	20,9	0,32
-7,5	6,6	20,5	0,32
-6,5	6,4	20,0	0,32
-4,7	6,3	19,8	0,32
-2,8	6,3	19,8	0,32
-1,2	6,2	19,6	0,32
0,4	6,4	19,6	0,33
1,6	6,1	19,5	0,31
3,9	6,3	19,3	0,33
5,3	6,1	19,3	0,32
8,7	6,2	19,0	0,33

4.3. PEBD (r) Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
12,6	6,1	18,8	0,32
15,0	6,0	18,7	0,33
18,1	5,8	17,8	0,32
19,5	5,9	17,9	0,33
19,8	5,7	17,4	0,33

4.4. PEBD (1)

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-162,0	5,2	18,2	0,29
-158,1	5,4	18,3	0,29
-154,1	5,2	18,6	0,28
-150,4	5,0	18,2	0,27
-146,1	5,1	18,2	0,28
-140,8	5,0	18,2	0,27
-136,2	4,6	17,6	0,26
-130,0	4,5	17,3	0,24
-124,2	4,3	17,7	0,24
-118,3	4,1	17,1	0,24
-113,4	4,4	16,5	0,27
-107,3	3,7	16,2	0,23
-101,4	3,5	16,7	0,21
-96,0	3,5	16,3	0,21
-90,2	3,5	16,5	0,21
-85,9	3,4	16,1	0,21
-81,0	3,2	16,3	0,20
-76,0	3,1	16,2	0,19
-71,3	3,0	15,9	0,19
-65,9	2,9	15,7	0,18
-60,3	2,8	15,3	0,18
-55,2	2,7	15,7	0,17
-50,4	2,7	15,1	0,17
-46,4	2,7	15,0	0,18
-40,5	2,7	14,6	0,18
-35,0	2,5	14,9	0,17

4.4. PEBD (I) Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-30,4	2,5	14,7	0,17
-25,4	2,5	14,6	0,17
-20,2	2,5	14,3	0,17
-14,9	2,3	13,7	0,17
-10,3	2,3	13,6	0,17
-3,7	2,3	13,6	0,17
0	2,4	13,5	0,18
5,1	2,4	13,0	0,18
10,1	2,2	12,7	0,17
15,0	2,4	13,1	0,18
19,2	2,3	12,4	0,18

4.5. PEAD/PEBD (r)

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-154,5	8,2	19,1	0,43
-148,2	7,5	19,7	0,38
-143,7	8,0	18,6	0,43
-137,4	7,1	18,3	0,39
-132,2	7,7	18,1	0,42
-126,6	7,0	18,3	0,38
-121,6	6,8	16,8	0,41
-116,1	6,6	16,6	0,40
-110,2	6,3	16,2	0,39
-105,2	6,4	15,9	0,40
-100,8	5,6	15,3	0,40
-95,1	4,7	13,9	0,34
-90,6	4,7	13,3	0,35
-85,8	4,6	11,8	0,39
-81,4	4,2	11,7	0,36
-75,5	3,7	10,7	0,34
-70,3	3,5	10,2	0,34
-64,6	3,1	8,9	0,35
-60,4	3,0	8,8	0,34
-56,3 ^(a)	6,7	18,4	0,36
-50,8	6,4	18,0	0,36
-47,7 ^(b)	7,0	19,6	0,36
-43,0	6,9	19,6	0,35
-38,0	6,8	19,6	0,35
-33,3	6,6	19,2	0,34
-27,5	6,5	19,0	0,34

4.5. PEAD/PEBD (r) Continuação

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-22,1	6,0	17,8	0,34
-20,0	5,9	17,6	0,33
-14,8	5,9	17,4	0,33
-10,0	5,7	17,1	0,33
-4,6	5,5	16,4	0,33
-1,2	5,5	15,5	0,35
1,2	5,4	15,3	0,35
4,4	5,2	15,3	0,34
6,2	5,0	15,2	0,33
9,6	5,1	15,1	0,34
14,6	4,9	14,4	0,34
18,7	4,8	14,1	0,34
20,4	4,7	14,2	0,33

