

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química**

**COMPORTAMENTO DE FASES DE SOLUÇÕES
BINÁRIAS E TERNÁRIAS DE POLI(ETILENO-*co*-
ÁLCOOL VINÍLICO), POLI(METACRILATO DE
METILA) E DIMETILFORMAMIDA**

Tese de Doutorado

Juliana Aristéia de Lima

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Isabel Felisberti

Campinas – SP
Novembro de 2008

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

L628c	Lima, Juliana Aristéia de. Comportamento de fases de soluções binárias e ternárias de poli(etileno-co-álcool vinílico), poli(metacrilato de metila) e dimetilformamida / Juliana Aristéia de Lima. -- Campinas, SP: [s.n], 2008. Orientadora: Maria Isabel Felisberti. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Separação de fases induzida termicamente (TIPS). 2. Blendas. 3. Poli(etileno-co-álcool vinílico). 4. Diagrama de fases. I. Felisberti, Maria Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	--

Título em inglês: Phase behavior of binary and ternary solutions of poly(ethylene-co-vinyl alcohol), poly(methyl methacrylate) and dimethylformamide

Palavras-chaves em inglês: Thermally induced phase separation (TIPS), Blends, Poly(ethylene-co-vinyl alcohol), Phase diagram

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Maria Isabel Felisberti (orientadora), Alfredo Tibúrcio Nunes Pires (DQ-UFSC), Adley Forti Rubira (DQ-UFM), Watson Loh (IQ-UNICAMP), Maria do Carmo Gonçalves (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 06/11/2008

Benditas sejam as dificuldades que nos agridem e fazem pensar.
Benditas sejam as horas que gastamos em função do bem eterno.
Bendito seja quem nos maltrata à primeira vista e nos ajuda a melhorar.
Bendito seja quem não nos conhece e não acredita em nós.
Bendito seja quem nos compara com vagabundos e indolentes.
Bendito seja quem nos expulsa, como párias ou fanáticos.
Bendito seja a mão que nos nega o cumprimento.
Bendito seja quem quer nos esquecer, impaciente.
Bendito seja quem nos nega o pão de cada dia.
Bendito seja quem nos ataca por ignorância e covardia.
Bendito seja quem nos experimenta no correr do tempo.
Bendito seja quem nos faz chorar nos caminhos.
Bendito seja quem não agrada no momento.
Bendito seja quem exige de nós a perfeição.
Benditos sejam os que nos maltratam o coração porque, verdadeiramente, são estes,
meus filhos, os nossos vigilantes e os que nos ajudam a seguir o Cristo com maior
segurança, pois Deus, através deles, nos ajuda na auto educação, de maneira
que fiquem abertas todas as portas para o Amor Universal.

São Francisco de Assis

Dedico este trabalho ao meu eterno melhor amigo:

Thor

(em memória)

Agradeço aos meus pais, Luiz e Margarida, que são tudo isso...

*uma beleza imensa
Toda a recompensa de um amor sem fim
Vocês são isso, uma nuvem calma
No céu de minh'alma
É ternura em mim*

*Vocês são isso, estrela matutina
Luz que descortina um mundo encantador
Vocês são isso, parto de ternura
Lágrima que é pura
Paz do meu amor!*

Luiz Vieira

*Obrigada, obrigada e obrigada.....
por serem o meu coração...sem vocês nada
seria tão verdadeiro, nada seria feito
com tanta paixão...*

Eu amo vocês ...

*Agradeço ao meu marido, Leonardo, por todo amor,
carinho e companherismo...em todos esses anos.*

“O amor e o desejo são as asas do espírito das grandes façanhas”

Johann Goethe

Eu amo você ...

Agradecimentos

- A Bel, pela orientação, dedicação, confiança, incentivo para que eu buscasse os meus objetivos, por sempre exigir tanto de mim ... pelas conversas e principalmente pela amizade construída;
- A Professora Maria do Carmo pela excelente convivência, incentivo e confiança;
- A Professora Inez Valéria pelos conselhos e excelente convivência;
- Aos meus queridos irmãos, Everaldo e Fernando, por sempre acreditarem e torcerem por mim. Eu amo vocês !!
- A minha querida prima Mônica por estar sempre presente, pelo amor incondicional e pela confiança.
- Ao meu avô querido que despertou em mim à vontade de ser alguém neste mundo tão grande e tão cheio de obstáculos...pelo incentivo...e por sempre me inspirar...que bom seria se você fosse realmente imortal....
- Aos meus amigos do coração, Emerson (Hermes), Carlão (Japa) e Carol Sanches por estarem sempre ao meu lado...pelos caminhos que trilhamos juntos nessa vida ... e pelos que ainda estão por vir...Obrigada queridos !!!!
- A minha amiga e madrinha Maria Cecília (Ciça) pelo incentivo em todos os momentos, pelas conversas intermináveis ... pela amizade que construímos juntas todos os dias ... e principalmente por dividir comigo o que lhe é mais sagrado...
- Aos colegas de laboratório pela acolhida e incentivo: Viviane, Cassiane, Ciça, Eduardo (Dú), Emerson, Manuela, Fabiana, Mariana, Jonathan, Geovanna, Caio, Daniel, Ricardo, Débora, Antônio, Lili, Clodoaldo, Renato, Rose, Diva.

- A todos os amigos que de alguma forma sempre estão na torcida !!!!
- Ao CNPq, pelo apoio financeiro.
- A CPG, pela competência, disponibilidade e apoio.
- A Fabiana do DSC pela disponibilidade em ajudar sempre.
- Aos funcionários do IQ pela disponibilidade e eficiência.

CURRICULUM VITAE

01/01/1978, brasileira de São Paulo, SP

1. FORMAÇÃO ACADÊMICA

1.1. Doutorado em Química

Instituto de Química – UNICAMP, 08/2004 a 10/2008:

Comportamento de Fases de Soluções Binárias e Ternárias de Poli(etileno-co-álcool vinílico), Poli(metacrilato de metila) e Dimetilformamida, CNPq: 141978/2004-0, Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Felisberti, Departamento de Físico-Química.

1.2. Mestrado em Química

Instituto de Química – UNICAMP, 05/2003 a 07/2004:

Blendas de Poli(hidroxibutirato) e Elastômeros de Epicloridrina, CNPq: 132984/2003-2, Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Felisberti, Departamento de Físico-Química.

1.3. Bacharel em Química

Instituto de Química – UNICAMP, 02/1997 a 07/2001.

2. Experiência Profissional

2.1. 05/2002 a 04/2003: Química Júnior - Mamoré Mineração e Metalurgia - GRUPO PARANAPANEMA.

Coordenação do desenvolvimento de análises de nióbio e tântalo; elaboração e certificação de métodos analíticos. Análises de Rotina: Fluorescência de Raios-X, Espectroscopia de Absorção Atômica e Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Acoplado (ICP-OES).

2.2. 06/2001 a 05/2002: Estágio na área de Pesquisa e Desenvolvimento do Grupo Sika S/A. Experiência em laboratório químico e controle de qualidade, vivência em GMP; conhecimentos: ISO 9000, ISO 14000, OSHA e 5S.

3. Formação Complementar

3.1. XXIII Summer School on Membranes – SMART MATERIALS, Praga, República Tcheca, 03 - 06 de setembro de 2007.

3.2. “VII Curso de Fluorescência de Raios-X” - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, Laboratório de Caracterização Tecnológica - USP - 2003 - 20 horas.

3.3. Curso de “Preparação de Amostras Visando Técnicas Espectroscópicas” - Instituto de Química/ Associação Brasileira de Química - USP - 2002 - 21 horas.

4. Produção Científica

4.1. Publicações

4.1.1. Artigos Publicados

4.1.1.2. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and Poly(methyl methacrylate) Blends: Phase Behavior and Morphology. Lima, J.A.; Felisberti, M. I. *European Polymer Journal*, 44, 1140-1148, 2008.

4.1.1.2. Poly(hydroxybutyrate) and Epichlorhydrin Elastomers Blends: Phase Behavior and Morphology. Lima, J.A.; Felisberti, M. I. *European Polymer Journal*, 42, 602-614, 2006.

4.2. Resumo de trabalho científico apresentado em congressos

4.2.1. Phase Behavior of the EVOH/PMMA/DMF Solution. Lima, J.A.; Felisberti, M. I. Polymer Blends 2007 - 9th EUROPEAN SYMPOSIUM, Palermo, Itália, 9 – 12 de setembro de 2007, apresentação na forma de pôster, impresso: Book of Abstracts, trabalho P11, p. 52.

4.2.2. Estudo da Separação de Fases de Blendas de Poli(etileno-co-álcool vinílico) e Poli(metacrilato de metila) através de análise Térmica e Microscopia Ótica. Lima, J.A.; Felisberti, M. I. CBECimat 2006 - 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Paraná, 15 – 19 de novembro de 2006, apresentação na forma de pôster, CD-Rom, trabalho 402-019, p. 8167.

4.2.3. Blendas de Poli(etileno-co-álcool vinílico) e Poli(metacrilato de metila). Lima, J.A.; Felisberti, M. I. CBPol 2005 - 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, São Paulo, 06 – 10 de novembro de 2005, apresentação na forma de pôster, CD-Rom, trabalho 077-576, p. 759.

4.2.4. Investigação da Miscibilidade de Blendas de Poli(hidróxibutirato) e Poli(epicloridrina), através de Análise Dinâmico Mecânica (DMA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Microscopia Ótica. Sulmat 2004 - II Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul, Joinville, Santa Catarina, 14 - 17 de setembro de 2004, apresentação oral, impresso: Caderno de Resumos, trabalho TP-062, p. 58.

4.2.5. Preparation and Thermal Analysis of Poly(3-Hydroxybutyrate) and Poly(epichlorohydrin) Elastomers Blends. SBPMat Brazil - II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro, 26 - 29 de outubro de 2003, apresentação na forma de pôster, impresso: Caderno de Resumos, trabalho TP-062, p. 97.

4.3. Participação em eventos científicos

4.3.1. Polymer Blends 2007 - 9th EUROPEAN SYMPOSIUM, Palermo, Itália, 9 – 12 de setembro de 2007.

4.3.2. CBECimat 2006 - 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, Paraná, 15 – 19 de novembro de 2006.

4.3.3. CBPol 2005 - 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, São Paulo, 06 – 10 de novembro de 2005.

4.3.4. Sulmat 2004 - II Congresso em Ciências de Materiais do Mercosul, Joinville, Santa Catarina, 14 - 17 de setembro de 2004.

4.3.5. SBPMat Brazil - II Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Rio de Janeiro, 26 - 29 de outubro de 2003.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas blendas de poli(etileno-*co*-álcool vinílico) (EVOH), um copolímero semicristalino que combina segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos e poli(metacrilato de metila) (PMMA), um polímero amorfo e hidrofílico. As blendas de EVOH, com teor de etileno variando de 27 a 44 mol %, e PMMA foram preparadas por *casting* a partir de soluções em DMF, e por mistura mecânica em um mini-misturador, objetivando: *i*) avaliar o comportamento de fases e a morfologia das blendas, EVOH/PMMA, em função da composição das misturas, do teor de etileno nos copolímeros de EVOH e do método de preparação; *ii*) obter os diagramas de fases das soluções binárias, EVOH/DMF, e ternárias, EVOH/PMMA/DMF, através do processo de separação de fases induzido termicamente (*TIPS*). O comportamento de fases das blendas, EVOH/PMMA, foi estudado através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Dinâmico-Mecânica (DMA). A morfologia das blendas foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). As blendas independentemente do modo de preparação e da composição são imiscíveis. Como consequência desta imiscibilidade, as temperaturas de fusão (T_f) e cristalização (T_c) não são afetadas pela presença de PMMA. A morfologia das blendas varia com a composição e método de preparação. As blendas obtidas pelo método mecânico são compactas, apresentando morfologia de fase dispersa em uma matriz, com inversão de fases em aproximadamente 50 % em massa de cada componente. As soluções binárias, EVOH/DMF, e ternárias, EVOH/PMMA/DMF, foram submetidas a ensaios para a determinação das temperaturas de turvamento (T_{turv}) por microscopia ótica, e de cristalização dinâmica (T_{cd}), por DSC. As soluções binárias apresentaram comportamento UCST (upper critical solution temperature), sendo que a separação

de fases L-L ocorre a temperaturas superiores à separação de fases S-L. O modelo de interações binárias prevê que a curva de separação L-L para as soluções EVOH-38/DMF esteja situada a temperaturas superiores em relação às soluções EVOH-32/DMF e indica que a separação de fases resulta da baixa afinidade entre segmentos hidrofóbicos do EVOH com os segmentos do polímero contendo hidroxila e com o solvente, DMF, concordando com os dados obtidos experimentalmente. Filmes de EVOH obtidos pela evaporação do solvente mostraram-se densos, sem a presença de poros. As soluções ternárias também apresentaram comportamento UCST, resultando em duas fases macroscópicas, F1 e F2, à temperatura ambiente. A composição destas fases foi determinada por Análise Termogravimétrica (TGA), e os resultados mostraram que uma das fases macroscópicas é rica em EVOH e outra fase é rica em PMMA. As blendas resultantes da secagem dos sistemas ternários apresentaram duas camadas: uma densa e rica em PMMA e outra porosa e rica em EVOH. A presença de PMMA foi decisiva à formação de estruturas porosas.

ABSTRACT

In this work blends of poly (ethylene-*co*-vinyl alcohol) (EVOH), a semicrystalline copolymer which combines hydrophobic and hydrophilic segments and poly (methyl methacrylate) (PMMA), an amorphous and hydrophilic polymer were studied. EVOH blends, with ethylene content ranging from 27 to 44 mol% and PMMA were prepared by *casting* from solutions in DMF, and by mixing into a mini-mixer, with the objective of: *i*) evaluate the phase behavior and the morphology of the blends, EVOH/PMMA, depending on the composition of mixtures, the ethylene contents in the copolymers of EVOH and the conditions of mixing; *ii*) obtain the phase diagrams of the binary and ternary solutions, EVOH/DMF and EVOH/PMMA/DMF, respectively, by the process of thermally induced phase separation (*TIPS*). The phase behavior of the blends, EVOH / PMMA, was investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA). The morphology of the blends was investigated by Scanning Electron Microscopy (SEM). The blends independently of the method of preparation and of the composition are immiscible. As a result of immiscibility, the melting temperature (T_m) and the crystallization temperature (T_c) are not affected by the presence of PMMA. The morphology of the blends varies with the composition and with the method of preparation. The blends produced by the mechanical method is compact, showing morphology of dispersed phase in a matrix, with inversion of phases in about 50% by weight of each component. The binary solutions, EVOH-38/DMF and EVOH-32/DMF, were submitted to experiments to determine the cloud temperature (T_{cloud}) by optical microscopy, and the dynamic crystallization (T_{cd}), by DSC. The binary solutions show UCST behavior (upper critical solution temperature), and the L-L phase separation occurs

at higher temperatures than the S-L phase separation. The binary interaction model provides the L-L line to the EVOH-38/DMF, solutions which was situated at higher temperatures than the EVOH-32/DMF solutions and indicates that the phase separation results from the low affinity between the hydrophobic segments of EVOH with the segments of the polymer containing hydroxyl and the solvent, DMF, which agrees with the data obtained experimentally. Films of EVOH obtained by the solvent evaporating seemed to be dense, without the presence of pores. The ternary solutions also had UCST behavior, resulting in two macroscopic phases, F1 and F2, at room temperature. The phase compositions were determined by Thermogravimetric Analysis (TGA), and the results showed that one of the macroscopic phases is rich in EVOH and the other phase is rich in PMMA. The blends resulting from drying of ternary systems had two layers: a dense and rich in PMMA and another porous and rich in EVOH. The presence of PMMA was crucial to the formation of porous structures.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Polímeros utilizados.

Tabela 1.2. Área dos picos deconvoluídos, pelo ajuste Gaussiano, relacionados às regiões dos grupos COH e CH₂ para cada um dos copolímeros de EVOH.

Tabela 1.3. Temperaturas de transição vítreas (T_g) obtidas por DMA e DSC para o EVOH, PMMA e para as blendas, EVOH/PMMA. ΔT_g representa a diferença entre os valores encontrados para T_g a partir das duas técnicas citadas.

Tabela 1.4. Resultados obtidos por DSC referentes ao resfriamento e ao segundo aquecimento do EVOH e das blendas, EVOH/PMMA.

Tabela 2.1. Polímeros utilizados.

Tabela 2.2. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) para as frações volumétricas (ϕ) de EVOH nas soluções binárias, EVOH/DMF.

Tabela 2.3. Parâmetro de solubilidade.

Tabela 2.4. Parâmetro de solubilidade de *Hansen* para o etileno, álcool vinílico e DMF ^[34].

Tabela 2.5. Densidade de energia de interações binárias inter e intrasegmental.

Tabela 2.6. Temperatura de fusão (T_f), temperatura de fusão no equilíbrio (T_{fe}) para as soluções EVOH/DMF, com diferentes concentrações volumétricas, e temperatura de fusão no equilíbrio (T_{fe}^0) para os copolímeros, EVOH-38 e EVOH-32 puros.

Tabela 3.1. Polímeros utilizados.

Tabela 3.2. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$.

Tabela 3.3. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$.

Tabela 3.4. Parâmetro de solubilidade.

Tabela 3.5. Composição das fases, F1 e F2, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$), das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$.

Tabela 3.6. Composição das fases, F1 e F2, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$), das soluções ternárias EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$.

ÍNDICE DE TABELAS – Apêndice

Tabela 1. Soluções ternárias (EVOH/PMMA/DMF) com composição conhecida, utilizadas para a construção das curvas de calibração, processos de perda de massa de cada um dos componentes da solução nos diferentes processos de degradação térmica e a variação entre a fração mássica esperada e a determinada para cada um dos componentes majoritários nas fases, F1 e F2.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação esquemática do processo de obtenção de blendas poliméricas por mistura mecânica ^[12].

Figura 1.2. Mecanismo proposto por Scott e cols para o desenvolvimento da morfologia inicial de uma blenda durante o seu processamento ^[12].

Figura 1.3. Modos de quebra de uma gota em um fluxo extensional ^[18].

Figura 1.4. Estrutura química do poli(etileno-*co*-álcool vinílico).

Figura 1.5. Estrutura do PMMA.

Figura 1.6. Possíveis taticidades do poli(metacrilato de metila) (PMMA).

Figura 1.7. Mini-misturador LMM-Laboratory Mixing Molder (ATLAS EVALUATION PRODUCTS).

Figura 1.8: Espectro de RMN ¹³C, em CDCl₃, para o PMMA.

Figura 1.9 Ampliação do Espectro de ¹³C-RMN para o PMMA: (A) região da carbonila e (B) região da metila.

Figura 1.10. Espectro de RMN ¹³C para os copolímeros de EVOH no estado sólido. (■) EVOH-27, (■) EVOH-32, (■) EVOH-38, (■) EVOH-44.

Figura 1.11. Fotografias da blenda EVOH/PMMA (50/50) obtida por *casting*, mostrando a separação macroscópica de fases.

Figura 1.12. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para o EVOH, PMMA e as blendas (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA e (D) EVOH-44/PMMA. Taxa de aquecimento de 20°C/min.

Figura 1.13. Dependência da temperatura de transição vítrea, determinada por DSC, em função da composição das blendas; (■) T_g a mais baixa temperatura e (■) T_g a mais alta temperatura para: (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA e (D) EVOH-

44/PMMA.

Figura 1.14. (A) Módulo de perda (E'') em função da temperatura, para o EVOH, PMMA e para as blendas EVOH/PMMA; (■) 0, (■) 20, (■) 40, (■) 50, (■) 60, (■) 80 e (■) 100 wt % EVOH.

Figura 1.15. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa para o EVOH, e para as blendas (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA e (D) EVOH-44/PMMA. Taxa de resfriamento 20°C/min.

Figura 1.16. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, para os polímeros puros e para as blendas: (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA e (D) EVOH-44/PMMA; (■) 0, (■) 20, (■) 40, (■) 50, (■) 60, (■) 80 e (■) 100 wt % de EVOH.

Figura 1.17. Modelos mecânicos, em série e em paralelo, que descrevem o comportamento das fases independentes.

Figura 1.18. Módulo de armazenamento (E') a 170 °C para as blendas EVOH/PMMA. Modelo em paralelo (-), modelo em série (-) e dados obtidos experimentalmente (■).

Figura 1.19. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as blendas: (A-B-C) EVOH-27/PMMA, (D-E-F) EVOH-32/PMMA, (G-H-I) EVOH-38/PMMA e (J-L-M) EVOH-44/PMMA. Nas seguintes composições: (A-D-G-J) 20/80, (B-E-H-L) 50/50 e (C-F-I-M) 80/20.

Figura 2.1. Representação do modelo de rede de Flory-Huggins.

Figura 2.2. (A) Diagrama de fases de um sistema binário líquido-líquido; (B) variação da energia livre de Gibbs de mistura em função da composição para uma dada temperatura^[5].

Figura 2.3. Ilustração esquemática da separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (NG): (I) evolução esquemática do perfil da fase; (II) morfologia da estrutura de fase resultante^[1].

Figura 2.4. Ilustração esquemática da separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal (SD): (I) evolução esquemática de concentração da fase; (II) morfologia da estrutura de fase resultante^[1].

Figura 2.5. Fotografias das etapas de preparação das soluções binárias homogêneas.

Figura 2.6. Esquema de preparação da amostra para observação no microscópio ótico.

Figura 2.7. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para as soluções: (A) EVOH-38/DMF e (B) EVOH-32/DMF. Taxa de resfriamento de 10°C/min.

Figura 2.8. Diagrama de fases, experimental, para as soluções EVOH/DMF. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) (—) e (—) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) (▲) e (▲) para as soluções EVOH-38/DMF e EVOH-32/DMF, respectivamente.

Figura 2.9. Modelo simplificado das etapas de formação das fases, seguido da união e crescimento das gotas até a etapa de cristalização da matriz ^[16].

Figura 2.10. Representação esquemática da formação de ligações de hidrogênio entre os dióis e o EVOH.

Figura 2.11. Representação esquemática da formação de ligações de hidrogênio entre EVOH e DMF.

Figura 2.12. Densidade de energia binária (B) em função da concentração volumétrica de DMF, para as soluções binárias EVOH-38/DMF (▲) e EVOH-32/DMF (■).

Figura 2.13. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para o EVOH e as soluções: (A) EVOH-38/DMF e (B) EVOH-32/DMF. Taxa de aquecimento de 10°C/min.

Figura 2.14. Gráfico de Hoffman-Weeks para o EVOH puro isotermicamente cristalizado, (A) EVOH-38 e (B) EVOH-32 e nas soluções, (C) EVOH-38/DMF e (D) EVOH-32/DMF. (□) 0,08; (○) 0,16; (Δ) 0,25; (▽) 0,34 e (◇) 0,44 (v/v) de EVOH.

Figura 2.15. Micrografias obtidas por microscopia ótica, com contraste de fase, para a solução EVOH-32/DMF com concentração de $\phi_{EVOH-32} = 0,16$ e $\phi_{DMF} = 0,84$ em função da temperatura.

Figura 2.16. Micrografias obtidas por microscopia ótica, com contraste de fase, para a solução EVOH-38/DMF com concentração de $\phi_{EVOH-38} = 0,16$ e $\phi_{DMF} = 0,84$ em função da temperatura.

Figura 2.17. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para as

superfícies fraturadas de EVOH-38, provenientes das soluções binárias EVOH-38/DMF. Composição das soluções binárias: (A) 0,08, (B) 0,25 e (C) 0,44 (v/v) de EVOH-38.

Figura 2.18. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para as superfícies fraturadas de EVOH-32, provenientes das soluções binárias EVOH-32/DMF. Composição das soluções binárias: (A) 0,08, (B) 0,25 e (C) 0,44 (v/v) de EVOH-32.

Figura 3.1. Diagrama de fases ternário para um sistema envolvendo dois polímeros e um solvente.

Figura 3.2. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para as soluções: (A) e (C) EVOH-38/PMMA/DMF e (B) e (D) EVOH-32/PMMA/DMF. As soluções (A) e (B) apresentam fração volumétrica de DMF na solução ternária de 0,83 e (C) e (D) 0,92. Taxa de resfriamento de 10°C/min. ϕ_{EVOH} = fração volumétrica de EVOH na solução ternária.

Figura 3.3. Diagrama de fases experimental para as soluções EVOH/PMMA/DMF. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) em função da fração volumétrica de EVOH nas soluções ternárias com fração volumétrica de DMF igual a (A) 0,92 e (B) 0,83. EVOH-38/PMMA/DMF: (—) T_{turv} e (▲) T_{cd} ; EVOH-32/PMMA/DMF: (—) T_{turv} e (▲) T_{cd} .

Figura 3.4. Fases denominadas F1 e F2, formadas a partir das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, a temperatura ambiente (25°C ± 5).

Figura 3.5. Diagramas de fases a temperatura ambiente (25°C ± 5) das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$. (A) EVOH-38/PMMA/DMF e (B) EVOH-32/PMMA/DMF. Porcentagem em massa de cada um dos componentes da solução ternária inicial, EVOH/PMMA/DMF: (a) 4/16/80, (b) 8/12/80, (c) 10/10/80 (d) 12/8/80 e (e) 16/4/80.

Figura 3.6. Diagramas de fases a temperatura ambiente (25°C ± 5) das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$. (A) EVOH-38/PMMA/DMF e (B) EVOH-32/PMMA/DMF. Porcentagem em massa de cada um dos componentes da solução ternária, EVOH/PMMA/DMF: (a) 2/8/90, (b) 4/6/90, (c) 5/5/90, (d) 6/4/90 e (e) 8/2/90.

Figura 3.7. Diagramas de fases, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$), das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, englobando as composições com $\phi_{DMF} = 0,92$ e $\phi_{DMF} = 0,83$. (A) EVOH-38/PMMA/DMF e (B) EVOH-32/PMMA/DMF. Porcentagem em massa de cada um dos componentes da solução ternária, EVOH/PMMA/DMF: (a) 2/8/90, (b) 4/6/90, (c) 5/5/90, (d) 6/4/90, (e) 8/2/90, (f) 4/16/80, (g) 8/12/80, (h) 10/10/80 (i) 12/8/80 e (j) 16/4/80.

Figura 3.8. Micrografias obtidas por microscopia ótica, com contraste de fase, a 120°C para a solução: (a) EVOH-38/PMMA/DMF com $\phi_{EVOH-32} = 0,04$, $\phi_{PMMA} = 0,04$ e $\phi_{DMF} = 0,92$ a 120°C e (b) EVOH-32/PMMA/DMF com $\phi_{EVOH-32} = 0,085$, $\phi_{PMMA} = 0,085$ e $\phi_{DMF} = 0,83$.

Figure 3.9. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das fraturas sob nitrogênio líquido das blendas EVOH-32/PMMA. (A) e (C): (20/80) e (B) e (D): (40/60), preparadas pelo processo *TIPS* a partir das soluções ternárias contendo 0,83 (v/v) de DMF.

Figura 3.10. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para EVOH-32, PMMA e as blendas EVOH-32/PMMA, contendo 20 e 40% em massa de EVOH. Dados referentes ao segundo aquecimento à taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (■) PMMA, (■) 20/80, (■) 40/60 e (■) EVOH-32.

ÍNDICE DE FIGURAS – Apêndice

Figura 1. Curvas termogravimétricas para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$, em atmosfera inerte. (●) EVOH; (●) PMMA; (●) 0,04/0,13/0,83; (●) 0,07/0,10/0,83; (●) 0,085/0,085/0,83; (●) 0,10/0,07/0,83; (●) 0,13/0,04/0,83. Taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 2. Curvas termogravimétricas para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$, em atmosfera inerte. (●) EVOH; (●) PMMA; (●) 0,04/0,13/0,83; (●) 0,07/0,10/0,83; (●) 0,085/0,085/0,83; (●) 0,10/0,07/0,83; (●) 0,13/0,04/0,83. Taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 3. Curvas termogravimétricas diferenciais para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$, em atmosfera inerte. (●) EVOH; (●) PMMA; (●) 0,04/0,13/0,83; (●) 0,07/0,10/0,83; (●) 0,085/0,085/0,83; (●) 0,10/0,07/0,83; (●) 0,13/0,04/0,83. Taxa de aquecimento: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 4. Curvas termogravimétricas diferenciais para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$, em atmosfera inerte. (●) EVOH; (●) PMMA; (●) 0,04/0,13/0,83; (●) 0,07/0,10/0,83; (●) 0,085/0,085/0,83; (●) 0,10/0,07/0,83; (●) 0,13/0,04/0,83. Taxa de aquecimento: 20°C/min.

Figura 5. Curvas de calibração para os diferentes processos de perda de massa: (■) 1º Processo, (▲) 2º Processo, (●) 3º Processo e (▼) 4º Processo de perda de massa.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO GERAL	01
OBJETIVOS E ESTRATÉGIAS ADOTADAS	05
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	07
<u>CAPÍTULO 1 - BLENDS EVOH/PMMA</u>	09
1 – INTRODUÇÃO	10
1.1 – Blendas Poliméricas	10
<i>1.1.1 - Aspectos Termodinâmicos</i>	10
<i>1.1.2 - Miscibilidade e Compatibilidade</i>	13
<i>1.1.3 - Métodos de Obtenção de Blendas Poliméricas</i>	15
<i>1.1.3.1- Blendas em Solução (“casting”)</i>	15
<i>1.1.3.2- Mistura Mecânica</i>	16
<i>1.1.4- Morfologia de Blendas Poliméricas</i>	18
<i>1.1.5 – Blendas em Estudo</i>	22
<i>1.1.5.1 - Poli(etileno-co-álcool vinílico)</i>	22
<i>1.1.5.2 - Poli(metacrilato de metila)</i>	25
<i>1.1.5.2.1 – Taticidade do PMMA</i>	27
<i>1.1.5.3 - Blendas de Poli(etileno-co-álcool vinílico) e Poli(metacrilato de metila)</i>	29
2 - OBJETIVOS	30
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31
3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS	31
3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PUROS	31
<i>3.2.1 – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (¹³C-RMN)</i>	31
<i>3.2.2 – Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)</i>	32

3.3 - OBTENÇÃO DAS BLENDA EVOH/PMMA	32
3.3.1 – <i>Preparação das Blendas EVOH/PMMA, pelo método casting</i>	32
3.3.2 – <i>Preparação de Blendas EVOH/PMMA, utilizando um mini-misturador</i>	33
3.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA: EVOH/PMMA	34
3.4.1 - <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	34
3.4.2 - <i>Análise Dinâmico Mecânica (DMA)</i>	34
3.4.3 - <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	35
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 – <i>Caracterização dos Poli(metacrilato de metila): (^{13}C-RMN)</i>	36
4.2 – <i>Caracterização dos Poli(etileno-co-álcool vinílico): (^{13}C-RMN)</i>	38
4.3 – <i>Blendas de EVOH/PMMA</i>	42
4.3.1 – <i>Prévio Estudo das Blendas EVOH/PMMA, pelo método casting</i>	42
4.3.2 – <i>Blendas EVOH/PMMA, preparadas no mini-misturador</i>	43
4.3.2.1 – <i>Comportamento de Fases: Transição Vítrea</i>	43
4.3.2.2 - <i>Cristalização e Fusão do EVOH Puro e nas Blendas</i>	51
4.3.2.3 – <i>Morfologia das Blendas EVOH/PMMA</i>	57
5 - CONCLUSÕES PARCIAIS	64
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
<u>CAPÍTULO 2 - SOLUÇÕES BINÁRIAS EVOH/DMF</u>	71
1 – INTRODUÇÃO	72
1.1 - Soluções Poliméricas	72
1.2 - Termodinâmica de Soluções Poliméricas	72
1.2.1 - <i>Modelo de Flory-Huggins (F-H)</i>	72
1.2.2 - <i>Equilíbrio de Fases em Sistemas Poliméricos</i>	75
1.2.3 - <i>Processos de Indução da Separação de Fases em Soluções Poliméricas</i>	79
1.2.3.1 - <i>Processo de separação de fases induzida termicamente (TIPS)</i>	79

1.2.4 - Mecanismos de Separação de Fases	81
1.2.4.1 - Nucleação e Crescimento (NG)	82
1.2.4.2 - Decomposição Espinodal (SD)	83
1.2.5 - Soluções binárias de EVOH	85
2 - OBJETIVOS	87
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	88
3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS	88
3.2 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES BINÁRIAS EVOH/DMF	88
3.3 – OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS	89
3.3.1 - Microscopia ótica (MO) – Obtenção da temperatura de turvamento (T_{turv})	89
3.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) – Obtenção da temperatura de cristalização dinâmica ($T_{c_{din}}$)	90
3.3.3 - Determinação da temperatura de fusão no equilíbrio (T_{fe}^0)	91
3.3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	92
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
4.1 – Diagrama de Fases das Soluções Binárias EVOH/DMF	93
4.1.1 – Estudo da Separação de fases Líquido-líquido (L-L)	96
4.1.2 – Estudo do Comportamento de Fusão dos Sistemas EVOH/DMF	106
4.2 – Morfologia das Soluções Binárias, EVOH/DMF, e das Superfícies Fraturadas de EVOH	111
5 - CONCLUSÕES PARCIAIS	117
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
<u>CAPÍTULO 3- SOLUÇÕES TERNÁRIAS EVOH/PMMA/DMF</u>	121
1 – INTRODUÇÃO	122
1.1 – Diagrama de Fases de Soluções Ternárias	122

<i>1.2 – Processo de Separação de Fases Induzida Termicamente (TIPS) para Soluções Ternários</i>	125
2 - OBJETIVOS	127
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	128
3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS	128
3.2 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES TERNÁRIAS EVOH/DMF	128
3.3 – OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES TERNÁRIOS	129
<i>3.3.1 - Microscopia ótica (MO) – Obtenção da temperatura de turvamento (T_{turv})</i>	129
<i>3.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) – Obtenção da temperatura de cristalização dinâmica (T_{cd})</i>	129
<i>3.3.3 - Análise Termogravimétrica de Alta Resolução (HR-TGA) - Determinação da composição das fases, F1 e F2</i>	129
3.4 – OBTENÇÃO DAS BLENDS EVOH/PMMA A PARTIR DAS SOLUÇÕES TERNÁRIAS EVOH/PMMA/DMF	130
<i>3.4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	130
<i>3.4.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	131
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	132
<i>4.1 – Diagrama de Fases das Soluções Ternárias EVOH/PMMA/DMF</i>	132
<i>4.2 – Formação das Fases Macroscópicas - F1 e F2</i>	137
<i>4.3 – Morfologia das Soluções Ternárias (EVOH/PMMA/DMF) e das Blends (EVOH/PMMA) obtidas pelo Método Casting</i>	146
5 - CONCLUSÕES PARCIAIS	152
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
<u>CONSIDERAÇÕES FINAIS</u>	155
<u>APÊNDICE I</u>	159

INTRODUÇÃO GERAL

Dentre os métodos usuais para a obtenção de novos materiais, a mistura de dois ou mais polímeros formando uma blenda polimérica, tem recebido destaque nas últimas três décadas. Isto se deve principalmente à possibilidade de obtenção de materiais com propriedades dimensionadas, a partir de polímeros já disponíveis, o que torna a produção de blendas economicamente mais viável do que o investimento em novas rotas sintéticas. Além disso, as várias combinações envolvendo estrutura-propriedade-composição permitem uma grande versatilidade na preparação destes materiais.

A mistura de dois ou mais polímeros envolve uma entropia combinatorial muito baixa ou irrelevante, quando comparada com sistemas de baixa massa molar. Assim a solubilidade mútua de polímeros é governada pela entalpia de mistura, a qual é dependente da natureza e intensidade das interações intermoleculares. Blendas poliméricas são na sua maioria imiscíveis, apresentando multifases com morfologias determinadas pela composição, tensão interfacial e condições de mistura ^[1].

Em blendas miscíveis os polímeros apresentam interações específicas, como por exemplo, interações por ligações de hidrogênio, formação de complexos de transferência de carga, interações iônicas, interações dipolo-dipolo, etc ^[2]. Estas interações são responsáveis pela entalpia negativa de mistura, o que compensa a baixa entropia de mistura, diminuindo a energia livre de Gibbs ^[1,2].

Miscibilidade é o termo mais utilizado para designar soluções poliméricas homogêneas do ponto de vista termodinâmico. O termo miscibilidade está diretamente relacionado com a solubilidade ^[3]. Para qualquer sistema

multicomponente a miscibilidade é uma propriedade muito importante. Isto porque propriedades de relevância ao sistema dependem do mecanismo de separação de fases, do número de fases formadas, da morfologia e da adesão entre as fases ^[4]. Portanto, o desenvolvimento de uma blenda polimérica não é uma tarefa trivial, já que há vários tópicos envolvidos e que devem ser inter-relacionados, como mostra a Figura 1.

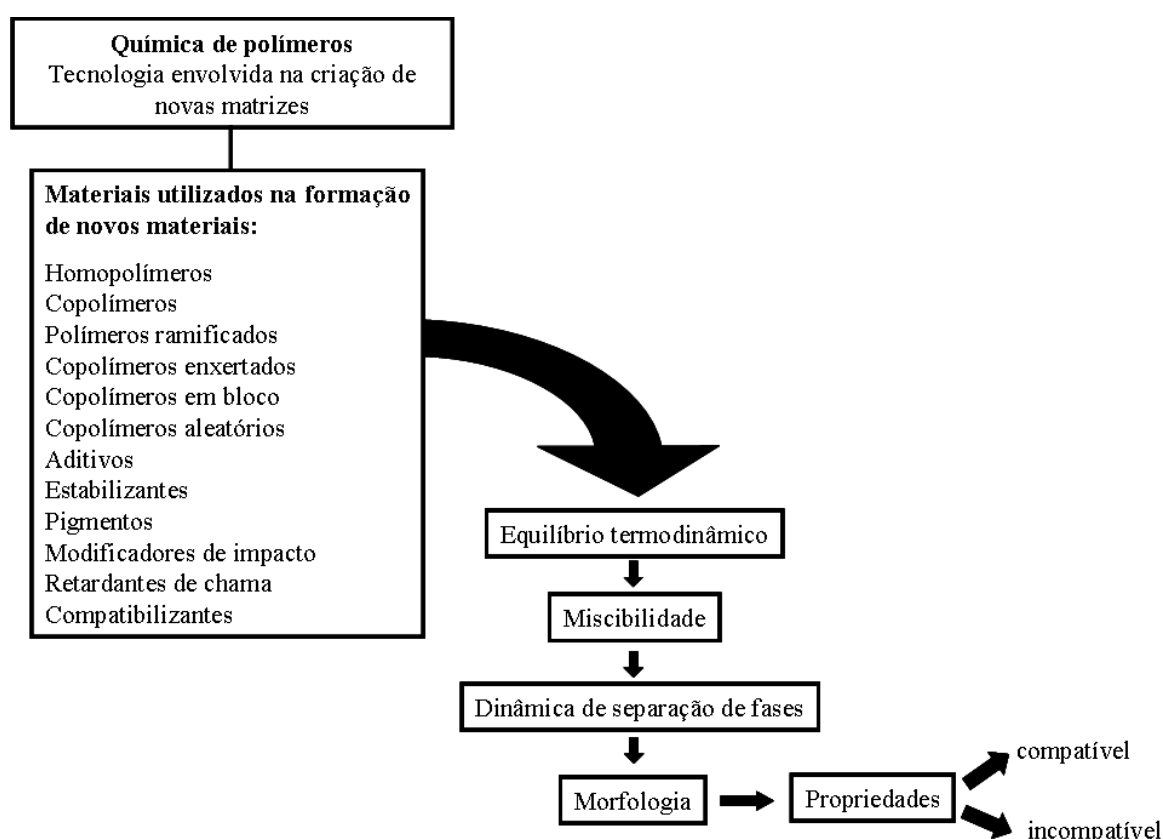


Figura 1. Inter-relação dos vários tópicos envolvidos no desenvolvimento de uma blenda polimérica.

As blendas podem ser preparadas por mistura mecânica de polímeros no estado fundido, dissolução de polímeros em solução seguida da evaporação do solvente

(*casting*) ou precipitação em um não solvente ou, ainda, por polimerização *in situ*. A mistura mecânica é o método mais utilizado industrialmente por razões econômicas e porque permite a mistura de polímeros em grande escala. Já a evaporação de solvente é mais utilizada em escala laboratorial por ser um método de mistura que envolve pequenas quantidades ^[5].

A literatura voltada a blendas descreve principalmente estudos que tem como objetivo melhorar as propriedades indesejadas de certos polímeros. Como por exemplo, a difícil processabilidade do poli(óxido de fenileno) (PPO) ^[6], a baixa flexibilidade do poli(cloreto de vinila) (PVC) ^[7] e a baixa estabilidade térmica do poli(hidróxibutirato) (PHB) ^[8].

A importância do estudo do comportamento de fases de misturas poliméricas com componentes de alta ou baixa massa molar relacionados à pesquisa e ao desenvolvimento de novos produtos é incontestável. Apesar disto, ainda há deficiências nesta área, da mesma forma que estudos envolvendo blendas de copolímeros e homopolímeros ainda apresentam informações pouco exploradas ^[9]. Tais observações tornam a investigação do diagrama de fases de determinada mistura fundamental ao entendimento de suas propriedades e morfologia final.

Um exemplo clássico relacionado ao comportamento de fases e suas possíveis consequências é a produção de materiais poliméricos porosos, como por exemplo, as membranas. Pode-se dizer que a obtenção de uma estrutura polimérica porosa, em geral, é resultado da indução do sistema a uma condição de instabilidade termodinâmica, que resulta na separação de fases e na eventual formação de poros, que são estabilizados através da redução da mobilidade do sistema, podendo ocorrer como consequência da cristalização de um dos seus componentes ^[10].

A maioria dos materiais poliméricos porosos é preparada pela separação de fases

controlada de soluções. Os métodos de separação de fases podem ser classificados, basicamente, em dois diferentes processos: separação de fases induzida termicamente (*TIPS*) e a inversão de fases de um sistema ternário pela adição de um não solvente (*NIP*)^[11].

As propriedades finais de uma blenda polimérica, seja ela porosa ou não, dependem das características da mistura inicial, como por exemplo, da qualidade do solvente, caso este seja utilizado, e do método de mistura. As condições limites para a otimização e formação de determinados materiais podem ser melhor controladas se mais informações sobre o comportamento de fases estiverem disponíveis.

OBJETIVOS E ESTRATÉGIAS ADOTADAS

Este trabalho visa a preparação de blendas de poli(etileno-*co*-álcool vinílico) (EVOH) e poli(metacrilato de metila) (PMMA), por mistura mecânica e a partir de soluções ternárias com subsequente evaporação do solvente, dimetilformamida (DMF) e o estudo do comportamento de fases e morfológico das misturas.

O copolímero EVOH combina segmentos hidrofílicos (contendo grupos hidroxilas) e segmentos hidrofóbicos (etileno) e é comercializado em diferentes composições (27, 32, 38, 44 mol % de etileno). Este copolímero é miscível com poucos polímeros e a miscibilidade só é alcançada quando há interações por ligações de hidrogênio entre os polímeros. Assim, o PMMA foi escolhido como parceiro para o EVOH pelo seu potencial de formar ligações de hidrogênio envolvendo suas carbonilas e as hidroxilas do EVOH. Além disso, o balanço hidrofílico-hidrofóbico determinado pela composição do EVOH pode ser uma componente importante no comportamento de fases de misturas binárias, EVOH/PMMA, e ternárias, EVOH/PMMA/DMF.