(a) Ix2,7

(b) Ix3,0

4.6. PEAD/PEBD (1)

T°C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-165,2	6,9	17,6	0,39
-161,6	7,0	17,1	0,41
-157,5	6,8	17,6	0,39
-150,0	6,5	17,5	0,37
-146,5	6,6	17,6	0,37
-139,9	6,2	17,3	0,36
-137,0	6,3	16,7	0,38
-132,8	6,2	17,1	0,36
-128,5	6,0	16,9	0,35
-128,2	6,1	16,7	0,36
-120,0	5,9	16,5	0,36
-116,5	9,9	16,5	0,36
-112,6	5,8	17,0	0,34
-106,9	5,9	17,3	0,34
-101,5	5,8	16,9	0,34
-96,8	5,6	16,9	0,33
-90,8	5,5	17,6	0,31
-85,2	5,6	17,0	0,33
-78,2	5,0	16,0	0,31
-72,7	5,2	17,2	0,30
-66,5	5,3	16,8	0,31
-63,3	5,3	17,0	0,31
-57,6	5,4	17,0	0,32
-53,5	5,3	17,3	0,31
-48,7	5,2	17,1	0,30
-48,1	4,9	16,6	0,29

4.6. PEAD/PEBD (1) Continuação

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-40,2	4,8	15,9	0,30
-38,0	4,6	15,3	0,30
-31,5	4,1	13,9	0,29
-26,9 ^(a)	6,2	19,6	0,32
-23,7	6,3	20,0	0,31
-21,9	6,7	19,8	0,34
-20,1	6,8	20,4	0,33
-18,3	6,7	20,3	0,33
-16,0	6,8	19,9	0,34
-10,3	6,3	18,8	0,33
-7,1	6,3	18,9	0,33
-3,0	6,3	18,5	0,34
0,6	6,0	18,1	0,33
4,1	6,0	17,7	0,34
8,3	5,8	17,4	0,33
12,6	5,6	16,7	0,33
16,2	5,5	15,7	0,35

(a) Ix1,6

4.7. PVCA

T°C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-170,1	9,8	19,6	0,49
-165,4	9,6	19,6	0,49
-158,7	9,5	19,3	0,49
-152,6	8,6	18,2	0,47
-150,2	8,4	18,0	0,47
-147,8	8,0	18,0	0,44
-145,2	8,1	17,5	0,46
-142,8	7,2	17,2	0,42
-140,5	7,6	17,4	0,44
-137,5	7,8	16,7	0,47
-135,2	7,5	16,9	0,44
-133,1	7,4	16,4	0,45
-130,8	7,2	16,5	0,44
-127,6	7,1	16,5	0,43
-125,3	7,2	16,6	0,43
-123,1	7,0	16,2	0,43
-119,4	6,9	16,2	0,42
-117,3	6,8	16,1	0,42
-114,2	6,5	15,8	0,41
-110,1	6,1	15,5	0,39
-105,8	6,2	15,2	0,41
-102,1	6,2	14,9	0,42
-98,8	6,0	15,0	0,40
-93,7	5,8	14,5	0,40
-88,9	5,6	14,2	0,39
-85,5	5,5	14,1	0,39

4.7. PVCA Continuação

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-78,7	5,8	14,2	0,37
-77,0	5,6	13,6	0,38
-75,9	5,1	13,7	0,39
-72,8	5,2	13,6	0,37
-70,6	5,3	13,5	0,38
-66,2	5,7	13,0	0,38
-62,2	4,8	12,7	0,38
-50,4	4,7	12,3	0,37
-46,4	4,8	12,1	0,37
-41,4	4,3	11,6	0,39
-37,9	4,3	11,6	0,36
-33,1	4,3	12,0	0,35
-29,1	3,0	10,2	0,37
-23,1	3,0	9,4	0,38
-18,3	3,8	8,6	0,38
-13,7	3,6	8,4	0,39
-12,1	3,5	7,7	0,39
-10,7 ^(a)	5,6	13,9	0,40
-5,5	5,3	12,6	0,42
0,8	4,9	11,5	0,43
5,3	4,7	10,3	0,46
10,2	4,3	9,8	0,44
15,1	4,1	9,1	0,45
19,8	3,6	7,9	0,45