Estratégia adotada:

- Estudo do comportamento de fases de blendas, EVOH/PMMA, preparadas por mistura mecânica (*capítulo 1*). As blendas foram caracterizadas pela avaliação das propriedades térmicas (DSC e DMA) e morfológicas (SEM);
- Estudo do comportamento de fases de soluções binárias, EVOH/DMF (*capítulo 2*), e ternárias (*capítulo 3*), EVOH/PMMA/DMF, realizado a partir da indução da separação de fases pelo processo *TIPS*. Os diagramas de fases foram obtidos com base nas temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}),

obtidas por microscopia ótica e DSC, respectivamente. O mecanismo de separação de fases foi investigado por microscopia ótica. A investigação da morfologia dos materiais oriundos das soluções binárias e ternárias foi feita por SEM.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic Press: New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979.
- [2] Gedde, U.W. *Polymer Physics*; Chapman & Hall: London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1995.
- [3] Thomas, D.A.; Sperling, L.H. *Polymer Blends: Interpenetrated Polymer*; Paul, D.R.; Newman, S., Academic Press: New York, 1978.
- [4] Elias, H.G. *An Introduction to Polymer Science*, VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997.
- [5] Ultracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends*; Hanser Publishers: New York, 1990.
- [6] Marcos, J.I.; Orlandi, E.; Zerbi, G. *Polymer*, 31, 1889-1903, 1990.
- [7] Meng, Y. Z.; Tjong, S. C. *Polymer*, 40, 2711-2718, 1999.
- [8] Lima, J. A.; Felisberti, M. I. *European Polymer Journal*; 42, 602-614, 2006
- [9] Madbouly, S.A.; Wolf, B.A. *Journal of Chemical Physics*, 117, 7357-7363, 2002.
- [10] Kesting, R.E. *Synthetic Polymeric Membranes*, John Wiley & Sons: New York, 1985.
- [11] Matsuyama, H.; Tachibana, M.; Taisuke, M.; Teramoto, M. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 3205-3209, 2002.

Capítulo 1:

BLENDAS EVOH/PMMA

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros. Podem ser homogêneas ou heterogêneas, sendo que para o último caso as dimensões das fases variam desde nanômetros até micrometros.

1.1.1 – Aspectos Termodinâmicos

O termo miscibilidade pode ser definido como a capacidade para dois polímeros se misturarem a nível molecular, resultando em uma fase homogênea.

Quando dois polímeros são misturados, independentemente do método utilizado, o resultado mais comum é a obtenção de uma mistura heterogênea. A razão para dois polímeros não serem usualmente miscíveis torna-se aparente através de simples considerações termodinâmicas.

A energia livre de mistura de Gibbs (ΔG_m) para uma mistura é dada pela equação:

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

onde, T é a temperatura absoluta, ΔH_m e ΔS_m são a entalpia e a entropia de mistura, respectivamente.

Um critério necessário, porém não suficiente, para que uma solução polimérica seja termodinamicamente estável é que a energia livre de mistura de Gibbs (ΔG_m) seja negativa ^[1]. Além disso, deve ser verificada a segunda derivada da energia

livre de Gibbs de mistura em relação a composição, com temperatura e pressão constantes. Para que a existência de uma só fase seja a condição mais estável, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

onde ϕ_i corresponde a fração volumétrica do polímero i ^[1].

De acordo com a teoria de Flory-Huggins ^[2], a entropia de mistura é dada pela equação (3):

$$\Delta S_m = -k \left[\left(\frac{\phi_1}{r_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{r_2} \right) \ln \phi_2 \right] \quad (3)$$

onde, k é a constante de Boltzmann, r_1 e r_2 são os graus de polimerização dos polímeros 1 e 2, respectivamente, e ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas dos polímeros 1 e 2, respectivamente.

O aumento da massa molar do polímero, ou seja, o aumento nos valores de r_1 e r_2 acarreta uma acentuada diminuição da entropia da mistura. Assim, para macromoléculas a entropia tende a zero à medida que aumenta a massa molar. Como consequência, os polímeros serão miscíveis se a entalpia de mistura for favorável ($\Delta H < 0$). Na maioria das vezes a mistura é endotérmica, sendo exceção os casos em que ocorrem interações específicas entre as diferentes cadeias poliméricas ^[3].

A contribuição entálpica para a energia livre da mistura é:

$$\Delta H_m = kT\chi_{12}N_1\phi_2 \quad (4)$$

onde, N_I refere-se ao número de moléculas do solvente e χ_{12} é o parâmetro de interação entre os polímeros 1 e 2, que pode ser expresso como:

$$\chi_{12} = z\Delta w_{12}N_A / RT \quad (5)$$

onde, N_A é o número de Avogadro, z é o número de coordenação e Δw_{12} é a energia de formação de um par com contato diferente (polímero 1 - polímero 2, solvente - polímero 1, solvente - polímero 2), que pode ser expresso como:

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \left(\frac{w_{11} + w_{22}}{2} \right) \quad (6)$$

onde, w_{12} , w_{11} e w_{22} são as energias de interação dos respectivos pares. No caso de polímeros apolares w_{11} e w_{22} são usualmente menores ou muito próximos a w_{12} , o que significa que a entalpia de mistura prevista pelo modelo é positiva ou zero, ou seja, é desfavorável à miscibilidade [2].

Substituindo (3) e (4) na equação (1), tem-se a variação de energia livre para a mistura:

$$\Delta G_m = kT \left[\left(\frac{\phi_1}{r_1} \right) \ln \phi_1 + \left(\frac{\phi_2}{r_2} \right) \ln \phi_2 + \chi_{12} N_I \phi_2 \right] \quad (7)$$

Uma determinada mistura polimérica tem a sua miscibilidade influenciada por vários fatores como a temperatura, a pressão e a composição. Misturas de substâncias de baixa massa molar, que são heterogêneas a temperatura ambiente, apresentam a tendência a tornarem-se homogêneas com o aumento de temperatura, devido ao aumento do módulo da contribuição entrópica $-T\Delta S$ para ΔG_m , comportamento UCST (upper critical solution temperature). Já misturas envolvendo macromoléculas, que são homogêneas à temperatura ambiente quando aquecidas tendem a separar fases, comportamento LCST (lower critical solution

temperature), devido à diminuição da densidade de energia de interações intermoleculares ^[3].

Diante do que foi descrito, misturas miscíveis podem ocorrer em três diferentes circunstâncias ^[1]:

(a) Se os polímeros não apresentarem alta massa molar, assim ΔS_m não será desprezível, podendo compensar o ΔH_m desfavorável. Espera-se que algumas misturas de oligômeros sejam homogêneas;

(b) Se ΔH_m é positivo, mas muito pequeno, assim um pequeno valor de ΔS_m deve ser suficiente. Isto pode acontecer se os dois polímeros são similares tanto física como quimicamente. Pode ocorrer para casos de copolímeros de composição similar, ocasionando a miscibilidade;

(c) Se o ΔH_m for negativo, que deve ocorrer, por exemplo, se houverem interações específicas, como ligação de hidrogênio, conforme verificado em blendas de poli(estireno-co-álcool vinílico) com poli(vinil piridina) ^[4], ou interações entre dipolos, como ocorre para blendas de poliestireno com poli(metil vinil éter) ^[5].

1.1.2 – Miscibilidade e Compatibilidade

A imiscibilidade em misturas poliméricas muitas vezes pode ser um fato desejado, como é o caso clássico do poliestireno de alto impacto, constituído de uma matriz rígida de poliestireno contendo partículas dispersas de um elastômero. A propriedade de resistência ao impacto destes materiais se deve justamente à presença da fase elastomérica dispersa, que é capaz de absorver e converter energia mecânica em calor ^[6]. Se o elastômero fosse miscível com a matriz polimérica

rígida, a propriedade de resistência ao impacto não seria necessariamente atingida, com um possível prejuízo no módulo de elasticidade ^[7].

Para a maioria das blendas a imiscibilidade leva à baixa adesão interfacial e geralmente precisam ser compatibilizadas, sendo necessária a compatibilização através do uso de aditivos ou modificações químicas dos polímeros, ou ainda através de misturas reativas ^[7,8].

A esta altura os termos miscibilidade e compatibilidade devem ser esclarecidos. Frequentemente, o termo compatível é usado como sinônimo de miscibilidade. No entanto, para a tecnologia de materiais, a compatibilidade é um termo mais geral, com uma diversidade mais abrangente de significados e implicações. Em um sentido estritamente tecnológico, a compatibilidade é frequentemente usada para descrever se um resultado ou propriedade desejada é alcançada quando dois polímeros são combinados, o que não significa que para isso a mistura tenha que ser miscível ^[9].

Em geral, a compatibilização de uma determinada mistura ocorre com a diminuição na tensão interfacial, aumentando a adesão entre as fases, o que gera uma melhoria nas propriedades, na maioria das vezes óticas e mecânicas, deste material. Em geral, o compatibilizante tem a capacidade de estabilizar a fase dispersa, evitando sua coalescência. Uma vez atingidas as propriedades desejadas para a mistura, a blenda é dita como compatibilizada, sendo o agente promotor da propriedade o agente compatibilizante ^[3,7].

1.1.2 - Métodos de Obtenção de Blendas Poliméricas

As técnicas mais utilizadas para a preparação de blendas são a dissolução dos polímeros em um solvente formando filmes por “*casting*”, a mistura mecânica de polímeros no estado fluído e a polimerização *in situ*. Abaixo estão destacados os métodos de obtenção de blendas poliméricas utilizadas neste trabalho.

1.1.3.1- Blendas em Solução (“*casting*”)

O método de formação de filmes de blendas por evaporação do solvente, “*casting*”, pode levar a obtenção de filmes densos ou ainda filmes porosos, como no caso das membranas.

Se dois polímeros são dissolvidos em um solvente comum e esse solvente possui a capacidade de evaporação para que seja formado um filme, pode-se produzir uma blenda sem que haja trabalho mecânico. Entretanto, se dois polímeros são miscíveis, este método de preparação não assegura uma blenda homogênea, devido à possibilidade de separação das fases induzida pela presença do solvente. Isto pode ocorrer se houver diferença nas interações entre o solvente e cada um dos polímeros, o que é denominado *efeito* $\Delta\chi$, ou seja, um dos polímeros interage fortemente com o solvente e o outro polímero é forçado para fora da solução para aumentar o número de contatos favoráveis. O resultado é a separação de fases entre os polímeros em solução, o que deixa claro que há limitações com relação à eficiência da remoção do solvente, especialmente com relação à espessura dos filmes ^[10]. Naturalmente, estas blendas heterogêneas encontram-se em um estado de não equilíbrio. O aquecimento da mistura a temperaturas acima da transição vítrea (no caso de polímeros amorfos) ou da fusão (no caso de polímeros

semicristalinos) resultará no aumento da mobilidade molecular, gerando a possibilidade de que o estado de equilíbrio seja atingido, o que resulta em uma solução homogênea.

O processo de remoção do solvente é uma etapa importante, pois solventes residuais podem ocasionar prejuízos às propriedades finais da blenda. Caso a taxa de remoção do solvente seja muito alta é possível que ocorra a formação de bolhas na superfície do filme, ou a segregação de fases induzida pela solvatação preferencial de um dos componentes da mistura, como já foi citado.

1.1.3.2- Mistura Mecânica

O principal método de produção industrial de blendas é realizado por mistura mecânica com a utilização de extrusoras e misturadores descontínuos ^[11].

Este método consiste na mistura, a temperatura ambiente, dos polímeros na forma de *pellets* ou em pó, seguido do seu aquecimento. A temperatura crítica na qual o polímero torna-se um fluxo viscoso é a temperatura de fusão, no caso de polímeros semicristalinos, e a temperatura de transição vítrea, para polímeros amorfos. Durante a fusão ou plastificação estes polímeros sofrem uma ampla variação de temperatura, deformação e tensão ^[12,13]. A Figura 1.1 mostra o esquema simplificado das etapas de processamento de uma blenda.

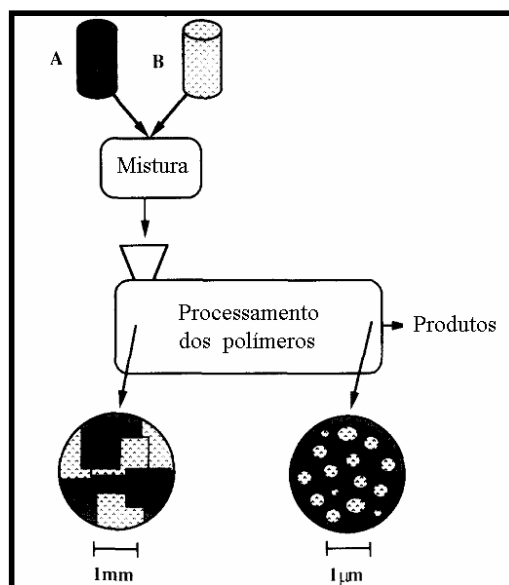


Figura 1.1. Representação esquemática do processo de obtenção de blendas poliméricas por mistura mecânica ^[12].

Hale e cols ^[14] estudaram blendas de poli(tereftalato de butileno) (PBT) com poli(acrilonitrila-butadieno-estireno) (ABS), compatibilizadas com MMA-*co*-GMA-*co*-EA (MGE) e constataram que blendas obtidas por mistura mecânica em uma extrusora de dupla rosca apresentaram domínios menores de ABS uniformemente distribuídos pela matriz de PBT, comparativamente às blendas obtidas em extrusora mono rosca. Estes resultados são consistentes com a alta taxa de cisalhamento à qual um material é submetido durante o seu processamento em uma dupla rosca.

Por outro lado, Favis e cols ^[15] investigaram o efeito do tempo de mistura na morfologia de blendas de polipropileno (PP) e policarbonato (PC) preparadas em um misturador descontínuo. Foram analisadas as morfologias de amostras processadas na faixa de tempo de 2 a 20 minutos de mistura, sendo observada uma pequena redução nas dimensões da fase dispersa com o aumento de tempo da

mistura. Entretanto, os autores concluíram que as mudanças significativas na morfologia das blendas ocorreram nos dois primeiros minutos de mistura quando ocorrem a fusão e a transição vítrea dos polímeros.

Sabe-se que a morfologia da blenda é governada pela termodinâmica e pela reologia da mistura nas condições de processamento. Por outro lado, a morfologia influencia diretamente as propriedades finais do material obtido ^[13].

1.1.4- Morfologia de Blendas Poliméricas

Os modelos relacionados à morfologia de blendas poliméricas binárias completamente imiscíveis sugerem a formação de duas fases independentes: uma fase dispersa formada pelo polímero-1 em uma matriz formada pelo polímero-2. Outra possibilidade morfológica consiste em uma rede co-contínua e interpenetrante formada por ambos os polímeros.

Como já comentado, a morfologia de blendas depende do comportamento reológico da mistura em condições de processamento.

Ultrack ^[9] descreve que para o entendimento da reologia de blendas poliméricas é necessário a comparação com um análogo de baixa massa molar. No caso das blendas imiscíveis, a melhor comparação ocorre com as emulsões. Como as blendas poliméricas, as emulsões são sistemas de um componente disperso em outro, e a morfologia é estabilizada pela adição de um emulsificante.

Do ponto de vista reológico, os materiais poliméricos exibem simultaneamente propriedades de um sólido elástico Hookeano e de um fluido viscoso Newtoniano. Portanto, comporta-se como um material viscoelástico, pois após a aplicação de

uma carga, parte da deformação sofrida é instantânea (comportamento elástico), enquanto outra parte desenvolve-se com o tempo (comportamento viscoso) ^[16].

Além disso, os polímeros apresentam comportamento pseudoplástico durante o processamento, observando-se uma diminuição de sua viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, que pode ser descrita como a força requerida para produzir movimento entre as cadeias ou segmentos poliméricos. Esta característica é atribuída à orientação das cadeias poliméricas a altas taxas de cisalhamento, com conseqüente diminuição da viscosidade ^[17].

A morfologia de blendas preparadas por mistura mecânica no estado fundido, em extrusoras ou misturadores, depende da tensão interfacial entre as fases, da viscosidade e da elasticidade dos componentes. O componente com viscosidade mais baixa tende a encapsular o componente mais viscoso assumindo assim a fase contínua. O tamanho da fase dispersa é governado pela tensão interfacial e pelas características reológicas dos componentes. Já a forma da fase dispersa pode partir de esferas até fibrilas, dependendo do processamento aplicado ^[12].

Scott e cols ^[12] propuseram um mecanismo de desenvolvimento da morfologia inicial de blendas preparadas por mistura mecânica de dois polímeros. O mecanismo sugerido teve como base a análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de blendas obtidas em diferentes tempos de mistura, Figura 1.2.

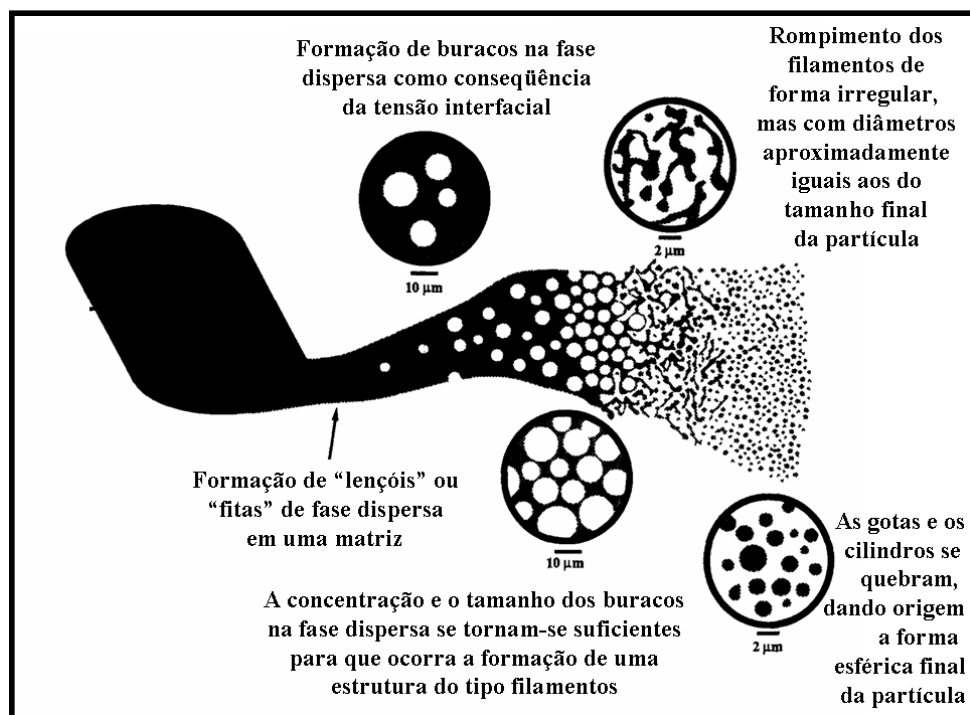


Figura 1.2. Mecanismo proposto por Scott e cols para o desenvolvimento da morfologia inicial de uma blenda durante o seu processamento ^[12].

A alta viscosidade e os longos tempos de relaxação mantêm a morfologia de domínios esféricos, formados inicialmente, a baixas taxas de cisalhamento. Quando o material é submetido a altas taxas de cisalhamento, a fase dispersa na matriz tende a se deformar, devido à ação de forças viscoelásticas, ocorrendo a quebra e possível coalescência até que seja atingida uma nova morfologia estável, levando a uma complexa interface ^[9,13].

A deformação da fase dispersa durante um fluxo extensional é controlada pelo balanço entre as forças viscosas e interfaciais, que controlam o tamanho e a quebra das gotas desta fase. O resultado entre estas forças é chamado de número de capilaridade, Ca . Tem-se que ^[18]:

$$Ca = \eta_m D \frac{\gamma}{\sigma} \quad (8)$$

onde γ é a taxa de cisalhamento, D é o diâmetro da gota, σ é a tensão interfacial e η_m é a viscosidade da matriz. Outro parâmetro adimensional que controla a deformação da gota é a razão das viscosidades da fase dispersa e da matriz:

$$p = \eta_d / \eta_m \quad (9)$$

onde η_d é a viscosidade da fase dispersa ^[18].

A equação (8) mostra que quanto maior a tensão interfacial e menor o raio da fase em deformação, menor será a deformação da gota. A análise da equação (8) indica que o numerador é a força motriz para a deformação da fase dispersa, enquanto o denominador é a tensão interfacial, que age como resistência à deformação. Portanto, a baixas tensões a deformação da fase dispersa resulta do balanço da tensão interfacial, que tende a manter a fase dispersa esférica, e as forças viscosas, que tendem a alongar a fase dispersa. Desta forma, quando a tensão interfacial não consegue balancear as forças viscosas, a deformação torna-se inevitável e a gota se rompe ^[19].

A quebra das partículas, submetidas a um determinado cisalhamento, ocorre se a razão entre a viscosidade da matriz e a tensão interfacial exceder o valor crítico, Ca_{cr} . Se $Ca > Ca_{cr}$ ocorre a simples quebra da gota, Figura 1.3 (a). Uma quantidade mínima de emulsificante é necessária para que ocorra a quebra assimétrica da gota, Figura 1.3 (b), ou a formação de gotas extremamente pequenas provenientes das laterais da elipse, Figura 1.3 (c).

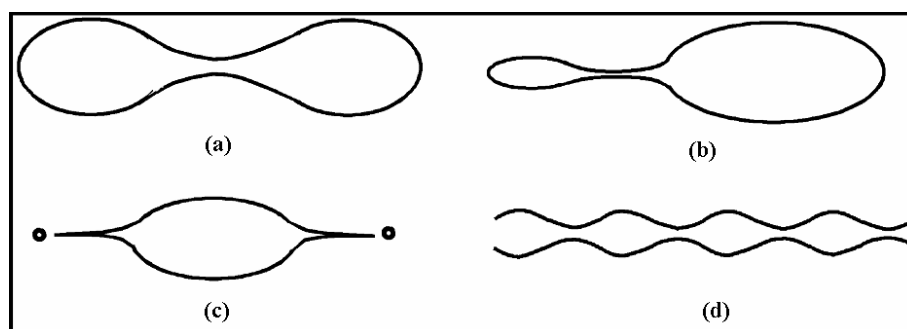


Figura 1.3. Modos de quebra de uma gota em um fluxo extensional ^[18].