(a) Ix1,8

4.8. PVCB

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-170,3	8,1	14,9	0,54
-167,5	7,3	14,4	0,51
-165,4	7,2	14,3	0,50
-163,3	6,9	13,7	0,50
-161,1	6,8	13,5	0,50
-158,6	6,4	13,1	0,49
-155,7	6,5	12,9	0,50
-152,7	6,3	12,8	0,49
-149,9	6,2	12,9	0,48
-146,4	5,8	12,3	0,47
-141,1	5,7	12,1	0,47
-136,1	5,4	11,6	0,46
-130,1	5,1	11,2	0,45
-123,0	5,0	11,2	0,45
-116,2	5,0	11,0	0,45
-109,7	4,7	10,8	0,43
-103,9	4,7	10,7	0,44
-98,7	4,5	10,6	0,42
-93,2	4,4	10,4	0,42
-85,3	4,1	9,9	0,41
-83,1	4,0	9,8	0,41
-79,1	3,9	9,3	0,42
-68,2	3,6	8,9	0,40
-64,1	3,5	8,9	0,39
-58,4	3,6	9,0	0,40
-53,1	3,6	8,9	0,40

4.8. PVCB Continuação

T°C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-49,4	3,5	9,0	0,39
-45,0	3,5	9,1	0,38
-40,3	3,6	9,3	0,39
-37,5	3,7	9,1	0,39
-34,3	3,8	9,5	0,39
-30,5	4,0	9,8	0,40
-22,1	3,2	10,0	0,38
-17,4 ^(a)	5,7	8,3	0,38
-13,8	5,6	15,0	0,39
-10,3	5,3	14,4	0,39
-7,1	5,1	13,6	0,39
-4,6	5,0	12,7	0,39
-2,4	4,8	11,9	0,40
-0,8	4,6	11,8	0,39
0,1	4,6	11,7	0,39
1,8	4,5	11,3	0,40
3,6	4,5	11,0	0,41
5,2	4,3	10,4	0,42
10,2	3,8	9,1	0,42
15,0	3,2	7,6	0,42
16,9	3,0	6,9	0,44

(a) lx1,9

4.9. PVCA/PVCB 9:1

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-163,9	10,1	19,1	0,53
-159,5	9,3	18,1	0,51
-154,9	9,1	17,3	0,53
-149,5	8,3	16,4	0,51
-145,2	8,0	15,3	0,52
-141,0	7,3	14,2	0,51
-135,1	6,8	13,6	0,50
-131,4	6,3	12,7	0,50
-125,6	5,7	11,6	0,49
-121,1	5,0	10,1	0,49
-115,6 ^(a)	8,8	19,5	0,45
-110,5	8,1	18,0	0,45
-104,3	7,1	16,5	0,43
-100,7	6,7	15,3	0,44
-94,9	6,2	14,1	0,44
-90,6	5,5	13,0	0,42
-85,3	5,0	11,7	0,43
-79,6	4,5	10,8	0,42
-74,6	4,2	9,9	0,42
-71,3	4,1	9,9	0,41
-65,1	3,7	9,2	0,40
-62,8 ^(b)	7,0	18,0	0,39
-58,3	6,6	17,6	0,37
-53,8	6,4	17,5	0,36
-49,1	6,2	17,2	0,36