Se $Ca \gg C_{acr}$, ocorre a formação de um capilar e posteriormente o estiramento da gota em uma fibra, antes que ocorra a sua quebra, Figura 1.3 (d) ^[18].

1.1.5 – Blendas em Estudo

1.1.5.1 - Poli(etileno-co-álcool vinílico)

O poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVOH) é um copolímero aleatório e semicristalino com segmentos álcool vinílico (AV) e etileno (Et) ^[20]. Apresenta boa estabilidade térmica, alta resistência química, excelente flexibilidade e capacidade de formação de poros em sua estrutura ^[21,22]. Este copolímero tem sido utilizado em embalagem para alimentos por apresentar excelentes propriedades como barreira a gás, além de ser inofensivo à saúde (aprovado pelo FDA) ^[21]. Pode ser utilizado em ramos biomédicos devido a sua insolubilidade em água e a boa compatibilidade com o sangue ^[23].

O EVOH apresenta faixa de temperatura de fusão (T_f) e temperatura de transição vítrea (T_g), que podem variar dependendo da composição do copolímero, de 162°C a 191°C e 51°C a 72°C, respectivamente. No caso das faixas de temperaturas citadas a quantidade de etileno varia de 27 a 44 mol %.

Sabe-se, que um dos interesses na área de polímeros é a obtenção de materiais que possam realizar diferentes tipos de filtrações, através de suas estruturas porosas. Neste caso, é possível citar as filtrações realizadas por materiais poliméricos, incluindo os polímeros semicristalinos, como poli(propileno) (PP), poli(etileno) (PE), poli(fluoreto de vinilideno) (PVF) e poli(sulfona) (PSF), que são conhecidos como plásticos de engenharia, pois são passíveis de esterelização com água quente para a utilização em indústrias alimentícias, biológicas e hospitalares ^[23]. Entretanto, a maioria desses materiais são hidrofóbicos, dessa forma a eficiência da filtração tende a diminuir devido à adsorção de soluto, ocasionando o bloqueamento dos poros. Essa desvantagem torna-se significativa no caso da separação de proteínas, pois as interações hidrofóbicas entre as proteínas e as superfícies poliméricas porosas ocasionam uma adsorção não seletiva e irreversível sobre a superfície porosa ^[21]. Portanto, evidencia-se que materiais poliméricos porosos e hidrofílicos são mais desejados.

As superfícies porosas hidrofóbicas podem adquirir caráter hidrofílico através de tratamentos físicos ou químicos, como por exemplo, métodos de modificações de superfícies incluindo a adsorção de surfactantes na superfície do material, tratamentos com plasma e a introdução de espécies hidrofílicas na superfície ^[21]. Entretanto, as modificações relacionadas a tais tratamentos podem ocasionar problemas na utilização prática destes materiais. Por outro lado, existem materiais provenientes de homopolímeros hidrofílicos como o acetato de celulose, poli(álcool vinílico) e poli(acrilonitrila). Porém, não apresentam estabilidade térmica ou resistência química ^[23].

Dentre tantas restrições, uma possível alternativa para a produção de estruturas porosas hidrofílicas e estáveis é a utilização de copolímeros com segmentos

hidrofílicos e hidrofóbicos, como é o caso do EVOH, que possui segmentos hidrofílicos (AV) e segmentos hidrofóbicos (Et), Figura 1.4.

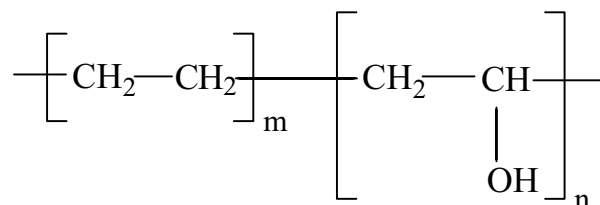


Figura 1.4. Estrutura química do poli(etileno-*co*-álcool vinílico).

A rota comercial de obtenção dos copolímeros de EVOH envolve a copolimerização radicalar do acetato de vinila e monômeros do etileno seguido por saponificação ^[24]. Como resultado da polimerização radicalar, a arquitetura macromolecular é impossível de ser controlada e a produção de EVOH por esta rota apresenta grau de ramificação similar ao polietileno de baixa densidade (LDPE) ^[25,26]. Além disso, enquanto a quantidade relativa a álcool vinílico pode ser controlada em relação à razão entre os dois monômeros, a exata posição do grupo funcional hidroxila ao longo da cadeia não pode ser controlado ^[27].

O copolímero EVOH apresenta um limitado comportamento de miscibilidade quando misturado com outros polímeros, devido à forte associação entre as hidroxilas.

A literatura descreve várias blendas de EVOH. Por exemplo, as blendas de poliamida (PA) e EVOH estudadas por Ahn e cols ^[28], preparadas por mistura mecânica a partir de EVOH com 59 mol % de etileno (EVOH-59) e diferentes poliamidas: EVOH/PA6, EVOH/PA6-12 e EVOH/PA12. As blendas ricas em PA6 mostraram-se homogêneas, enquanto foi observada uma fina separação de fases em blendas ricas em EVOH. Por outro lado, foram observados domínios grandes de

PA para as blendas EVOH/PA6-12 e EVOH-/PA12, caracterizando uma clara separação de fases.

Samios e cols ^[29] estudaram blendas EVOH/PE compatibilizadas pelo ionômero poli(etileno-*co*-ácido metacrílico-*co*-acrilato de isobutila) parcialmente neutralizado por Zn^{+2} . As blendas EVOH/PE mostraram separação de fases, em particular aquelas ricas em EVOH. As blendas com maior proporção de PE apresentaram duas transições vítreas, porém deslocadas para temperaturas intermediárias a transições vítreas dos polímeros puros, além da redução da cristalinidade. Estes resultados sugerem a existência de uma associação entre os componentes da blenda, devido à compatibilização pelo ionômero, gerando um aumento da flexibilidade e da tenacidade em relação às blendas sem o compatibilizante.

1.1.5.2 - Poli(metacrilato de metila)

O poli(metacrilato de metila) (PMMA), Figura 1.5, provém do monômero metacrilato de metila (MMA), que quimicamente representa um éster do ácido metacrílico. Tal polímero começou a ser investigado, intensivamente, no começo do século XX.

A história relata que o professor Pechmann, na Universidade de Tübingen, Alemanha, atribuiu o tema “Produtos de polimerização do ácido acrílico” a seu aluno Otto Röhm, para sua tese de doutoramento, há mais de 70 anos. Baseado nos resultados de sua pesquisa, Otto Röhm fundou mais tarde a companhia Röhm e Haas, onde foram desenvolvidos os polímeros acrílicos ^[30].

Por volta de 1928, após a Primeira Guerra Mundial, Otto Röhm começou a trabalhar com acrilatos com a colaboração do químico Walter Bauer e conjuntamente trabalharam na síntese de ésteres e criaram um polímero que

pretendia ser uma espécie de vidro mais seguro. Este foi o primeiro produto acrílico comercial ^[30,31,32]. No mesmo ano Bauer estendeu a sua investigação aos metacrilatos e em 1932 desenvolveu o processo de moldagem para fabricar o PMMA ^[30].

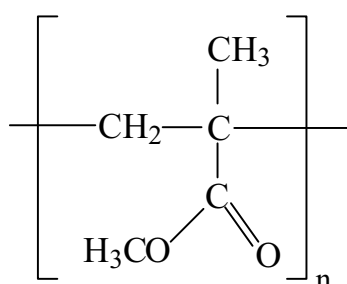


Figura 1.5. Estrutura do PMMA.

O PMMA apresenta alta resistência mecânica e estabilidade química, elevado módulo de Young a 25°C, baixo alongamento na ruptura, além de alta resistência à abrasão. É considerado um dos termoplásticos mais duros. Entretanto, possui baixa resistência ao impacto ^[33].

Polímeros transparentes como o PMMA tiveram um aumento significativo em suas aplicações como materiais óticos, devido a sua baixa densidade e melhores propriedades mecânicas e de processabilidade, quando comparados a vidros inorgânicos ^[34].

Além disso, o PMMA e seus copolímeros têm aplicações na indústria de tintas. Suspensões de PMMA e seus derivados são finamente particulados, podendo ser facilmente espalhados com pigmentos, além de apresentar resistência química à hidrólise e a intempéries. O PMMA ainda apresenta aplicações na indústria de petróleo, na produção de ceras para lustrar pisos, na indústria de papel e de couros, na fabricação de painéis, letreiros, vidraças, suporte de objetos em vitrines e fibras ópticas ^[35,36].

1.1.5.2.1 – Taticidade do PMMA

A classificação de um polímero em relação a sua taticidade está relacionada com a posição dos grupos substituintes na cadeia polimérica, ou seja, representa a forma como um segmento de cadeia em um determinado polímero se dispõe espacialmente em relação aos segmentos vizinhos. Podendo ser descrita como a repetibilidade do arranjo tridimensional de cada unidade, ou *mero*, na cadeia polimérica. Neste contexto, se a cadeia principal do polímero apresentar os seus grupos substituintes ordenados espacialmente da mesma maneira, o polímero é denominado isotático (*mm*), proveniente de uma configuração *meso*. Se os grupos substituintes estiverem arranjados aleatoriamente, o polímero é denominado atático (*mr*) e se apresentar os substituintes dispostos espacialmente de forma alternada, ele receberá o nome de sindiotático (*rr*), como ilustrado na Figura 1.6 ^[16].

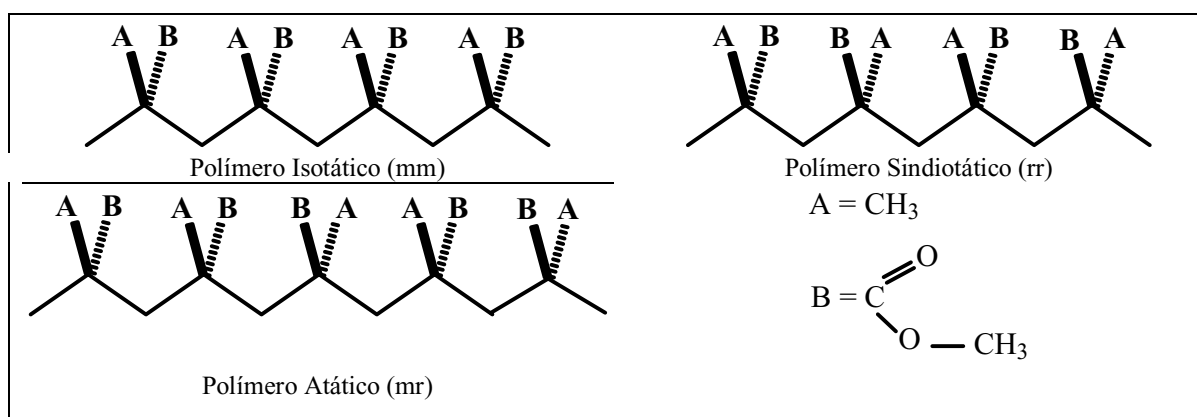


Figura 1.6. Possíveis taticidades do poli(metacrilato de metila) (PMMA).

A taticidade influencia diretamente o empacotamento das cadeias poliméricas e consequentemente o volume livre do polímero. Portanto, a taticidade afeta consideravelmente a temperatura de transição vítrea (T_g) do PMMA. Os valores aproximados de T_g descritos na literatura para o PMMA isotático, atático e sindiotático são 43°C, 105°C e 160°C, respectivamente ^[38].

A diferença de taticidade do PMMA pode explicar os diferentes valores encontrados para temperatura de transição vítrea, pois o polímero isotático apresenta um maior número de ligações na conformação *gauche*, enquanto que o polímero sindiotático apresenta uma maior concentração de ligações na conformação *trans* ^[39]. As conformações *trans* favorecem as interações entre os grupos substituintes da cadeia, levando a uma menor mobilidade da cadeia e, conseqüentemente a um aumento na temperatura de transição vítrea. Nas conformações *gauche* as interações entre grupos substituintes são menos efetivas. Sendo assim, a cadeia principal se torna menos rígida e a temperatura de transição vítrea do polímero diminui. Em outras palavras, a barreira rotacional de ligações em conformações *gauche* é menor do que a barreira em conformações *trans*, devido à interação dos grupos laterais da cadeia principal ^[39,40].

A rota sintética utilizada na obtenção do PMMA define a sua taticidade. No caso da obtenção de PMMA via polimerização aniônica ocorre a formação de cadeias isotáticas. Através da polimerização radicalar, devido ao seu caráter aleatório, são obtidas cadeias com graus diferenciados de taticidade. No caso da polimerização em solução utilizando-se tolueno como solvente e peróxido de benzoíla como iniciador, à temperatura de 60 °C obtém-se PMMA contendo 62% de configuração sindiotática, 35% de configuração atática e 3% de configuração isotática ^[32].

Nos últimos anos, foram descritas blendas poliméricas com PMMA diferindo apenas em relação à estereoquímica. O que torna estas blendas intrigantes, já que os componentes da blenda possuem unidades repetitivas idênticas, é a variação do comportamento de fases é somente uma conseqüência das diferenças microestruturais entre os polímeros constituintes da blenda ^[41]. Como no estudo realizado por Schroeder e cols ^[42], que investigaram o comportamento térmico de blendas de PMMA isotático/sindiotático (iPMMA/sPMMA), por análise de DSC.

Os resultados indicaram que quando amostras de iPMMA e sPMMA de massas moleculares comparáveis são misturadas, ocorre a formação de blendas miscíveis para toda a faixa de composição estudada.

1.1.5.3 - Blendas de Poli(etileno-co-álcool vinílico) e Poli(metacrilato de metila)

O EVOH apresenta potencial para formação de poros, já o PMMA mostra-se vítreo a temperatura ambiente e elevada resistência química.

Conforme citado anteriormente os copolímeros de EVOH apresentam um limitado comportamento de miscibilidade quando misturado com outros polímeros, Entretanto, polímeros que contém carbonilas em sua estrutura, como é o caso do PMMA, são fortes candidatos a promoverem possíveis interações específicas, como ligações de hidrogênio, com as hidroxilas do copolímero ^[43].

Os materiais poliméricos porosos desenvolvidos através da preparação de blendas têm se mostrado como um atrativo tanto científico como industrial, gerando produtos de grande utilização comercial ^[44]. Isto intensifica o interesse no comportamento de fases das blendas EVOH/PMMA.

2 – OBJETIVOS

O EVOH é um copolímero passível a formação de poros e apresenta como característica o dubio caráter hidrofílico e hidrofóbico, que são determinados pelos grupos álcool vinílico e etileno, respectivamente. O PMMA é um polímero amorfo, transparente, com um forte caráter hidrofílico, o que pode contribuir para as propriedades finais de blendas com o EVOH. Além disso, o PMMA apresenta-se no estado vítreo a temperatura ambiente, pois sua T_g só é alcançada a aproximadamente 116°C.

Dentro deste contexto, o objetivo desta parte do trabalho é preparar blendas de poli(etileno-*co*-álcool vinílico) (EVOH), com teor de etileno variando de 27 a 44 mol %, e poli(metacrilato de metila) (PMMA) através de *casting* e por mistura mecânica em um mini-misturador. Posteriormente, avaliar o comportamento de fases e a morfologia em função da composição das misturas e do teor de etileno nos copolímeros de EVOH.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

Tabela 1.1. Polímeros utilizados.

Polímero	Etileno (%)	Nomenclatura adotada	Origem	$\overline{M}_w$ (g/mol) ^(a)	$\overline{M}_n$ (g/mol) ^(a)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ^(a)
EVOH	27	EVOH-27	Aldrich	76.000	57.000	1,3
	32	EVOH-32	Aldrich	94.000	65.000	1,5
	38	EVOH-38	Aldrich	95.000	66.000	1,5
	44	EVOH-44	Aldrich	89.000	60.000	1,5
PMMA	-	PMMA	Rohm and Haas	115.000	73.000	1,6

(a) dados obtidos por GPC.

3.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS PUROS

3.2.1 – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (^{13}C -RMN)

Os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Bruker, modelo AC 300 e 400, no modo de transformada de Fourier, operando a 300 Mhz. As análises foram realizadas a 25°C com a técnica “inverse gated”, que suprime o efeito nuclear Overhauser (NOE), com 10.000 acumulações, tempo de espera de 10s (“delay time”) entre os pulsos, largura espectral de 35.000Hz e tempo de aquisição de 1s.

No caso dos copolímeros de EVOH as análises foram feitas com amostras sólidas. Entretanto o poli(metacrilato de metila) (PMMA) foi dissolvido em clorofórmio deuterado na concentração de 100 mg/mL.

3.2.2 – Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Amostras de EVOH-27, EVOH-32, EVOH-38, EVOH-44 e PMMA foram submetidas à análise por GPC no equipamento GPC Waters 150-CV, utilizando-se dimetilformamida (DMF) como fase móvel, temperatura de 40°C, fluxo de 1 mL/min e detector de índice de refração. Utilizou-se colunas TKS-GEL, fabricante TOSHAAS, com dimensões de 7,5 mm x 30 cm e tamanho de partícula de 10 µm.

A curva de calibração foi obtida a partir de padrões de poliestireno, da Aldrich.

3.3 - OBTENÇÃO DAS BLENDA EVOH/PMMA

3.3.1 – Preparação das Blendas EVOH/PMMA, pelo método casting

As blendas EVOH/PMMA foram preparadas por solução, com concentração de 10 % em massa de polímero, nas seguintes composições: 0, 20, 40, 50, 60, 80 e 100 % em massa de EVOH. Para todas as composições o solvente utilizado foi a dimetilformamida (DMF).

O solvente foi adicionado aos polímeros e em seguida a mistura foi aquecida, sob agitação constante, à temperatura de 150°C, até que o EVOH fosse totalmente dissolvido e a solução ficasse transparente. A solução foi transferida para placas de Petri e a evaporação do solvente se deu em uma cuba fechada sob fluxo constante de argônio, por 48 horas. Após essa etapa as blendas foram secas em estufa a vácuo por 24 horas a temperatura ambiente e por mais 4 horas sob temperatura de 155°C.

3.3.2 – Preparação de Blendas EVOH/PMMA, utilizando um mini-misturador

Blendas de poli(etileno-co-álcool vinílico) (EVOH), com teor de etileno variando de 27 a 44 mol %, e poli(metacrilato de metila) (PMMA) foram preparadas por mistura mecânica em um mini-misturador, LMM-Laboratory Mixing Molder (ATLAS EVALUATION PRODUCTS), Figura 1.7, à temperatura de 200°C, com tempo de residência da amostra de 5 minutos e velocidade de rotação do mini-misturador de 60 rpm.

A quantidade de material misturado foi de 1 grama. As porcentagens em massa de EVOH nas blendas estudadas foram 20, 30, 40, 50, 60, 80 e 100 %.



Figura 1.7. Mini-misturador LMM-Laboratory Mixing Molder (ATLAS EVALUATION PRODUCTS).

3.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA: EVOH/PMMA

3.4.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições de fases e estudos sobre a cristalização dos polímeros puros e das blendas foram realizadas por DSC, no equipamento MDSC 2910-TA Instruments. Aproximadamente 6 mg de amostra foram pesadas e colocadas em porta amostras herméticos de alumínio.

Utilizou-se o seguinte método de análise:

- (a) aquecimento de 0°C a 220°C à taxa de 20°C/min;
- (b) resfriamento até 0°C à taxa de 20°C/min, seguido de isoterma por 5 minutos;
- (c) aquecimento de 0°C a 220°C à taxa de 20°C/min;

Os dados apresentados correspondem ao resfriamento e ao 2º aquecimento. Todas as curvas apresentadas foram normalizadas com respeito à massa de amostra.

3.4.2 - Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi conduzida no equipamento DMTA V Rheometrics-Scientific. Amostras com dimensões aproximadas de 8,0 x 1,5 x 5,0 mm foram submetidas à deformação senoidal de amplitude de 0,10 mm a frequência de 1 Hz. As amostras foram aquecidas na faixa de temperatura de 100°C a 200°C, sob a taxa de aquecimento de 2°C/min.

3.4.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura, modelo Jeol JSM-6360LV, operando a 20 keV, foi utilizado para examinar a morfologia das superfícies de fratura das blendas. Para a realização das análises, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e posteriormente metalizadas com ouro.

4 - RESULTADOS E DISCUSÕES

4.1 – Caracterização dos Poli(metacrilato de metila): (^{13}C -RMN)

A Figura 1.8 apresenta o espectro de ^{13}C -RMN para o PMMA, o qual foi utilizado na determinação da taticidade do PMMA, através do sinal na região entre 179,0 a 175,5 ppm referente à carbonila e da região entre 15,0 a 22,0 ppm, referente à metila ^[44,45].

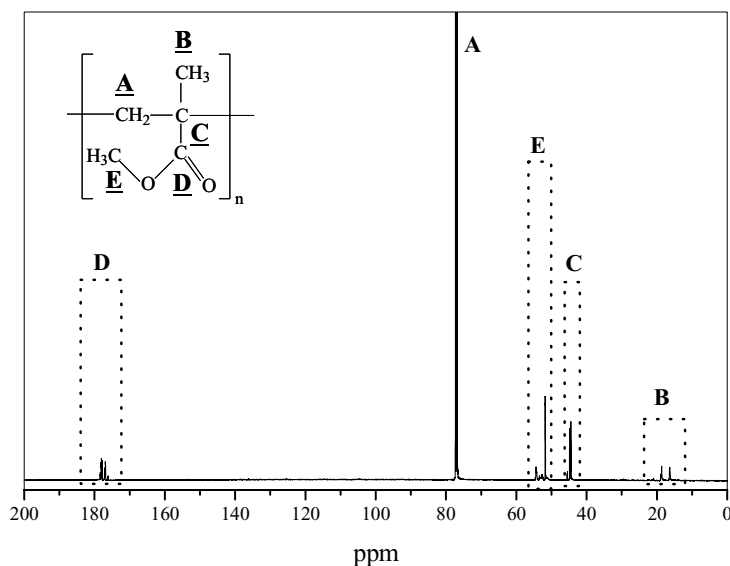


Figura 1.8: Espectro de RMN ^{13}C , em CDCl_3 , para o PMMA.