4.9. PVCA/PVCB 9:1 Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-39,4 ^(c)	6,7	18,9	0,35
-37,5	6,6	18,5	0,36
-34,9	6,7	18,1	0,37
-30,1	6,3	18,1	0,35
-25,1	6,4	18,1	0,35
-19,9	6,3	17,8	0,35
-15,0	6,2	17,9	0,35
-10,5	6,4	17,8	0,36
-5,6	6,4	18,1	0,35
0,3	6,8	18,3	0,37
4,9	6,4	17,6	0,36
9,6	6,1	16,4	0,38
12,9	5,8	15,1	0,38
16,4	5,3	13,6	0,39

(a) 1x1,9

(b) 1x4,4

(c) 1x4,8

4.10. PVCA/PVCB 1:1

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-177,1	9,0	16,7	0,54
-173,6	8,7	16,7	0,52
-169,2	8,6	16,5	0,52
-166,8	8,3	16,3	0,51
-162,6	8,2	16,2	0,51
-158,9	8,2	16,0	0,51
-154,8	8,2	16,3	0,50
-148,5	7,7	16,1	0,48
-141,3	7,6	15,7	0,48
-135,9	7,1	15,2	0,47
-128,7	7,0	15,0	0,47
-123,7	6,4	14,5	0,44
-116,8	6,4	14,1	0,45
-111,8	5,9	13,5	0,44
-102,3	5,6	13,0	0,43
-96,3	5,2	12,3	0,42
-91,8	5,1	12,2	0,42
-84,4	4,8	11,3	0,42
-77,6	4,6	11,0	0,42
-73,6	4,3	10,5	0,41
-70,0	4,1	10,4	0,39
-65,6	3,9	9,8	0,40
-58,2	3,8	9,6	0,39
-53,8	3,6	9,2	0,39
-50,5	3,5	8,8	0,40

4.10. PVCA/PVCB 1:1 Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-46,5	3,3	8,3	0,38
-40,0	3,2	7,5	0,39
-36,7	2,9	7,2	0,40
-34,5	2,8	6,8	0,41
-32,7	2,7	6,7	0,40
-30,5	2,6	6,4	0,41
-29,4 ^(a)	4,5	11,4	0,40
-23,3	4,1	10,3	0,39
-19,6	4,0	9,8	0,40
-14,7	3,5	8,9	0,41
-9,5	2,6	6,4	0,39
-5,4	2,9	6,9	0,42
-1,3	2,5	7,8	0,40
0,1 ^(b)	8,0	17,2	0,46
0,6	7,9	17,0	0,46
1,2	7,7	17,0	0,45
2,4	7,8	16,8	0,46
3,2	7,9	16,7	0,47
4,2	7,7	16,8	0,46
5,2	7,7	16,3	0,47
6,2	7,5	16,0	0,47
7,2	7,5	16,0	0,47
8,2	7,3	15,5	0,47
9,2	7,3	15,3	0,48
10,1	7,1	15,2	0,47
12,1	7,0	14,9	0,47

4.10. PVCA/PVCB 1:1 Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
13,9	6,6	13,9	0,47
16,1	6,3	13,4	0,47
18,5	6,1	12,1	0,50
19,2	6,0	11,9	0,50

(a) 1x1,9

(b) 1x4,2

4.11. PVCA/PVCB 1:9

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-163,8	10,6	20,6	0,51
-160,5	10,3	20,1	0,51
-156,1	9,9	19,9	0,50
-151,6	9,4	19,3	0,49
-145,8	8,8	19,3	0,45
-141,2	8,2	18,7	0,44
-135,4	7,6	17,6	0,43
-127,2	7,1	17,0	0,42
-120,7	6,8	16,8	0,40
-113,2	6,5	16,1	0,40
-110,3	6,3	15,8	0,40
-104,9	6,1	15,5	0,39
-101,0	6,1	15,6	0,39
-95,3	5,7	15,2	0,37
-91,3	5,7	14,9	0,38
-85,5	5,4	14,7	0,37
-80,6	5,4	14,5	0,37
-75,0	5,2	14,3	0,36
-70,9	5,1	14,4	0,35
-63,9	5,0	13,9	0,36
-59,0	5,0	14,2	0,35
-55,0	4,8	14,0	0,34
-50,3	4,8	13,9	0,34
-45,0	4,5	14,0	0,32

4.11. PVCA/PVCB 1:9 Continuação

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-40,6	4,6	13,1	0,35
-37,1	4,6	14,0	0,33
-30,7 ^(a)	7,3	22,0	0,33
-25,7	7,3	22,4	0,33
-21,3	7,1	22,0	0,32
-15,0	7,0	21,8	0,32
-10,1	7,1	20,7	0,34
-5,6	6,7	21,1	0,32
-1,5	6,5	24,0	0,33
0,5	6,6	20,0	0,33
2,3	6,4	19,9	0,32
4,8	6,5	19,9	0,33
10,1	6,4	19,5	0,33
13,2	6,4	19,4	0,33
15,1	6,5	19,1	0,34
17,0	6,5	19,1	0,34

(a) lx1,6

4.12. PVCA/PEBD 9:1

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-165,6	9,4	20,3	0,46
-161,2	8,0	19,8	0,40
-156,2	8,3	19,8	0,42
-150,3	7,4	17,9	0,41
-145,5	7,4	17,7	0,42
-140,9	7,0	16,6	0,42
-135,9	6,6	16,8	0,39
-130,7	6,5	15,9	0,41
-125,4	6,1	16,5	0,37
-114,8	5,5	15,2	0,36
-110,5	5,7	15,3	0,37
-105,7	5,2	14,8	0,35
-101,6	5,1	15,0	0,34
-95,2	4,9	15,1	0,32
-90,9	4,7	14,4	0,33
-85,1	4,5	14,0	0,32
-81,0	4,4	13,7	0,32
-75,3	4,4	13,8	0,32
-70,2	4,2	13,3	0,31
-65,4	3,7	12,6	0,29
-60,0	3,6	11,8	0,30
-55,4	3,5	12,4	0,28
-50,3	3,6	12,1	0,30
-45,0	3,3	11,2	0,29
-39,9	2,9	11,5	0,25

4.12. PVCA/PEBD 9:1 Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-35,1	2,9	10,6	0,27
-30,4	2,9	10,8	0,27
-23,8	2,2	8,1	0,25
-20,3	2,5	9,1	0,27
-14,9	2,2	8,2	0,27
-9,8	1,9	7,6	0,25
-5,0	1,9	7,5	0,25
0,4	2,0	7,8	0,26
5,7	1,9	7,5	0,25
10,2	1,8	7,9	0,23
15,1	2,2	7,4	0,30
19,2	1,8	7,1	0,25

4.13. PVCA/PEBD 1:1

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1 (cm)	I_2	I_1/I_2
-168,3	12,0	17,7	0,68
-163,3	10,7	16,4	0,65
-156,7	9,9	14,6	0,68
-151,5	8,5	13,2	0,64
-146,7	8,5	12,7	0,67
-140,9	7,6	12,1	0,63
-134,3	7,2	11,8	0,61
-130,1	6,5	10,6	0,61
-128,3	6,5	10,5	0,62
-118,5	6,0	10,1	0,59
-114,5	5,7	9,6	0,59
-109,1	4,6	7,7	0,60
-104,8	3,9	6,7	0,58
-100,3 ^(a)	9,3	15,8	0,59
-96,0	7,1	12,6	0,56
-92,1	6,0	10,2	0,59
-87,7	4,6	9,0	0,51
-84,0	4,6	8,0	0,57
-79,9	3,5	6,6	0,53
-75,5	3,5	5,9	0,59
-70,7	2,4	4,8	0,50
-66,8 ^(b)	9,3	17,3	0,54
-61,1	9,5	17,1	0,55
-50,5	9,6	16,1	0,60
-45,3	9,0	17,2	0,52