As Figuras 1.9 (A) e 1.9 (B) mostram a ampliação das regiões referentes a carbonila e a metila, respectivamente.

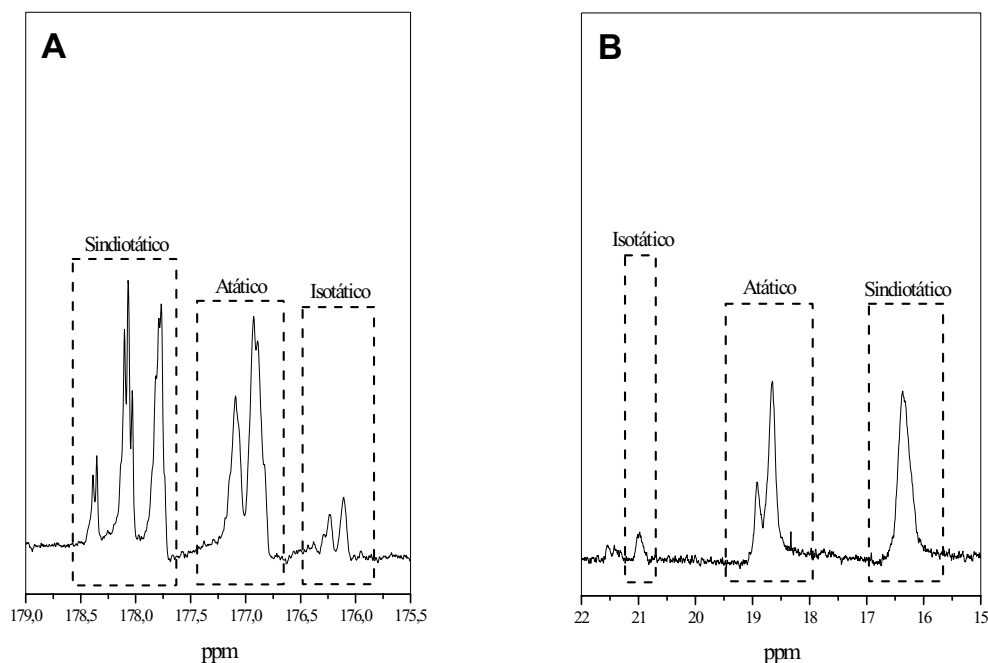


Figura 1.9 Ampliação do Espectro de ^{13}C -RMN para o PMMA: (A) região da carbonila e (B) região da metila.

Através da integração dos picos nas regiões de deslocamento químico da metila e da carbonila é possível estimar a taticidade do PMMA.

Na região da carbonila (Figura 1.9 A) os picos entre 178,50 - 177,60 ppm correspondem as pentades síndiotáticas (*rrrr*, *rrrm* e *mrrm*). Os picos entre 177,40 – 176,60 ppm correspondem as pentades atáticas (*mrmm*, *mrmm*, *mmrr* e *rmrr*) e os picos entre 176,45 - 175,850 ppm correspondem as pentades isotáticas (*mmmm*, *mmmr* e *rmmr*)^[45].

Na região da metila (Figura 1.9 B), o pico em 16,4 ppm corresponde à porção síndiotática, os picos entre 18,2 a 19,2 ppm correspondem à porção atática e o pico em 20,7 ppm corresponde ao PMMA isotático^[44].

Os valores de taticidade determinados pela análise de ambas às regiões espectrais são concordantes. O PMMA utilizado neste trabalho apresenta 47% de porção sindiotática, 45% de porção atática e 8% de porção isotática, sendo considerado um polímero de baixa estereoregularidade. Esta característica torna o PMMA usado neste trabalho um polímero amorfo.

4.2 – Caracterização dos Poli(etileno-co-álcool vinílico): (^{13}C -RMN)

A estrutura molecular dos copolímeros de EVOH pode ser estudada por ^{13}C -RMN no estado sólido. Sabe-se que as hidroxilas presentes nas unidades álcool vinílico (AV) podem formar, entre si, tanto interações inter como intramoleculares [46]. Por se tratar de um copolímero aleatório é difícil prever a posição das hidroxilas ao longo das cadeias.

A literatura descreve três sinais, pico I (77 ppm), pico II (71 ppm) e pico III (65 ppm), no espectro de ^{13}C -RMN, de alta resolução, e os atribui ao carbono ligado às hidroxilas (C-OH) das unidades de AV. Os picos I, II e III relacionam-se a ligações inter e intramoleculares, inter ou intramoleculares e a ausência de ligações de hidrogênio, respectivamente [46]. Estes picos são os mesmos encontrados para o poli(álcool vinílico) (PAV) sólido [46,47].

Os deslocamentos compreendidos entre 50 e 15 ppm estão relacionados ao carbono presente no grupo metileno (CH_2), tanto das unidades de AV como de Et [46].

A Figura 1.10 apresenta os espectros de ^{13}C -RMN para os copolímeros de EVOH.

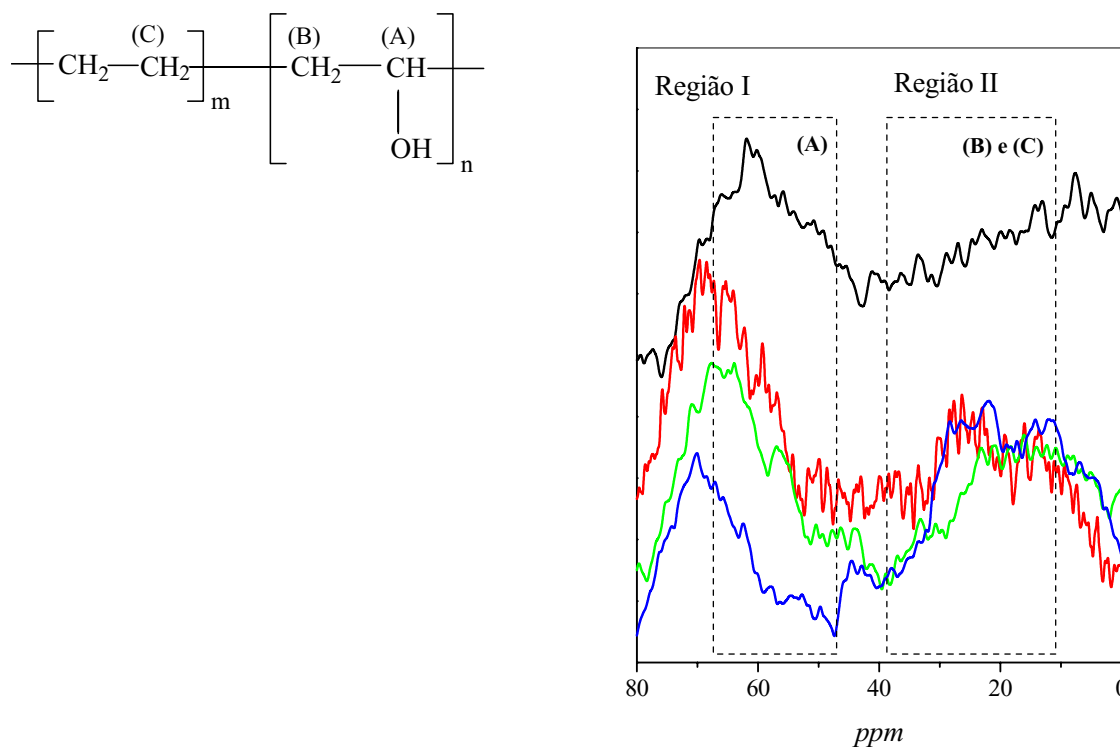


Figura 1.10. Espectro de RMN ^{13}C para os copolímeros de EVOH no estado sólido. (■) EVOH-27, (■) EVOH-32, (■) EVOH-38, (■) EVOH-44.

A Figura 1.10 mostra que a integração dos picos, citados anteriormente, sem o recurso da alta resolução, não é simples. O ajuste Gaussiano das curvas foi feito para comparação entre as áreas dos picos relacionados a cada carbono citado, Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Área dos picos deconvoluídos, pelo ajuste Gaussiano, relacionados às regiões dos grupos COH e CH₂ para cada um dos copolímeros de EVOH.

Copolímeros	Área da região I (80-60 ppm)	Área da região II (50-15 ppm)
	C-OH	CH ₂
EVOH-27	1851	257
EVOH-32	2443	262
EVOH-38	1740	346
EVOH-44	884	417

A Tabela 1.2 mostra a dependência das áreas dos picos em relação à composição dos copolímeros. Com o aumento do teor de etileno no copolímero ocorre um aumento da área da região II, ocorrendo o inverso para a área da região I, que está relacionada ao carbono da ligação C-OH presente nas unidades de AV.

Kanekiyo e cols ^[46] afirmam que o aumento da quantidade de etileno leva à diminuição da seqüência de unidades AV no EVOH e a fração de unidades AV consecutivas e isoladas aumentam, pois as interações entre as hidroxilas do EVOH no estado sólido não são tão intensas como as encontradas para o PAV sólido, pois o aumento de etileno no copolímero diminui o comprimento das seqüências de AV, por isso ocorre à diminuição da intensidade das interações intermoleculares entre as hidroxilas.

Para efeito de simplificação, neste ponto da discussão, os monômeros de álcool vinílico e etileno, serão denominados V e E, respectivamente.

A região I do espectro, Figura 1.10, representa as diferentes seqüências de V para o EVOH. A díade *meso* (*m*) VV é capaz de interagir intra e intermolecularmente (pico I). Porém a díade *racêmica* (*r*) VV será capaz de interagir apenas intermolecularmente (pico II) ^[48].

A seqüência VVV da tríade *mm* é capaz de formar duas interações intramoleculares e uma intermolecular (pico I), mas a tríade *rr* não pode formar interações intermoleculares (pico II) [46].

É necessário levar em conta o efeito das configurações das tríades, com as seqüências EVE e EVV, nos deslocamentos do espectro de ^{13}C -RMN. Na seqüência EVE, a unidade V só é capaz de formar uma interação intermolecular (pico II e III). Entretanto, há a possibilidade de que nenhuma interação ocorra para esta tríade. Na seqüência EVV, as unidades VV podem apresentar dois tipos de configurações, *m* e *r*, que são representadas por EVV(*m*) e EVV(*r*), respectivamente. A unidade central V na seqüência EVV(*m*) pode apresentar três tipos de estruturas relacionadas às interações, como: uma interação intramolecular e uma intermolecular, uma interação intramolecular ou uma intermolecular e, finalmente, é possível que não ocorram interações (pico I e III). Considera-se que a unidade central V na seqüência EVV(*r*) pode formar interações intermoleculares ou nenhuma interação (pico II e III) [45,46].

A possibilidade de interação inter e intramolecular é afetada pela estereoquímica dos EVOHs e esta não pode ser controlada durante a reação de polimerização dos copolímeros, o que compromete o entendimento da relação estrutura-propriedades destes materiais. Portanto, torna-se pouco possível prever a miscibilidade dos EVOHs em relação aos demais polímeros.

4.3 - Blendas de EVOH/PMMA

4.3.1 - Prévio Estudo das Blendas EVOH/PMMA, pelo método casting

As blendas EVOH/PMMA preparadas pelo método *casting* à temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$), utilizando DMF como solvente apresentaram separação macroscópica de fases para todas as composições estudadas. A figura 1.11 ilustra este comportamento para a blenda EVOH-32/PMMA, contendo 50 % em massa de EVOH-32.

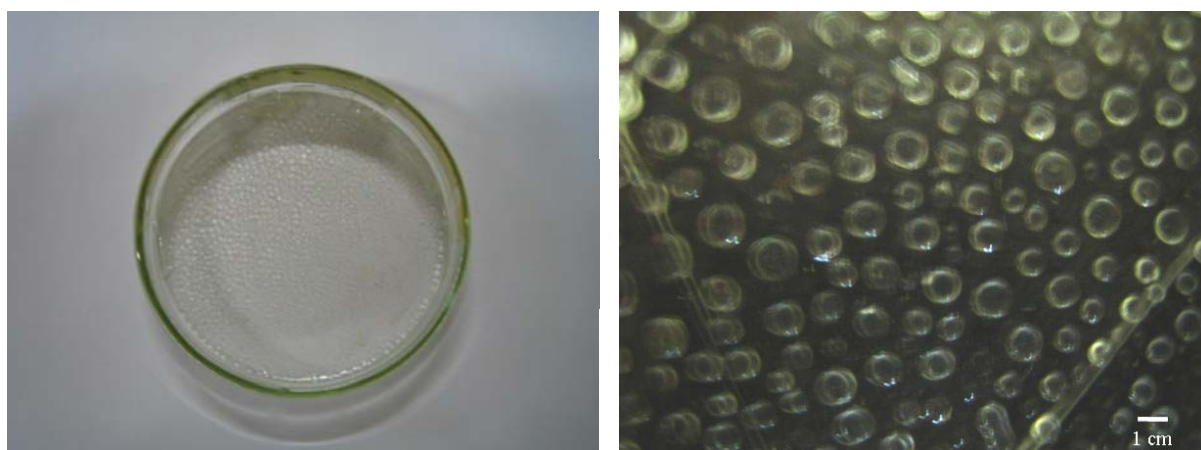


Figura 1.11. Fotografias da blenda EVOH/PMMA (50/50) obtida por *casting*, a temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$), mostrando a separação macroscópica de fases.

Desta forma, evidencia-se que a obtenção das blendas EVOH/PMMA por solução (*casting*) não se mostra adequado, pois resulta em uma fase macroscópica dispersa em outra.

4.3.2 – Blendas EVOH/PMMA, preparadas no mini-misturador

4.3.2.1 – Comportamento de Fases: Transição Vítre

O comportamento de fases das blendas EVOH/PMMA foi avaliado por DSC e DMA. A calorimetria diferencial de varredura, DSC, é uma técnica que permite o estudo das mudanças físicas e químicas que são acompanhadas por troca de calor. A temperatura em que ocorrem estas mudanças, assim como o calor envolvido podem ser determinados ^[49,50].

A técnica de análise dinâmico mecânica submete a amostra a uma deformação ou tensão oscilatória, normalmente senoidal, medindo-se a força ou tensão resultante ^[50]. Deste ensaio é possível a obtenção dos seguintes parâmetros: módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de perda ($\tan \delta$). O módulo de armazenamento (E') é uma medida de energia mecânica armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda (E'') mede a energia dissipada pelo material na forma de calor durante o ciclo de deformação e o fator de perda é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento ($\tan \delta = E''/E'$). É importante ressaltar que o fator de perda não tem um significado molecular direto ^[9].

A técnica de DSC, muitas vezes não é conclusiva para a determinação da temperatura de transição vítrea. Entretanto, essa técnica é um método eficiente para se verificar a miscibilidade de blendas. Portanto, foram realizadas as análises de DSC para o PMMA, EVOH e para os quatro conjuntos de blendas, EVOH-27/PMMA, EVOH-32/PMMA, EVOH-38/PMMA e EVOH-44/PMMA. As curvas de DSC, correspondentes ao segundo aquecimento, normalizadas com relação à massa de amostra, são mostradas na Figura 1.12.

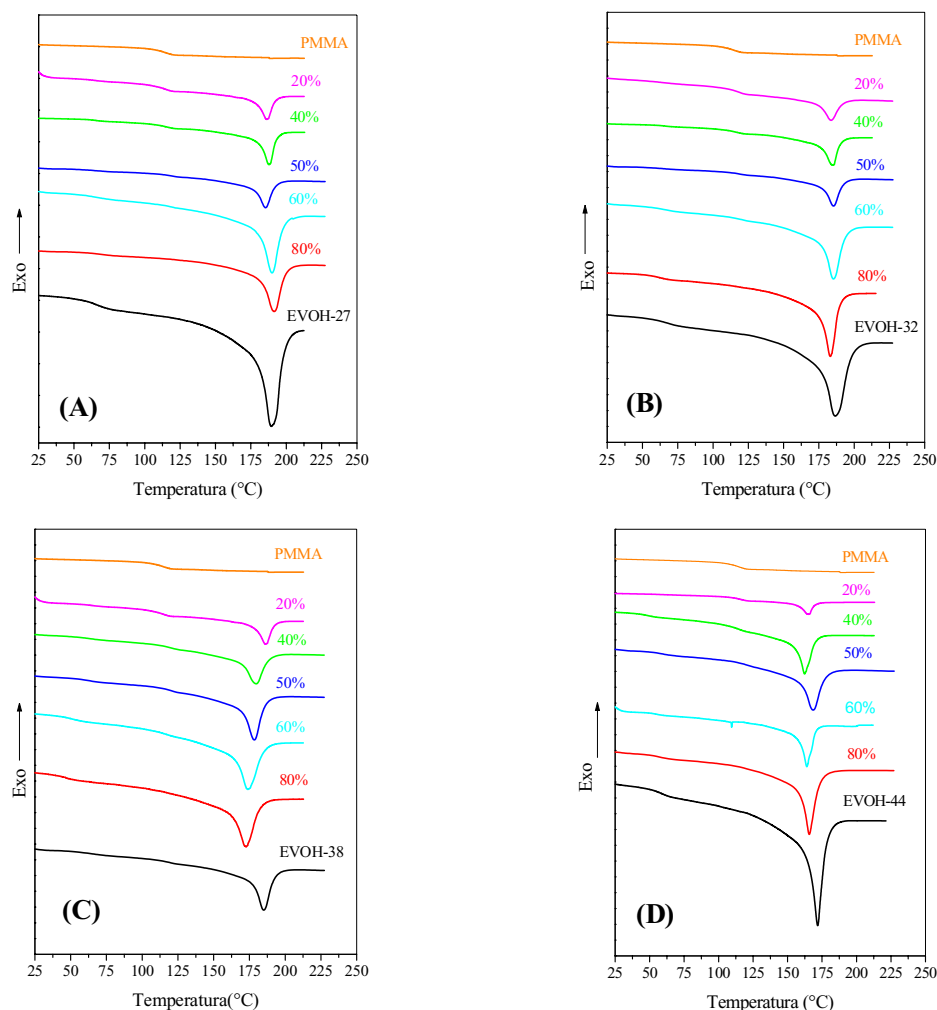


Figura 1.12. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para o EVOH, PMMA e as blendas (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA e (D) EVOH-44/PMMA. Taxa de aquecimento de 20°C/min.

A Figura 1.12 mostra que o EVOH puro apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 51°C a 69°C dependendo da composição do copolímero, sendo que a temperatura de transição vítrea (T_g) aumenta com o aumento do teor de álcool vinílico no copolímero, pois as unidades AV possuem a capacidade de se organizarem e cristalizar, conferindo ao copolímero a diminuição da mobilidade das cadeias.

As blendas EVOH/PMMA apresentam transições vítreas a temperaturas próximas a do correspondente copolímero, EVOH, usado para prepará-las e uma segunda transição na faixa de temperatura da transição vítrea do PMMA, a aproximadamente 116°C. As figuras 1.13 (A), 1.13 (B), 1.13 (C) e 1.13 (D) mostram a dependência da temperatura de transição vítrea, determinada pelo método de meia largura da transição aplicado as curvas de DSC apresentadas na Figura 1.12, em função da concentração de EVOH nas blendas estudadas.

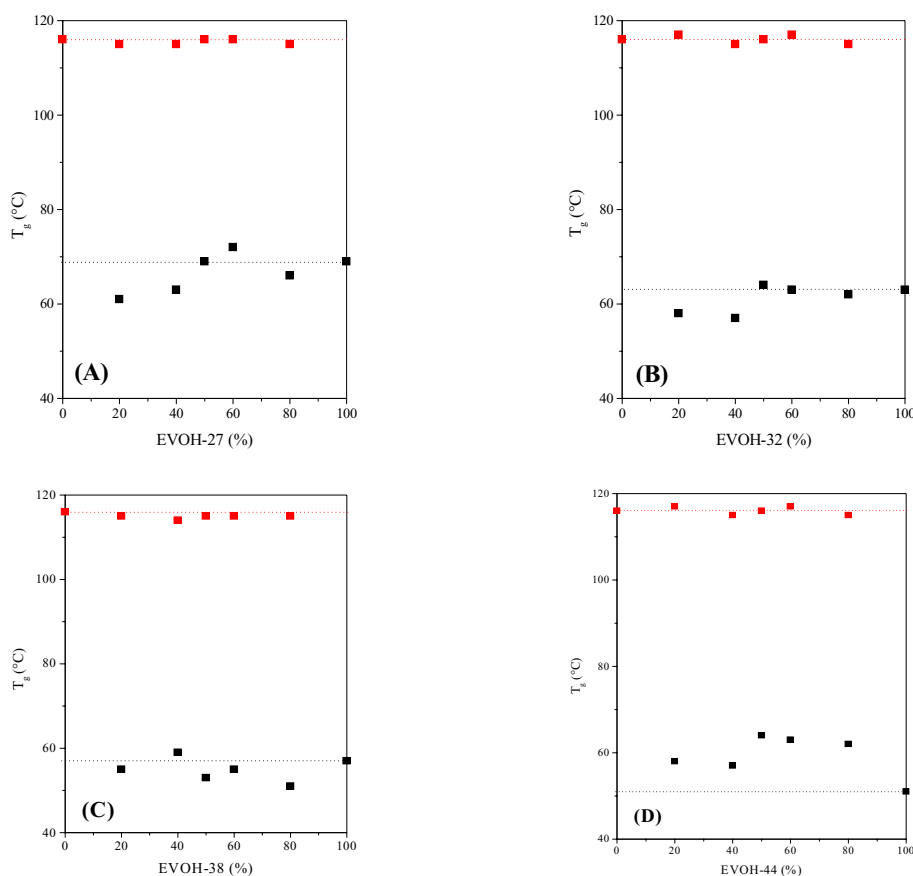


Figura 1.13. Dependência da temperatura de transição vítrea, determinada por DSC, em função da composição das blendas; (■) T_g a mais baixa temperatura e (■) T_g a mais alta temperatura para: (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA e (D) EVOH-44/PMMA.