4.13. PVCA/PEBD 1:1 Continuação

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-40,8	9,3	16,9	0,55
-34,0	8,6	16,4	0,52
-30,8	8,9	16,1	0,55
-25,5	8,2	15,4	0,53
-21,2	8,2	15,3	0,53
-16,3	8,3	14,6	0,57
-11,3	8,4	15,7	0,53
-5,5	8,5	15,3	0,55
-1,9	8,0	14,8	0,54
1,3	6,7	12,7	0,53
4,3	6,6	11,9	0,55
8,2	6,4	11,3	0,57
10,2	6,2	10,2	0,55
13,1	5,6	10,4	0,54
15,0	5,6	10,1	0,55
18,1	4,9	8,8	0,56
20,1	4,8	8,5	0,56

(a) 1x2,4

(b) 1x8,6

4.14. PVCA/PEBD 1:9

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-166,1	12,2	20,7	0,59
-157,6	12,4	20,2	0,61
-150,4	12,0	21,0	0,60
-144,3	11,1	20,3	0,55
-138,2	10,7	19,4	0,55
-132,8	9,8	19,4	0,50
-127,6	9,7	18,6	0,52
-120,0	9,2	18,2	0,50
-114,6	8,2	17,4	0,47
-111,2	8,2	17,3	0,47
-105,0	8,0	17,4	0,46
-100,0	7,8	17,2	0,45
-95,0	7,5	16,8	0,46
-90,0	7,0	16,1	0,44
-85,2	6,8	16,0	0,43
-80,0	6,8	15,6	0,42
-75,1	6,8	16,0	0,41
-70,0	6,3	16,1	0,41
-65,0	3,5	15,4	0,42
-60,1	6,5	15,5	0,40
-54,0	6,6	16,4	0,41
-50,0	6,8	17,5	0,41
-45,2	7,2	17,4	0,40
-41,0	7,0	17,6	0,40
-35,4	7,0	17,6	0,52

4.14. PVCA/PEBD 1:9 Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-30,8	7,5	17,4	0,43
-25,6	7,0	17,5	0,40
-20,6	7,4	17,7	0,42
-15,8	7,2	17,3	0,42
-10,4	6,7	17,3	0,39
-5,0	7,2	17,8	0,40
-0,2	6,8	17,4	0,39
0	7,1	17,7	0,40
5,5	7,5	18,0	0,42
10,3	8,0	17,9	0,45
15,3	7,1	17,5	0,40
19,4	6,3	17,2	0,36

4.15. PVCB/PEBD 9:1

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-150,5	11,5	20,0	0,57
-147,2	10,7	19,0	0,56
-143,9	11,1	18,8	0,59
-139,6	10,8	18,8	0,57
-134,6	10,2	18,4	0,55
-129,7	9,3	18,0	0,52
-124,5	9,6	17,5	0,55
-118,0	9,0	17,1	0,53
-113,2	8,6	17,2	0,50
-109,6	8,3	17,4	0,48
-105,1	8,4	16,8	0,50
-101,5	8,1	16,2	0,50
-95,0	8,0	15,7	0,51
-86,1	7,1	15,6	0,45
-80,6	7,7	15,0	0,51
-75,6	7,0	14,8	0,47
-70,4	6,5	14,2	0,46
-64,6	5,9	13,7	0,43
-60,4	6,0	13,9	0,43
-55,4	5,4	13,4	0,40
-50,6	5,6	13,6	0,41
-45,5	5,6	12,7	0,44
-40,7	5,9	13,7	0,43
-35,4	5,3	13,0	0,41
-30,4	5,5	12,8	0,43

4.15. PVCB/PEBD 9:1 Continuação

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-25,5	4,5	12,2	0,37
-20,3	5,2	12,7	0,41
-14,9	4,4	11,9	0,37
-10,0	4,4	12,0	0,37
-3,3	4,9	12,0	0,41
-0,1	4,8	11,7	0,41
5,2	5,2	11,6	0,44
10,0	4,9	11,5	0,42
15,1	4,6	11,2	0,41
19,1	4,5	10,9	0,41

4.16. PVCB/PEBD 1:1

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-164,5	14,2	20,5	0,69
-159,7	13,5	18,9	0,71
-155,2	13,0	18,4	0,71
-148,9	12,5	17,8	0,70
-144,1	12,3	17,6	0,70
-140,2	12,0	18,5	0,65
-136,1	12,4	18,6	0,67
-131,9	11,3	18,2	0,62
-127,1	11,7	18,0	0,65
-120,8	10,9	17,4	0,63
-114,9	11,1	17,4	0,64
-111,0	10,4	16,7	0,62
-105,2	10,2	16,5	0,62
-99,5	9,8	16,2	0,60
-94,4	9,8	16,0	0,61
-89,1	9,5	16,0	0,59
-84,6	9,3	15,6	0,60
-78,6	9,0	14,9	0,60
-74,1	9,1	14,9	0,61
-69,6	8,8	14,6	0,60
-64,2	8,5	14,3	0,59
-60,5 ^(a)	11,9	20,3	0,59
-55,1	11,9	20,8	0,57
-51,3	11,7	21,0	0,56
-46,6	12,1	21,4	0,56

4.16. PVCB/PEBD 1:1 Continuação

T ^o C (Média)	I ₁	I ₂	I ₁ /I ₂
-42,0	12,0	21,5	0,56
-36,6	12,0	21,5	0,56
-33,7	12,7	22,0	0,58
-30,8	12,1	20,7	0,58
-27,0	11,8	21,1	0,56
-23,7	12,5	21,0	0,59
-19,8	11,7	20,2	0,58
-17,2	11,9	20,6	0,58
-13,9	11,9	20,0	0,59
-10,5	11,8	19,9	0,59
-7,4	11,8	19,5	0,60
-5,0	11,5	19,0	0,60
-2,3	11,3	18,8	0,60
-0,2	11,5	18,8	0,61
0,8	11,9	19,0	0,63
2,7	10,9	18,1	0,60
5,6	10,6	17,3	0,61
9,1	9,1	14,7	0,62
12,2	8,2	12,5	0,65
15,0	7,6	11,7	0,65
17,3	6,6	10,2	0,64
19,7	5,8	8,9	0,65

(a) lx1,4

4.17. PVCB/PEBD 1:9

$T^{\circ}\text{C}$ (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-155,0	10,6	18,6	0,57
-147,2	11,5	21,7	0,53
-141,6	11,6	21,0	0,55
-135,8	10,0	20,2	0,49
-130,4	10,4	20,1	0,52
-125,2	9,9	20,1	0,49
-121,4	9,3	19,1	0,48
-116,2	8,8	19,1	0,46
-111,6	8,6	18,6	0,46
-106,2	8,3	18,3	0,45
-101,8	8,6	17,6	0,49
-96,9	8,5	17,9	0,47
-91,8	7,5	17,2	0,44
-86,7	7,3	16,1	0,45
-81,6	6,4	14,4	0,44
-79,3	6,0	14,6	0,41
-76,3	5,6	12,9	0,43
-71,3	4,4	11,6	0,38
-65,4	4,1	10,2	0,40
-60,3	3,0	7,5	0,40
-55,4 ^(a)	8,2	18,9	0,43
-50,2	8,0	17,8	0,45
-44,7	6,9	15,9	0,43
-39,5	5,1	13,6	0,37
-38,0	4,4	12,5	0,35

4.17. PVCB/PEBD 1:9 Continuação

T^{DC} (Média)	I_1	I_2	I_1/I_2
-30,6	3,7	10,3	0,36
-28,2	2,8	7,7	0,36
-20,7	1,8	5,3	0,34
-17,0	1,4	4,2	0,33
-15,0 ^(b)	4,9	12,4	0,39
-10,1	2,7	8,9	0,31
-4,3	3,1	7,8	0,40
0,2	2,1	5,9	0,36
5,4	1,9	5,7	0,33
10,5	1,5	4,7	0,32
15,2	1,0	4,0	0,25
18,0	0,7	2,8	0,25

(a) 1x2,5

(b) 1x8,2

Apêndice 5

Parâmetros da regressão linear (β_0 , β_1 = coeficientes linear e angular, respectivamente) e valores da Estatística F, para as amostras de Polietileno, de Poli(cloreto de vinila) e de PVC/PEBD.