É possível evidenciar a existência de duas regiões de transição vítrea nos gráficos, cada uma delas se refere ao EVOH e ao PMMA puros. Portanto, é possível concluir que ocorre a imiscibilidade das blendas para toda a faixa de composição estudada.

A técnica de DMA é dita como mais sensível que a técnica de DSC para o estudo das relaxações. Portanto, a caracterização das misturas foi feita, também, pelo estudo do comportamento dinâmico mecânico das blendas, Figura 1.14.

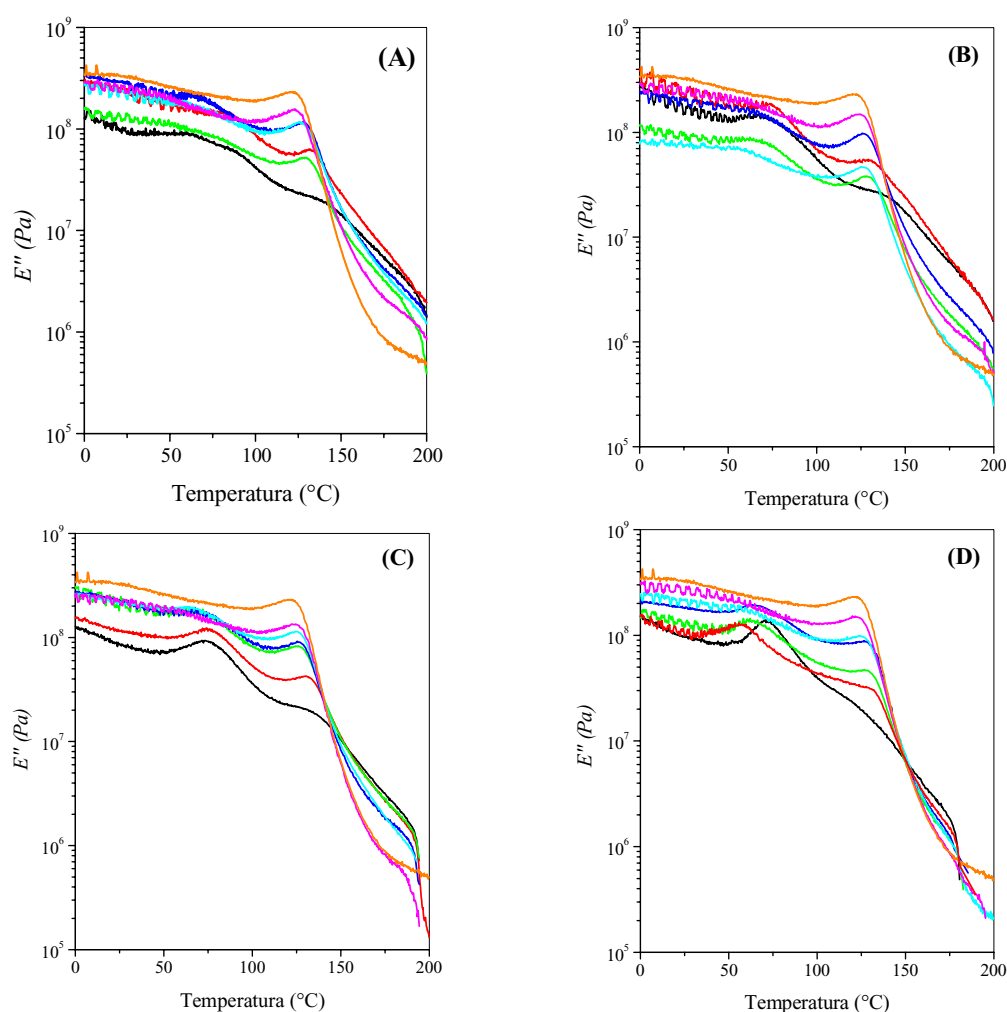


Figura 1.14. (A) Módulo de perda (E'') em função da temperatura, para o EVOH, PMMA e para as blendas EVOH/PMMA; (■) 0, (■) 20, (■) 40, (■) 50, (■) 60, (■) 80 e (■) 100 wt % EVOH.

No gráfico de $E'' \times T$ a temperatura de transição vítrea é tomada como a temperatura correspondente ao ponto de máximo da curva. Na Figura 1.14 (A), 1.14 (B), 1.14 (C) e 1.14 (D) é possível observar dois picos distintos para as blendas EVOH/PMMA não deslocados em relação ao EVOH e ao PMMA puros. Portanto, os dados extraídos dos gráficos de $E'' \times T$ confirmam a imiscibilidade irrefutável das blendas EVOH/PMMA, independentemente do teor de etileno presente no EVOH.

Comparando-se os dados da Tabela 1.3, relacionados à temperatura de transição vítrea (T_g) determinada por DSC, obtida pelo método de meia largura, Figura 1.12, e por DMA ($E'' \times T$), Figura 1.14, é possível verificar que os valores diferem, apresentando uma diferença máxima, ΔT , de 24°C para uma mesma composição. Esta diferença de valores é decorrente das diferenças inerentes às técnicas e das condições experimentais utilizadas em cada análise.

Tabela 1.3. Temperaturas de transição vítreas (T_g) obtidas por DMA e DSC para o EVOH, PMMA e para as blendas, EVOH/PMMA. ΔT_g representa a diferença entre os valores encontrados para T_g a partir das duas técnicas citadas.

% EVOH-27	T_g (°C) (obtido de E'' x T)	T_g (°C) ^(a) (obtido por DSC)	ΔT_g (°C)
0	122	116	6
20	63; 123	61; 115	2; 8
40	64; 126	63; 115	1; 11
50	68; 128	69; 116	1; 12
60	70; 130	72; 116	2; 14
80	68; 132	66; 115	2; 17
100	67	69	2
% EVOH-32	T_g (°C) (obtido de E'' x T)	T_g (°C) ^(a) (obtido por DSC)	ΔT_g (°C)
0	122	116	6
20	60; 126	58; 117	2; 5
40	61; 128	57; 115	4; 13
50	67; 128	64; 116	3; 12
60	71; 129	63; 117	8; 12
80	72; 139	62; 115	10; 24
100	65	63	2
% EVOH-38	T_g (°C) (obtido de E'' x T)	T_g (°C) ^(a) (obtido por DSC)	ΔT_g (°C)
0	122	116	6
20	58; 115	55; 115	3; 0
40	61; 127	59; 114	2; 13
50	67; 126	53; 115	14; 11
60	63; 126	55; 115	8; 11
80	67; 131	51; 115	16; 16
100	63	57	6
% EVOH-44	T_g (°C) (obtido de E'' x T)	T_g (°C) ^(a) (obtido por DSC)	ΔT_g (°C)
0	122	116	6
20	57; 123	58; 117	2; 6
40	61; 124	57; 115	4; 9
50	67; 127	64; 116	3; 11
60	74; 129	63; 117	11; 12
80	76; 131	62; 115	14; 16
100	60	51	9

(a) dados obtidos pelo método da meia largura.

É importante ressaltar que as amostras analisadas por DMA apresentam história térmica correspondente ao primeiro aquecimento da análise DSC, ou seja, as amostras não têm sua história térmica, associada ao processamento, apagada. Por outro lado, as curvas de DSC no segundo aquecimento refletem as propriedades das blendas com história térmica definida pelo resfriamento no equipamento, pois as amostras são submetidas ao resfriamento a taxa controlada de 20°C/min a partir do estado fundido. Nesta condição, somente parte do EVOH cristalizou, assim a fase amorfa e cristalina de uma mesma blenda analisada por DSC e DMA tem características necessariamente diferentes. Entretanto, no caso das blendas EVOH/PMMA, apesar das diferenças intrínsecas das técnicas de DSC e DMA e das diferentes histórias térmicas das amostras analisadas, os resultados conduzem à conclusão de que as blendas são imiscíveis.

Adoor e cols. ^[51,52] investigaram a miscibilidade de blendas de poli(álcool vinílico) (PVA) ($\overline{M}_w=125000$ g/mol) e PMMA ($\overline{M}_w=15000$ g/mol) preparadas pelo método *casting* utilizando dimetilformamida (DMF) como solvente. Análises de DSC mostraram a depressão do ponto de fusão do PVA para as composições com 10 a 40 % em massa de PMMA nas blendas. As micrografias obtidas por SEM indicaram uma única fase, confirmando a miscibilidade do sistema. As estruturas do PVA e EVOH são diferenciadas apenas pelo segmento etileno, que confere ao EVOH um caráter hidrofóbico. Portanto, é possível que a hidrofobicidade dos segmentos de etileno leve à imiscibilidade das blendas EVOH/PMMA.

A imiscibilidade das blendas EVOH/PMMA, também, pode estar relacionada ao fato das hidroxilas do EVOH estarem fortemente ligadas entre si, tanto inter como intramolecularmente ^[46]. Por outro lado, blendas de poli(amida 6-co-12) (PA6-12) com EVOH contendo 32, 44, 59 e 72 mol % de etileno ^[53] e poliamida amorfa com EVOH contendo 32 mol % de etileno ^[54] são descritas na literatura como miscíveis,

apresentando comportamento LCST a temperaturas próximas à temperatura de processamento, na faixa de 150-200°C. Neste caso, a cadeia alifática entre os grupos amida da poliamida (C₁₂) pode interagir com os segmentos etileno do EVOH, favorecendo a miscibilidade.

Keskin e cols.^[4] investigaram a miscibilidade de blendas de EVOH-44 ($\overline{M}_w=150000$ g/mol e $\overline{M}_n=63300$ g/mol) e poli(metacrilato de *n*-butila) (PBMA) ($\overline{M}_w=136000$ g/mol e $\overline{M}_n=67860$ g/mol) preparadas pelo método *casting*, utilizando DMF como solvente. Análises de DSC não indicaram a existência de duas transições vítreas, relacionadas aos polímeros puros. A investigação da miscibilidade das blendas por infravermelho em função da temperatura mostrou a diminuição da densidade de ligações de hidrogênio entre os grupos funcionais hidroxila e carbonila a temperaturas acima de 150°C. A massa molar do PBMA e EVOH-44 utilizadas pelos autores é maior do que a massa molar dos polímeros utilizados neste trabalho. Portanto, é possível supor que o PBMA é miscível com EVOH, devido ao caráter hidrofóbico mais acentuado do grupo butila em comparação ao grupo metila do PMMA, ocasionando interações mais favoráveis com os segmentos etileno presentes no EVOH.

Interações hidrofóbicas também foram reportadas por Jukic e cols.^[55] que investigaram a miscibilidade e as interações moleculares entre poli(etileno-*co*-propileno) (EPC) e a série homóloga poli(metacrilato de alquila) (PAMA): poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(metacrilato de dodecila) (PDDMA) e poli(metacrilato de octadecila) (PODMA). Ensaio de viscosimetria de soluções diluídas em xileno a 30°C mostraram que a miscibilidade das blendas aumentou de acordo com a seguinte ordem: EPC/PMMA << EPC/PDDMA << EPC/PODMA. Os autores associaram o aumento da miscibilidade entre EPC e PAMA ao aumento do

comprimento da cadeia alquílica e as interações hidrofóbicas entre estas cadeias e o EPC.

4.3.2.2 - Cristalização e Fusão do EVOH Puro e nas Blendas

É possível observar nas curvas de DSC, mostradas na Figura 1.12, um pico endotérmico relativo à fusão da fração cristalina dos segmentos de álcool vinílico (AV) dos copolímeros de EVOH. O comportamento de fusão de um material polimérico está relacionado ao tamanho e à distribuição de tamanho ou espessura de lamelas, que por sua vez depende da história térmica dos polímeros.

A aparente temperatura de fusão (T_f) do EVOH ocorre entre 164 e 185°C, dependendo da composição do copolímero. A Figura 1.12 indica que a T_f do EVOH nas blendas preparadas no estado fundido apresenta aproximadamente os mesmos valores que o correspondente EVOH puro indicando que o PMMA não afeta a fusão do EVOH. Portanto, a mistura comporta-se como duas fases independentes: fase EVOH e fase PMMA.

O cálculo da entalpia, correspondente à fusão da fase cristalina das blendas, foi feito de acordo com a equação (10):

$$\Delta H_f = \frac{\Delta H_{f1}}{W} \quad (10)$$

onde, ΔH_{f1} corresponde à área do pico de fusão da blenda determinado por DSC e W é a fração em massa de EVOH na blenda ^[56].

O grau de cristalinidade (X_c) dos copolímeros puros e nas blendas foi calculado, considerando-se o valor da entalpia de fusão para o poli(álcool vinílico) (PVA)

100% cristalino (ΔH_f^o (PAV)), como sendo 156,2J/g ^[54]. Por exemplo, o EVOH-27 contém 73 % em massa de álcool vinílico, assim $\Delta H_f^{o(\text{EVOH-27})} = 0,73 \times 156,2 = 114,02\text{J/g}$ ^[54]. Em seguida utiliza-se a equação (11) para cálculo do grau de cristalinidade.

$$X_c = \frac{\Delta H_{f_1}}{W\Delta H_f^o} \times 100\% \quad (11)$$

Na tabela 1.4 estão dispostas as informações sobre a temperatura de fusão (T_f), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_f), entalpia de cristalização (ΔH_c) e grau de cristalinidade (X_c) do EVOH puro e das blendas.

Tabela 1.4. Resultados obtidos por DSC referentes ao resfriamento e ao segundo aquecimento do EVOH e das blendas, EVOH/PMMA.

% EVOH-27	T_c (°C)	ΔH_c (J/g _{EVOH})	T_f (°C)	ΔH_f (J/g _{EVOH})	X_c (%)
0	-	-	-	-	-
20	158	63	185	62	54
40	160	64	187	63	55
50	155	65	188	66	57
60	156	67	188	67	58
80	157	69	191	53	46
100	147	76	183	73	64
% EVOH-32	T_c (°C)	ΔH_c (J/g _{EVOH})	T_f (°C)	ΔH_f (J/g _{EVOH})	X_c (%)
0	-	-	-	-	-
20	154	52	183	57	53
40	152	58	184	52	49
50	155	59	185	48	45
60	153	64	185	57	53
80	158	67	183	61	57
100	152	74	185	68	64
% EVOH-38	T_c (°C)	ΔH_c (J/g _{EVOH})	T_f (°C)	ΔH_f (J/g _{EVOH})	X_c (%)
0	-	-	-	-	-
20	150	51	185	48	49
40	144	57	179	51	52
50	147	58	178	55	56
60	143	59	175	54	55
80	138	65	172	53	54
100	154	71	181	65	67
% EVOH-44	T_c (°C)	ΔH_c (J/g _{EVOH})	T_f (°C)	ΔH_f (J/g _{EVOH})	X_c (%)
0	-	-	-	-	-
20	139	50	165	47	53
40	157	54	162	48	55
50	135	53	168	57	65
60	141	57	166	59	67
80	138	56	167	47	57
100	133	65	164	60	68

Os dados da tabela 1.4 indicam que ocorre uma diminuição nos valores de ΔH_f dos copolímeros puros de EVOH, com o aumento da concentração de etileno no copolímero. Tal fato está diretamente relacionado à inserção de etileno na cadeia do copolímero, ocasionando a diminuição de material cristalizável, AV.

No caso das blendas EVOH/PMMA, com a mesma concentração de etileno no copolímero, ocorre uma diferença máxima de 13 a 20 J/g nos valores de ΔH_f , para as blendas quando comparados aos valores de ΔH_f dos copolímeros puros. Comparando-se os dados da Tabela 1.4, verifica-se que o grau de cristalinidade (x_c) do EVOH nas blendas, com mesmo teor de etileno, tende a diminuir com o aumento de PMMA nas blendas, o que indica a diminuição de material cristalino na blenda, EVOH/PMMA.

A figura 1.15 apresenta as curvas de DSC referentes ao resfriamento dos copolímeros puros e das blendas, EVOH/PMMA, de 220°C a 0°C, normalizadas com relação à massa de amostra.

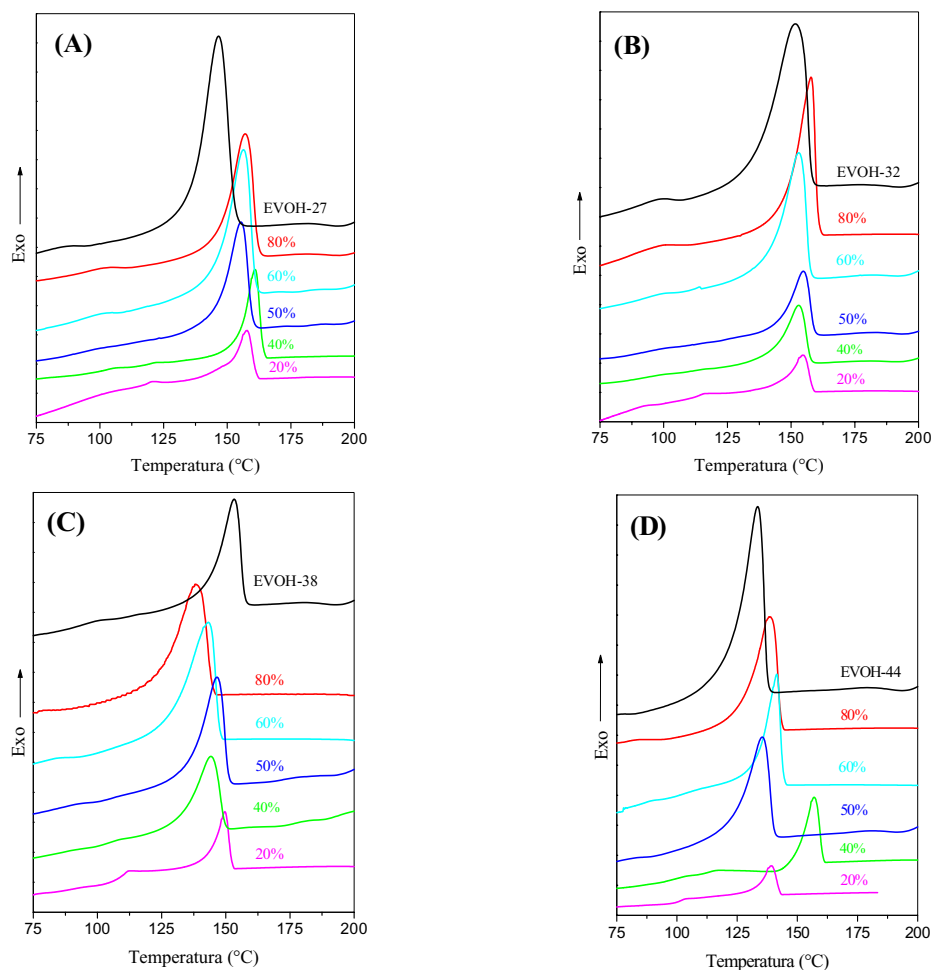


Figura 1.15. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa para o EVOH, e para as blendas (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA e (D) EVOH-44/PMMA. Taxa de resfriamento 20°C/min.

A existência de um ombro localizado a menores temperaturas, em relação ao pico principal de cristalização, para os copolímeros puros e blendas, pode estar relacionado à heterogeneidade de composição das cadeias dos copolímeros como sugerido por Lagarón e colaboradores ^[54]. Estas heterogeneidades são características de polietilenos ramificados ^[57], que estão presentes nos copolímeros, EVOH.

Na figura 1.12 não são observados picos exotérmicos, durante o segundo aquecimento, o que indica que o EVOH cristaliza completamente durante o resfriamento.

O cálculo da entalpia de cristalização foi feito de acordo com a equação (12):

$$\Delta H_c = \frac{\Delta H_{c_i}}{W} \quad (12),$$

onde, ΔH_{c_i} corresponde à área do pico de cristalização da blenda determinado por DSC e W é a fração em massa de EVOH na blenda.

A temperatura relacionada ao pico exotérmico de cristalização do EVOH não muda significativamente com o aumento da concentração de etileno no EVOH. Para as blendas com mesmo teor de etileno, a adição de PMMA não interfere na temperatura de cristalização das blendas. Porém, em geral, ocorre a diminuição da entalpia de cristalização (ΔH_{c_i}) em comparação com o respectivo EVOH puro.

A figura 1.15 mostra que para as blendas, com um mesmo teor de etileno no EVOH, há um deslocamento no pico de cristalização da fase EVOH no sentido de maiores temperaturas, com exceção das blendas contendo EVOH-38, nas quais os picos de cristalização são deslocados para menores temperaturas. Estes deslocamentos do pico de cristalização indicam uma alteração na cinética de cristalização do EVOH.

4.3.2.3 – Morfologia das Blendas EVOH/PMMA

As propriedades dinâmico-mecânicas de uma determinada mistura podem ajudar na investigação da morfologia das mesmas. Na figura 1.16 encontram-se as curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, obtidas por DMA, para o EVOH-27, EVOH-32, EVOH-38, EVOH-44, PMMA e para as respectivas blends.

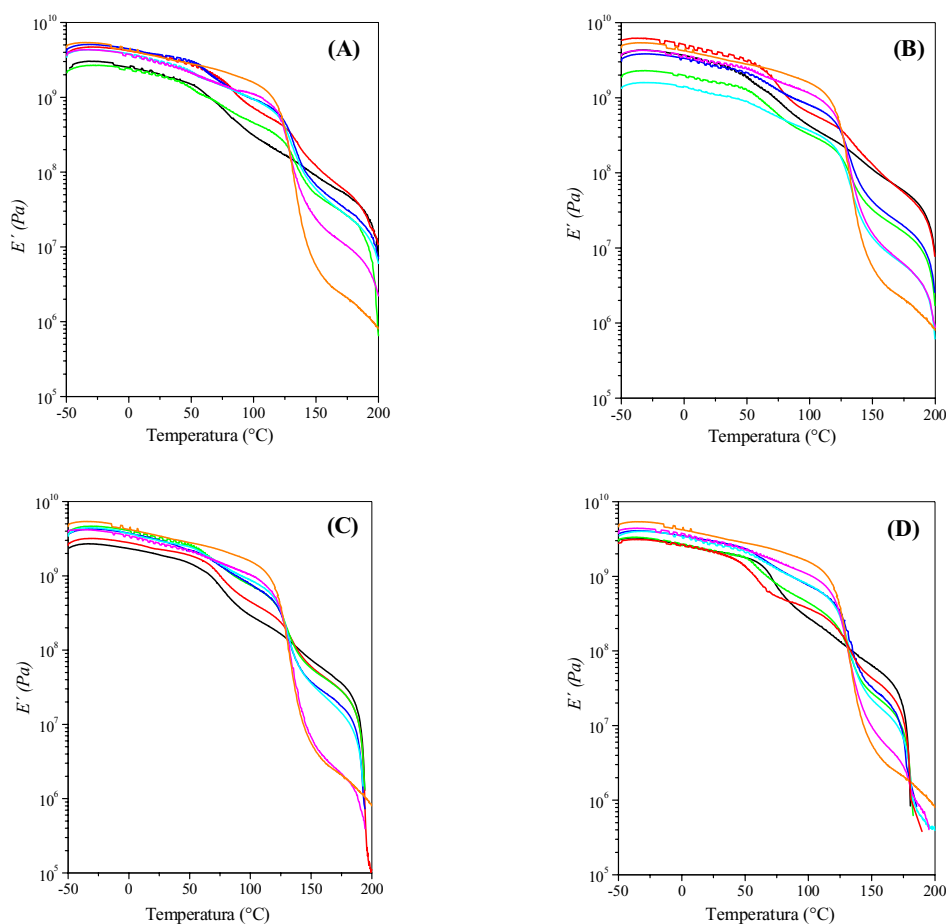


Figura 1.16. Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura, para os polímeros puros e para as blends: (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA e (D) EVOH-44/PMMA; (■) 0, (■) 20, (■) 40, (■) 50, (■) 60, (■) 80 e (■) 100 % em massa de EVOH.

As curvas de $E' \times T$ para as blendas EVOH/PMMA apresentam quedas no módulo de armazenamento relativo às transições de cada uma das fases. As curvas relativas aos copolímeros de EVOH apresentam duas quedas; a primeira, de menor magnitude, ocorre entre 45°C e 70°C é relativa à transição vítrea e a segunda, de maior magnitude, corresponde à fusão e ocorre a temperaturas maiores que 170°C. O PMMA apresenta uma única queda, acima de 100°C, correspondente a transição vítrea. As curvas $E' \times T$ para as blendas apresentam alterações nas mesmas faixas de temperaturas encontradas para os polímeros puros.

A dependência do módulo de armazenamento com a composição das blendas, na faixa de temperatura intermediária às transições dos componentes puros, sugere que para a maioria das misturas o EVOH constitui a fase contínua. Entretanto, esta afirmação pode ser confirmada por uma análise mais minuciosa, utilizando modelos mecânicos [58,59].

A 160°C, por exemplo, as blendas EVOH/PMMA possuem três fases distintas: EVOH líquido, EVOH cristalino e PMMA líquido. Portanto, os valores experimentais de E' das blendas a uma temperatura pré-selecionada, acima da temperatura de transição vítrea de ambas as fases e próxima da temperatura de fusão do EVOH, podem ser usados para prever a morfologia de blendas imiscíveis [60].

Neste contexto é possível utilizar modelos mecânicos para descrever as duas fases imiscíveis, fase-EVOH e fase-PMMA, conectadas em série e em paralelo, em função da composição e do arranjo das fases, Figura 1.17.

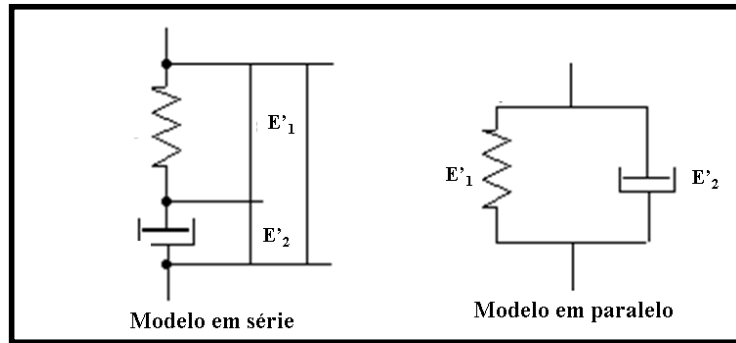


Figura 1.17. Modelos mecânicos, em série e em paralelo, que descrevem o comportamento das fases independentes.

As equações (13) e (14) descrevem os modelos em série e em paralelo, respectivamente:

$$\frac{1}{E} = \frac{w_1}{E_1} + \frac{w_2}{E_2} \quad (13)$$

$$E = E_1 w_1 + E_2 w_2 \quad (14)$$

O modelo contempla os dois casos limites, onde a fase mais e menos rígida será representada pelo modelo em paralelo e em série, respectivamente ^[58,59].

A figura 1.18 mostra o módulo de armazenamento experimental (E'_{exp}) para as blendas EVOH/PMMA a 160°C em função da composição.

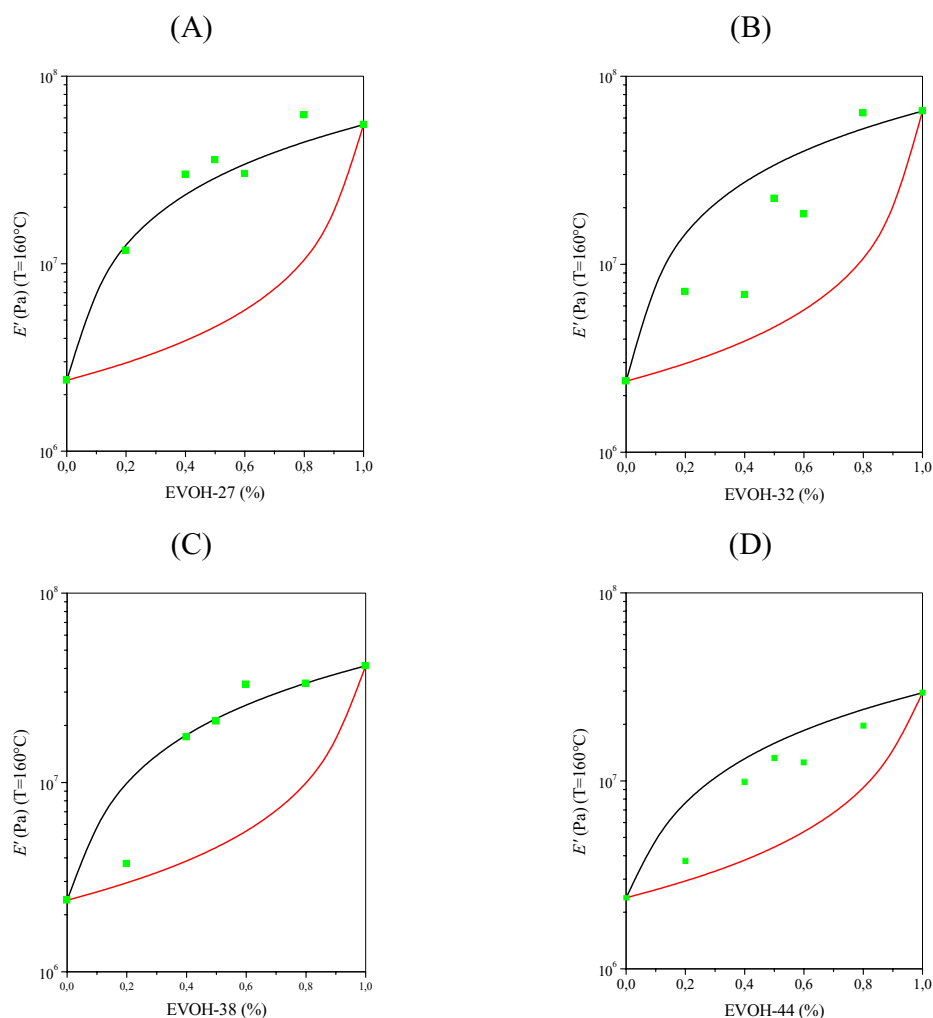


Figura 1.18. Módulo de armazenamento (E') a 160°C para as blendas EVOH/PMMA. Modelo em paralelo (-), modelo em série (-) e dados obtidos experimentalmente (■). (A) EVOH-27/PMMA, (B) EVOH-32/PMMA, (C) EVOH-38/PMMA, (D) EVOH-44/PMMA.

As blendas EVOH-27/PMMA, Figura 1.18 (A), apresentam para todas as composições estudadas o EVOH-27 como a matriz e o PMMA como a fase dispersa. Isto porque os pontos experimentais se encontram próximos a linha correspondente ao modelo em paralelo, o qual retrata a fase rígida da blenda.

As blendas EVOH-32/PMMA, Figura 1.18 (B), apresentam comportamento intermediário, pois os pontos experimentais se encontram entre as linhas correspondentes aos modelos em paralelo e em série. Este comportamento intermediário, provavelmente caracteriza uma estrutura co-contínua entre as fases EVOH-32 e PMMA.

As Figuras 1.18 (C) e 1.18 (D) relacionadas às blendas EVOH-38 e EVOH-44, respectivamente, mostram que as blendas contendo de 40 a 80 % em massa de EVOH, apresentam os pontos experimentais para módulo de armazenamento, a 170°C, próximos à linha que descreve o modelo em paralelo. Portanto, estas composições de blendas apresentam o EVOH como matriz e o PMMA como fase dispersa. Quando estas blendas apresentam 20 % em massa de EVOH ocorre à inversão de fases, ou seja, o PMMA passa a ser a matriz, já que o ponto experimental nesta composição está próximo a linha do modelo em série, o qual retrata a fase menos rígida, neste caso um polímero amorfo. Portanto, o EVOH é a fase dispersa.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram efetuadas para complementar os estudos morfológicos apresentados anteriormente.

A Figura 1.19 revela a morfologia da superfície das fraturas das blendas: EVOH-27/PMMA, EVOH-32/PMMA, EVOH-38/PMMA e EVOH-44/PMMA com 20, 50 e 80 wt % de EVOH.

A separação de fases é claramente evidenciada por SEM devido à existência de partículas aproximadamente esféricas destacadas da matriz.

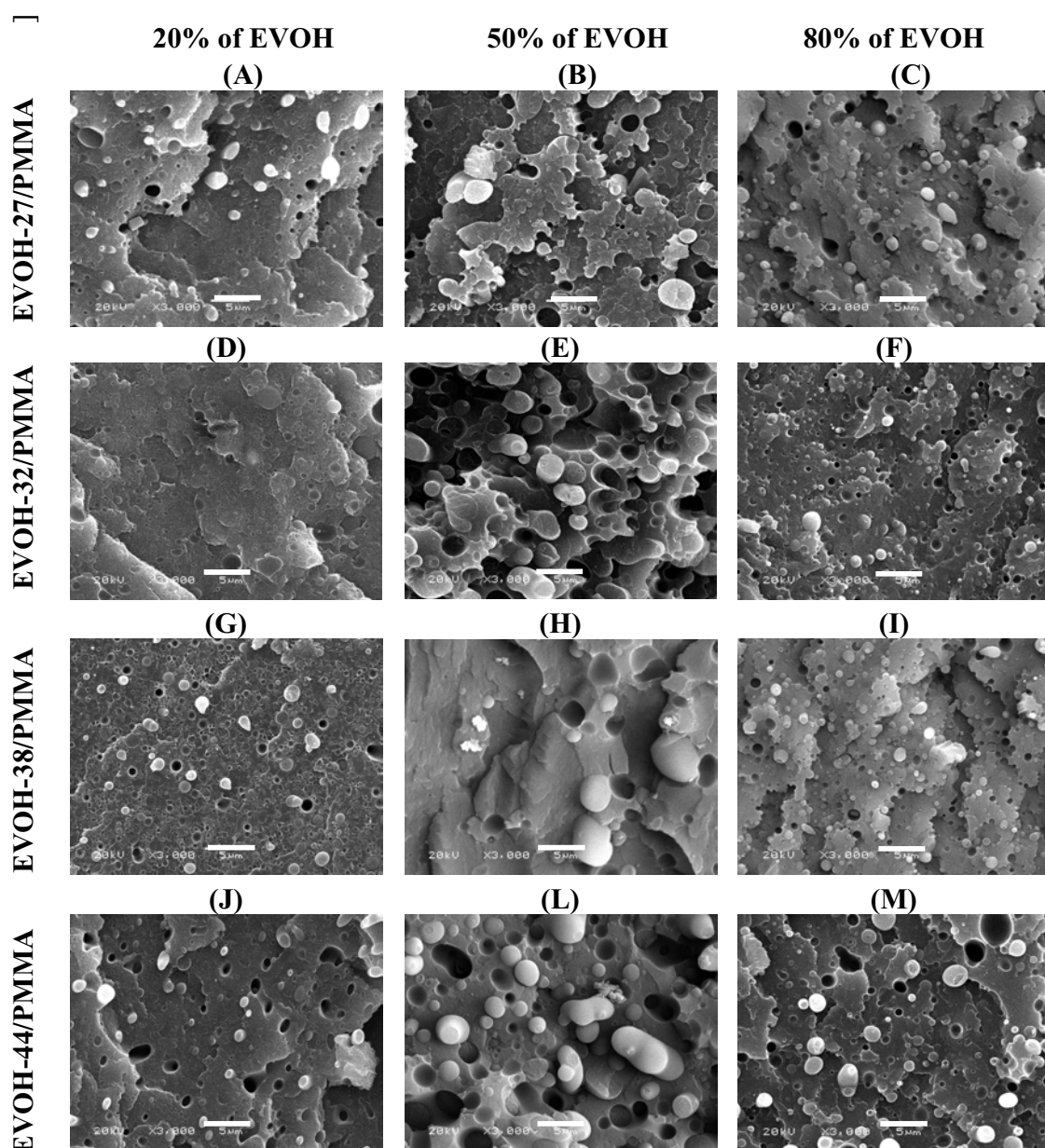


Figura 1.19. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura para as blendas: (A-B-C) EVOH-27/PMMA, (D-E-F) EVOH-32/PMMA, (G-H-I) EVOH-38/PMMA e (J-L-M) EVOH-44/PMMA. Nas seguintes composições: (A-D-G-J) 20/80, (B-E-H-L) 50/50 e (C-F-I-M) 80/20.

As figuras 1.19 (A), 1.19 (D), 1.19 (G) e 1.19 (J) mostram as micrografias para as blendas com 20 % em massa de EVOH-27, EVOH-32, EVOH-38 e EVOH-44, respectivamente, as quais apresentam uma morfologia de domínios esféricos dispersos em uma matriz. A partir dos dados de DMA ($E' \times T$) é possível concluir que a fase dispersa é o EVOH. Por outro lado, o EVOH torna-se a matriz e o PMMA a fase dispersa nas blendas contendo 80 % em massa de copolímero na forma de esferas, como pode ser visto nas Figuras 1.19 (C), 1.19 (F), 1.19 (I) e 1.19 (M).

As Figuras 1.19 (B), 1.19 (E), 1.19 (H) e 1.19 (L) mostram a morfologia de blendas contendo 50 wt % de EVOH-27, EVOH-32, EVOH-38 e EVOH-44, respectivamente. Domínios esféricos estão dispersos em uma matriz e alguns destes domínios foram fraturados durante a preparação da amostra, por criofratura, o que dificultou a análise destas micrografias. As partículas fraturadas são mais pronunciadas para as blendas contendo 50 % em massa de EVOH-27, as quais os domínios são facilmente reconhecidos.

A concentração de etileno não afeta significativamente a morfologia das blendas quando estas contem 20 e 80 % em massa de EVOH. Entretanto, a composição do EVOH afeta a morfologia das blendas contendo 50 % em massa de cada constituinte da blenda. A partir dos dados de DMA ($E' \times T$), Figura 1.16, é possível concluir que esta composição de blendas encontra-se em uma situação intermediária aos polímeros puros, indicando que ocorre uma possível inversão de fases. Entretanto, a análise morfológica não permite afirmar qual dos polímeros é a matriz e qual é a fase dispersa.

5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos por DSC e DMA mostram que independentemente da composição das blendas, EVOH-27/PMMA EVOH-32/PMMA, EVOH-38/PMMA e EVOH-44/PMMA, preparadas por *casting* ou mistura mecânica elas são heterogêneas. Este comportamento pode ser atribuído às interações moleculares hidrofóbicas-hidrofílicas, desfavoráveis a miscibilidade, envolvendo os segmentos etileno do EVOH e as cadeias de PMMA, assim como as fortes interações intra e intermoleculares envolvendo as hidroxilas do copolímero, EVOH. Como consequência desta imiscibilidade, as temperaturas de fusão (T_f) e cristalização (T_c) não são afetadas pela presença de PMMA. A morfologia das blendas é praticamente independente da composição dos copolímeros. Entretanto, a morfologia é afetada quando as blendas possuem 50 % em massa de cada componente, devido à possível inversão de fases. Entretanto, a análise morfológica não permite afirmar qual dos polímeros é a matriz e qual é a fase dispersa.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Walsh, D. J. *Polymer Properties* In: *Encyclopedia of Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J.C. (eds.); Pergamon Press: Oxford, Vol. 2, 135-154, 1989.
- [2] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
- [3] Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic Press: New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979.
- [4] Keskin, S.; Elliott, J.R. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 6331-6337, 2003.
- [5] Bhutto, A.A.; Vesely, D.; Gabrys, B.J. *Polymer*, 44, 6627-6631, 2003.
- [6] Soderquist, M.E.; Dion, R.P. *High Impact Polystyrene* In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H.F.; Bilakes, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwits, J.I. (eds.); John Wiley & Sons: New York, Vol. 12, 1-75, 1988.
- [7] Felisberti, M.I. Tese de Livre Docência, *Blendas Poliméricas: Miscibilidade e Compatibilidade*, UNICAMP, 1998.
- [8] Liu, N.C.; Baker, W.E. *Advances in Polymer Technology*, 11, 249-262, 1992.
- [9] Ultracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends*; Hanser Publishers: New York, 1990.
- [10] Kroschwitz, J. I. *Polymers: Polymer Characterization and Analysis*, John Wiley & Sons: New York, 1990.
- [11] Gedde, U.W. *Polymer Physics*; Chapman & Hall: London, Glasgow, Weinheim, New York, Tokyo, Melbourne, Madras, 1995.
- [12] Scott, C.E.; Macosko, C.W. *Polymer*, 36, 461-470, 1995.
- [13] Hanafy, G.M.; Madbouly, S.A.; Ougizawa, Y.; Inoue, T. *Polymer*, 46, 705-712, 2005.

- [14] Hale, W.R.; Pessan, L.A.; Keskkula, H.; Paul, D.R. *Polymer*, 40, 4237-4250, 1999.
- [15] Favis, B.D. *Journal of Applied Polymer Science*, 39, 285-300, 1990.
- [16] Elias, H.G. *An Introduction to Polymer Science*; VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997.
- [17] Paul, D.R.; Barlow, J.H.; Keskkula, H. *Polymer Blends* In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Mark, H.F.; Bikales, N.; Overberger, G.C.; Menges, G. (eds.); John Wiley & Sons: New York, Vol. 12, 399-461, 1988.
- [18] Puyvelde, P.V.; Velankar, S.; Moldenaers, P. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6, 457-463, 2001.
- [19] Góos, S.C.H. Tese de Doutorado, Blendas de Policarbonato e Polietileno Linear de Baixa Densidade: Processamento e *Compatibilização*, UNICAMP, 2005.
- [20] Matsuyama, H.; Iwatani, T.; Kitamura, Y.; Teramoto, M. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 2449-2455, 2001.
- [21] Liu, B.; Du, Q.; Yang, Y. *Journal of Membrane Science*, 180, 81-92, 2000.
- [22] Lv, R.; Zhou, J.; Du, Qiangguo.; Wang, H.; Zhong, W. *Journal of Membrane Science*, 281, 700-706, 2006.
- [23] Matsuyama, H.; Berghmans, S.; Lioyd, D.R. *Journal of Membrane Science*, 142, 213-224, 1998.
- [24] Ramakrishnan, S.; Chung, T.C. *Macromolecules*, 24, 4446-4449, 1991.
- [25] Ramakrishnan, S. *Macromolecules*, 24, 3753-3759, 1991.
- [26] Valenti, D.J.; Wagener, K.B. *Macromolecules*, 31, 2764-2773, 1998.
- [27] Scherman, O.; Kim, H.M.; Grubbs, R.H. *Macromolecules*, 35, 5366-5371, 2002.

- [28] Ahn, T.O.; Kim, C.K.; Jeong, H.M.; Hug, J.D. *Polymer Engineering and Science*, 30, 341-349, 1990.
- [29] Samios, C.K.; Kalfoglou, N.K. *Polymer*, 39, 3863-3870, 1998.
- [30] <http://www.plasticos-do-sado.pt/pt/sn/sn3.htm>, acessado em 15/05/08.
- [31] http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE, acessado em 15/05/08.
- [32] Nuyken, O.; Lattermann, G. *Handook of Polymer Synthesis, Part A: Polymers of Acrylic Acid, Methacrylic Acid, and Their Derivatives*, Marcel Dekker, Inc: New York, Basel, Hong Kong, 1992.
- [33] <http://www.tangram.co.uk/TI-Polymer-PMMA.html>, acessado em 15/05/08.
- [34] Soulé, E.R.; Jaffrennou, B.; Méchin, F.; Pascault, J.P.; Borrajo, J.; Williams, R.J.J. *Journal of Polymer Science, Parte B: Polymer Physics*, 44, 2821-2827, 2006.
- [35] Penzel, E. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Elvers, B.; Hawkins, S.; Schulz, G. (eds.); VCH Publishers: Weinheim, Vol. A21, 157-178, 1992.
- [36] Stickler, M.; Rhein, T. *Polymethacrylates* In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Elvers, B.; Hawkins, S.; Schulz, G. (eds.), VCH Publishers: Weinheim, Vol. A21, 473-486, 1992.
- [37] Nemec, J.W.; Bawer, Jr, W.; *Acrylic and Methacrylic Acid Polymers* In *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H.F.; Kroschwitz, J.I. (eds.); John Wiley & Sons: New York, Vol. 1, 201-234, 1985.
- [38] McCaffrey, V.P.; Harbron, E.J.; Forbes, M.D.E. *Journal of Physical Chemistry: Part B*, 109, 10686-10694, 2005.
- [39] Vacatello, M.; Flory, P.J. *Macromolecules*, 19, 405-415, 1986.
- [40] Ragupathy, L.; Arrighi, V.; Cowie, J.M.G.; Ferguson, R.; McEwen, I.J. *Macromolecules*, 40, 1667-1674, 2007.
- [41] Schroeder, J.A.; Karasz, F.E.; Macknight, J. *Polymer*, 26, 1795-1800, 1985.