Tabela 1. Parâmetros da regressão linear. (β_0 , β_1 = coeficientes linear e angular, respectivamente) e valores da Estatística F, para as amostras de PE. (OBS: 1 e 2, referem-se às retas segmentadas 1 e 2 e os números entre parêntese representam os graus de liberdade do teste F)..

Amostras		F	β_0	β_1
PEAD(r)	** 1	80,42 (1,23)	0,3154	-0,0006
	2	1,19 (1,16)	0,3238	0,0001
PEAD(I)	** 1	50,23 (1,22)	0,2776	-0,0005
	** 2	8,13 (1,14)	0,3049	0,0003
PEBD(r)	** 1	624,49 (1,24)	0,2482	-0,0010
	** 2	50,45 (1,29)	0,3189	0,0006
PEBD(I)	** 1	342,83 (1,23)	0,1193	-0,0010
	** 2	10,14 (1,10)	0,1748	0,0002
PEAD/PEBD(r)	** 1	32,90 (1,21)	0,3120	-0,0007
1:1	2	0,37 (1,14)	0,3377	0,0001
PEAD/PEBD(I)	** 1	247,31 (1,25)	0,2571	-0,0008
1:1	** 2	13,13 (1,14)	0,3349	0,0007

OBS: A estatística F testa a hipótese que o coeficiente angular é igual a zero.

** = $P < 0,01$, denotando que o valor de F calculado implica na presença de regressão, a nível de significância menor que 1% (92).

Tabela 2. Parâmetros da regressão linear. (β_0 , β_1 = coeficientes linear e angular, respectivamente) e valores da Estatística F, para as amostras de PVC. (Os números entre parêntese representam os graus de liberdade do teste F)..

Amostras		F	B_0	B_1
PVCA	** 1	234,28 (1,30)	0,2955	-0,0011
	** 2	59,20 (1,15)	0,4227	0,0014
PVCB	** 1	374,57 (1,22)	0,3151	-0,0011
	** 2	9,08 (1,21)	0,4037	0,0004
PVCA/PVCB	** 1	361,66 (1,20)	0,3062	-0,0014
9:1	2	3,81 (1,15)	0,3670	0,0002
PVCA/PVCB	** 1	567,68 (1,20)	0,3118	-0,0012
1:1	** 2	109,51 (1,31)	0,4511	0,0015
PVCA/PVCB	** 1	195,66 (1,18)	0,2330	-0,0016
1:9	2	1,68 (1,18)	0,3301	-0,0001

** = $P < 0,01$

Tabela 3. Parâmetros da regressão linear (β_0 , β_1 = coeficientes linear e angular, respectivamente) e valores da Estatística F, para as amostras de PVC/PEBD. (Os números entre parêntese representam os graus de liberdade do teste F)..

Amostras		F	B_0	B_1
PVCA/PEBD	** 1	297,23 (1,22)	0,2153	-0,0013
9:1	2	0,05 (1,11)	0,2586	-0,0001
PVCA/PEBD	** 1	56,71 (1,24)	0,4740	-0,0011
1:1	2	4,71 (1,14)	0,5471	0,0004
PVCA/PEBD	** 1	210,99 (1,22)	0,3001	-0,0017
1:9	2	4,87 (1,11)	0,4067	-0,0012
PVCB/PEBD	** 1	149,90 (1,21)	0,3486	-0,0015
9:1	2	0,74 (1,10)	0,4075	0,0003
PVCB/PEBD	** 1	187,75 (1,24)	0,5051	-0,0012
1:1	** 2	104,96 (1,19)	0,6136	0,0015
PVCB/PEBD	** 1	59,77 (1,21)	0,3363	-0,0013
1:9	2	7,69 (1,12)	0,3212	-0,0015

** = $P < 0,01$