- [42] Jaffrennou, B.; Soulé, E. R.; Méchin, F.; Borrajo, J.; Pascault, J. P.; Williams, R. J. J. *Polymer*, 45, 7185-7192, 2004.
- [43] Matsuyama, H.; Okafuji, H.; Maki, T.; Teramoto, M.; Tsujioka, N. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1701-170, 2002.
- [44] Ferguson, E.C.; Ovenall, D.W. *Macromolecules*, 20, 1245-1248, 1987.
- [45] Delgado, A.R.; Mariott, W.R.; Chen, E.Y.X. *Macromolecules*, 37, 3092-3100, 2004.
- [46] Kanekiyo, M.; Kobayashi, M.; Ando, I.; Kurosu, H.; Amiya, S. *Polymer*, 41, 2391-2404, 2000.
- [47] Kurosu, H.; Fukushima, K.; Matsuo, M.; Ando, I.; Amiya, S. *Journal of Molecular Structure*, 602, 233-237, 2002.
- [48] Terao, T.; Maeda, S.; Saika, A. *Macromolecules*, 16, 1535-1538, 1983.
- [49] Kroschwitz, J. I. *Polymers: Polymer Characterization and Analysis*, John Wiley & Sons: New York, 1990.
- [50] Turi, E. A. *Thermal Characterization of Polimeric Materials*, Academic Press: New Jersey, 1981.
- [51] Adoor, S. G.; Manjeshwar, L. S.; Krishna, K. S. V.; Naidu, B. V. K.; Aminabhavi, T. M. *Journal of Applied Polymer Science*, 100, 2415-2421, 2006.
- [52] Jawalkar, S. S.; Adoor, S. G.; Saíram, M.; Nadagouda, M. N.; Aminabhavi, T. M. A. *Journal of Physical Chemistry: Part B*, 109, 15611-15620, 2005
- [53] Akiba, I.; Akiyama, S. *Polymer Bulletin*, 41, 487-492, 1998.
- [54] Lagarón, J. M.; Gimenez, E.; Saura, J. J.; Gavara, R. *Polymer*, 42, 7381-7394, 2001.
- [55] Jukic, A.; Rogosic, M.; Bolaric, I.; Tomasek, L.; Janovic, Z. *Journal of Molecular Liquids*, 112, 161-169, 2004.

- [56] Ceccorulli, G. ; Pizzoli, M.; Scandola, M. *Macromolecules*, 26, 6722-6726, 1993.
- [57] Cran, M.J.; Bigger, S.W.; Scheirs, J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, 321-327, 2005.
- [58] Finelli, L. ; Sarti, B. ; Scandola, M. *Journal of Macromolecular Science -Pure Applied Chemistry*, 34, 13-33, 1997.
- [59] Nielsen, L.E.; Landel, R.F. *Mechanical Properties of Polymer and Composites*, Marcel Dekker: New York, 1994.
- [60] Lima, J. A.; Felisberti, M. I. *European Polymer Journal*, 42, 602-614, 2006.

Capítulo 2:

SOLUÇÕES BINÁRIAS EVOH/DMF

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Soluções Poliméricas

Soluções de macromoléculas, sejam com solventes de baixa massa molar ou com outras macromoléculas, apresentam peculiaridades como elevada viscosidade e solubilidade governada predominantemente pelas interações intermoleculares ^[1].

1.2 - Termodinâmica de Soluções Poliméricas

1.2.1 - Modelo de Flory-Huggins (F-H)

A termodinâmica clássica para soluções poliméricas envolvendo sistemas binários, polímero-solvente, foi desenvolvida por Flory-Huggins ^[2] e tem sido a base da maioria dos trabalhos subseqüentes no assunto há mais de 60 anos.

A variação de energia livre de mistura de Gibbs por mol (ΔG_m) é dada por:

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

onde T é a temperatura absoluta, ΔH_m a entalpia de mistura e ΔS_m a entropia de mistura do sistema.

Uma solução polimérica homogênea satisfaz as condições de estabilidade de fase quando ^[3]:

$$\Delta G_m < 0 \quad (2)$$

Além disso, deve ser verificada a segunda derivada da variação da energia livre de Gibbs em relação à composição, com temperatura e pressão constantes. Para que a existência de uma só fase seja a condição mais estável, tem-se que:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (3)$$

onde ϕ_2 corresponde a fração volumétrica do polímero ^[3].

Apesar de simples, o modelo de Flory-Huggins descreve com boa aproximação o comportamento de fases de uma solução polimérica através do arranjo do polímero e do solvente em uma rede, na qual existem várias células, como representado na Figura 2.1.

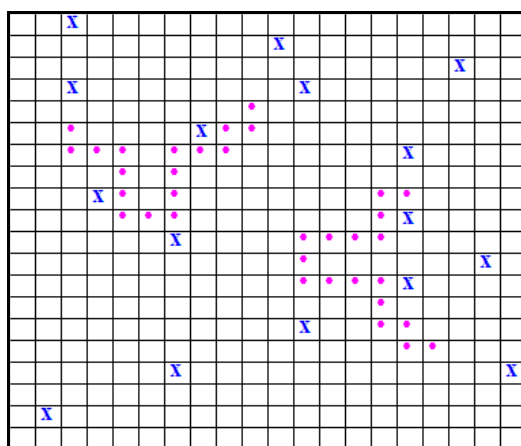


Figura 2.1. Representação do modelo de rede de Flory-Huggins.

O modelo considera: (a) o polímero é composto por x segmentos de tamanho igual ao do solvente; (b) cada segmento ocupa uma célula no retículo; (c) segmentos de cadeias adjacentes devem ocupar células adjacentes considerando-se o número de coordenação “ z ” e a probabilidade de que as células estejam ocupadas “ f_i ”; (d) o índice 1 refere-se ao solvente e o 2 refere-se ao polímero; (e) o número

total de células é: $N_0 = N_1 + xN_2$, onde N_1 e N_2 refere-se ao número de moléculas do solvente e polímero, respectivamente, e x é o grau de polimerização ^[2].

Com base nestas considerações e introduzindo-se a equação de Boltzman, $\Delta S_m = k \ln \Omega$ (Ω : função probabilística) e a aproximação de Stirling, $\ln N! = N \ln N - N$ pode-se chegar à relação da variação da entropia em função das frações dos componentes da mistura.

$$\Delta S_m = -k (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad (4)$$

onde, k é a constante de Boltzmann, e ϕ_i é a fração de volume do componente i .

A contribuição entálpica para a energia livre da mistura é:

$$\Delta H_m = kT \chi_{12} N_1 \phi_2 \quad (5)$$

onde, χ_{12} é o parâmetro de interação adimensional entre os componentes 1 e 2 da mistura ^[2]. No modelo de Flory-Huggins é assumido que χ_{12} é independente da temperatura, da composição da mistura e da massa molar de seus componentes.

Substituindo (4) e (5) em (1), tem-se que a variação de energia livre para a mistura é:

$$\Delta G_m = kT [N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} N_1 \phi_2] \quad (6)$$

Conforme citado, o parâmetro de interação de Flory-Huggins considera as interações específicas entre polímero e solvente em um sistema polímero-solvente particular, independentemente da composição. Entretanto, alguns estudos realizados em sistemas poliméricos demonstraram a necessidade de considerar no tratamento de χ um fator que seja dependente da concentração.

Assim, a dependência de χ com a fração volumétrica pode ser descrita, por exemplo, através da equação polinomial:

$$\chi = \chi_0 + \chi_1\phi_2 + \chi_2\phi_2^2 + \dots \quad (7)$$

onde χ_0 representa o limite de valor para χ a diluições infinitas ^[4].

1.2.2 - Equilíbrio de Fases em Sistemas Poliméricos

A teoria de Flory-Huggins permite descrever a curva de coexistência em sistemas heterogêneos. A variação de ΔG_m em função da composição do componente i , ϕ_i , é definida como potencial químico de um componente:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi_i} \right) = \mu_i \quad (8)$$

Sob certas condições, a composição de fases de misturas líquidas pode mudar como resultado da perda de estabilidade termodinâmica, resultando em reorganização de estruturas do sistema, caracterizando uma transição de fases sólido-líquido, ou simplesmente alterando o número de fases, caracterizando a separação de fases líquido-líquido ^[3].

Alterações na temperatura podem levar a segunda derivada da variação de energia livre com a composição, equação (3), a valores negativos, com conseqüente separação de fases. Se houver separação de fases com o aumento da temperatura diz-se que o sistema apresenta comportamento LCST (lower critical solution temperature - temperatura crítica inferior de solução). Caso a separação de fases ocorra por abaixamento da temperatura o comportamento é dito UCST (upper critical solution temperature - temperatura crítica superior de solução).

A Figura 2.2 (A) apresenta um típico diagrama de fases, temperatura em função da composição, de uma solução polimérica binária que exibe comportamento UCST.

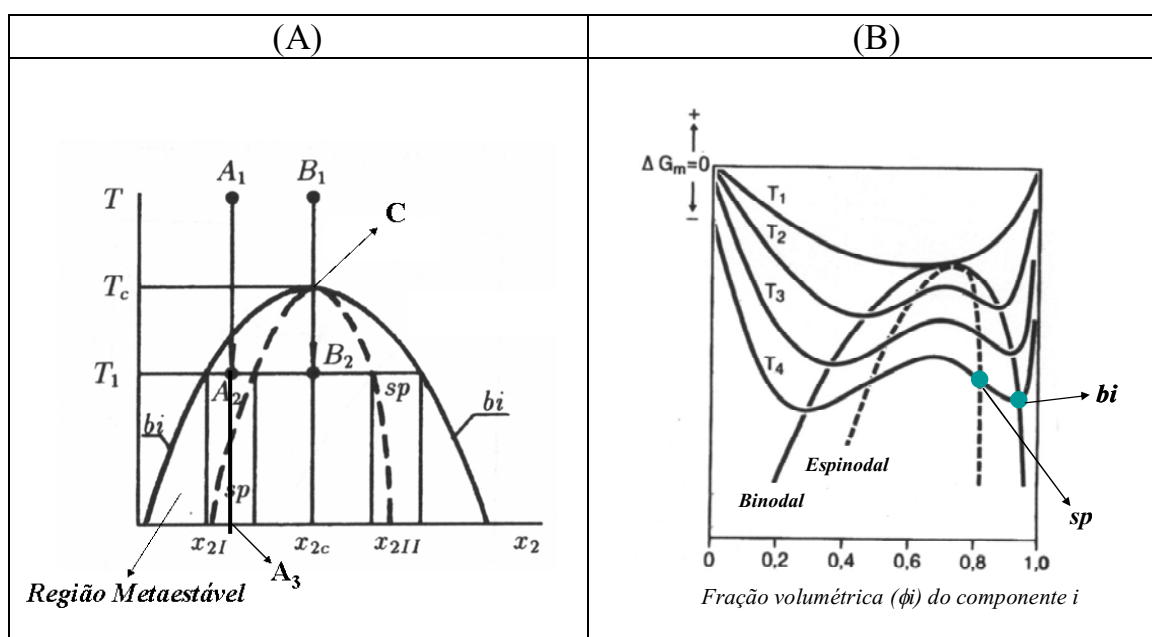


Figura 2.2. (A) Diagrama de fases de um sistema binário líquido-líquido; (B) variação da energia livre de Gibbs de mistura em função da composição para uma dada temperatura ^[5].

A curva denominada binodal (linha contínua - *bi*), Figura 2.2 (A), separa a região termodinamicamente estável da região na qual coexistem fases em equilíbrio. Além disso, a curva binodal representa a situação em que o potencial químico de um componente deve ser o mesmo em cada uma das fases do sistema. Um sistema binário com dois componentes, 1 e 2, e duas fases α e β , deve obedecer a ^[1]:

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \quad \text{e} \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \quad (9)$$

Ao longo da linha $A_1 \rightarrow A_2$, Figura 2.2 (A), o sistema caminha para a região metaestável. Nesta região qualquer flutuação de composição acima de um valor crítico leva a separação de fases espontânea ^[3,5].

A linha denominada espinodal (linha pontilhada - *sp*) representa a separação da região de duas fases em metaestável e instável. Nesta linha a segunda derivada da variação de energia livre de Gibbs de mistura em função da composição polimérica é igual a zero, equação (10), o que significa que todas as possíveis flutuações na concentração levam à instabilidade, ocasionando a separação de fases instantânea ^[5].

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_2^2} \right)_{T,P} = 0 \quad (10)$$

A linha $B_1 \rightarrow B_2$, Figura 2.2 (A), representa a situação em que o sistema imediatamente encontra a região de absoluta instabilidade.

Para um sistema binário as linhas binodal e espinodal coincidem no ponto crítico (C), para o qual vale ^[6]:

$$\left(\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial \phi_2^3} \right)_{T,P} = 0 \quad (11)$$

As regiões delimitadas pelas linhas binodal e espinodal são definidas no diagrama de fases partindo de gráficos como o apresentado na Figura 2.2 (B), onde a energia livre de Gibbs é função da composição e da temperatura para um sistema binário. As curvas relacionadas às diferentes temperaturas demonstram que o aumento da temperatura torna o sistema suscetível à separação de fases. A partir de T_2 é possível visualizar os pontos de inflexão denominados por *bi* e *sp*, indicando a existência de duas fases em equilíbrio termodinâmico ^[5,6].

Conforme citado anteriormente o parâmetro χ postulado por Flory-Huggins é independente da temperatura e descreve apenas o comportamento UCST, que ocorre, por exemplo, em soluções de moléculas com baixa massa molar ou soluções poliméricas com solvente de baixa massa molar, pois neste caso a contribuição entrópica se torna favorável à mistura com o aumento da temperatura. Além disso, a contribuição entálpica é constante.

Para que o comportamento LCST, que ocorre com o aumento da temperatura para misturas de dois ou mais polímeros com alta massa molar, seja descrito é necessário considerar a contribuição entrópica relacionada ao parâmetro de interação, equação 12 ^[7]:

$$\chi = \chi_H + T\chi_S \quad (12)$$

As origens da separação de fases no aquecimento podem ser atribuídas a três possíveis causas: (a) contribuições relacionadas à mudança de volume durante a mistura o que torna a energia livre desfavorável a maiores temperaturas, pois com o aumento da temperatura um componente expande mais que outro provocando a separação de fases; (b) o comportamento LCST é facilmente observado em sistemas que possuem fortes interações, do tipo ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo, os quais tem a densidade de energia de interação (B) diminuída com o aumento da temperatura ^[4,7,8]; (c) pode ocorrer contribuições entrópicas desfavoráveis, que surgem de misturas que não ocorrem ao acaso, como por exemplo, as associadas às interações específicas ^[7].

1.2.3 - Processos de Indução da Separação de Fases em Soluções Poliméricas

Pode-se dizer que uma estrutura polimérica porosa, em geral, é resultado da indução de uma solução homogênea a uma condição de instabilidade termodinâmica, que resulta na separação de fases e na eventual formação de poros, que são estabilizados através da redução da mobilidade molecular ^[9].

Existem diversas técnicas que podem ser utilizadas para a obtenção de materiais poliméricos porosos, entre elas pode-se citar ^[9-13]: 1) a expansão de uma fase gasosa na matriz polimérica; 2) a volatilização de gases resultantes de reações de polimerização na matriz polimérica, especificamente as poliuretranas; 3) inversão de fases em um sistema binário pela adição de um não solvente (*NIPS*); 4) separação de fases de soluções poliméricas induzida termicamente (*TIPS*).

1.2.3.1 - Processo de separação de fases induzida termicamente (TIPS)

Um dos métodos mais populares para obtenção de estruturas poliméricas porosas é denominado separação de fases induzida termicamente ou *TIPS* (*thermally induced phase separation*). Tal processo desperta o interesse na pesquisa e no desenvolvimento de novas estruturas desde a década de 80, devido a vantagens como o controle relacionado à estrutura polimérica, como por exemplo, o tamanho dos poros ^[14].

O processo *TIPS* é iniciado pelo aquecimento de um ou mais polímeros em um solvente a temperatura suficientemente alta para que ocorra a dissolução do polímero e, conseqüentemente, seja formada uma fase homogênea. O solvente deve ter baixa massa molar, alto ponto de ebulição e não ser um bom solvente para o polímero a temperatura ambiente, mas agir como um bom solvente a temperaturas

elevadas. Quando a solução homogênea é resfriada, ocorre a separação de fases, com a formação de uma fase rica em polímero e uma fase rica em solvente ^[15,16]. Após a solidificação da fase polimérica via gelificação, cristalização ou vitrificação a fase solvente é extraída dando origem a poros ^[15,17].

Durante o processo de separação de fases ocorre a separação líquido-líquido (L-L) e conforme já foi descrito, ocorre a formação de uma fase concentrada em polímero. Se a viscosidade desta fase concentrada for relativamente alta ocorre um contato maior entre os segmentos polímero-polímero, a separação de fases passa a ser muito lenta, levando a um “congelamento” da morfologia. Este decréscimo de mobilidade resulta em gelificação ou solidificação ^[18,19].

A gelificação ocorre quando a fase concentrada em polímero se imobiliza. Este processo ocorre quando a capacidade de solubilização do solvente diminui através da adição de um não solvente, como no caso da inversão de fases pelo processo *NIP*. A mudança de temperatura também pode levar a gelificação, como por exemplo, quando uma solução é rapidamente resfriada, limitando o movimento das cadeias ^[20].

Nas soluções contendo polímeros cristalizáveis foi observado que a gelificação é, em alguns casos, acompanhada e induzida pela cristalização. Alguns estudos mostram que na preparação de estruturas poliméricas porosas, envolvendo polímeros semicristalinos, a concentração de polímero no início da separação de fases aumenta muito rapidamente em uma das fases, sendo mais rápida do que o tempo necessário para a formação de cristais estáveis. Nestes casos pode-se dizer que a gelificação ocorreu devido somente à separação de fases líquido-líquido (L-L) ^[21].

A gelificação de soluções de polímeros amorfos resulta da separação de fases L-L e é seguida pela vitrificação da fase rica em polímero ^[18]. Nota-se que a gelificação pode ocorrer tanto pelo mecanismo de separação de fases por nucleação e crescimento como por decomposição espinodal ^[20].

Sabe-se que o processo *TIPS* pode levar a separação de fases sólido-líquido (S-L), na qual ocorre a cristalização do polímero semicristalino, ou líquido-líquido (L-L), onde a solução é separada em uma fase contínua, rica em polímero, e outra fase com baixa concentração polimérica. A combinação da separação de fases S-L e L-L é sempre possível ^[21].

Os trabalhos publicados por Caneba e Soong ^[22] foram os primeiros a modelar a formação de estruturas porosas por *TIPS*. Os polímeros amorfos foram o foco das pesquisas para que fosse garantido que a única separação de fases presente no sistema fosse a líquido-líquido.

A aplicação da técnica *TIPS* ocorre nos casos em que o objetivo seja a obtenção de espumas microcelulares de baixa densidade, estruturas isotrópicas e filmes poliméricos microporosos ^[23]. Alguns fatores são determinantes para a definição do processo, como a composição da solução, a massa molar, a temperatura final de resfriamento e a taxa de resfriamento ^[23,24]. Portanto, todos estes fatores citados acima interferem nos mecanismos de separação de fases e na morfologia final da estrutura polimérica formada.

1.2.4 - Mecanismos de Separação de Fases

Uma solução inicialmente homogênea pode migrar da região de uma fase à outra região que contém duas fases através de mecanismos distintos de separação de fases como: (a) nucleação e crescimento, que ocorre quando o sistema se localiza

energeticamente na região metaestável e (b) espinodal, que ocorre quando o sistema se localiza na região instável, ou seja, a solução separa fases espontaneamente, pelo mecanismo de decomposição espinodal [5].

1.2.4.1 - Nucleação e Crescimento (NG)

A nucleação é o mecanismo esperado quando o sistema deixa as condições de estabilidade termodinâmica e lentamente entra em uma região metaestável do diagrama de fases. Nesta região é gerada uma nova fase, mais estável, que é composta por fragmentos iniciais. Estes fragmentos iniciais são chamados de núcleos, e sua formação requer um aumento na energia livre. Portanto, a nucleação é um processo ativado. E se considerarmos um sistema UCST significa que deve haver um resfriamento finito na região metaestável para que o núcleo se desenvolva [25,26].

Os núcleos possuem um excesso de energia livre superficial, que tem como consequência a sua agregação com a formação de uma nova fase. Este excesso de energia é o trabalho necessário para formar uma nova fase dentro de uma fase líquida homogênea, sendo o balanço de duas contribuições: o trabalho gasto para formar a superfície do núcleo e o trabalho envolvido na separação de fases. A energia total de ativação para formação de uma nova fase é [1]:

$$W = \frac{I}{3\gamma S} \quad (13)$$

onde γ é a tensão interfacial e S é a área superficial dos núcleos da nova fase. Uma vez que estes núcleos são formados, o sistema se decompõe com uma diminuição na energia livre, e os núcleos crescem. O processo de crescimento assim como a estrutura de fase correspondente está representado na Figura 2.3 [1].

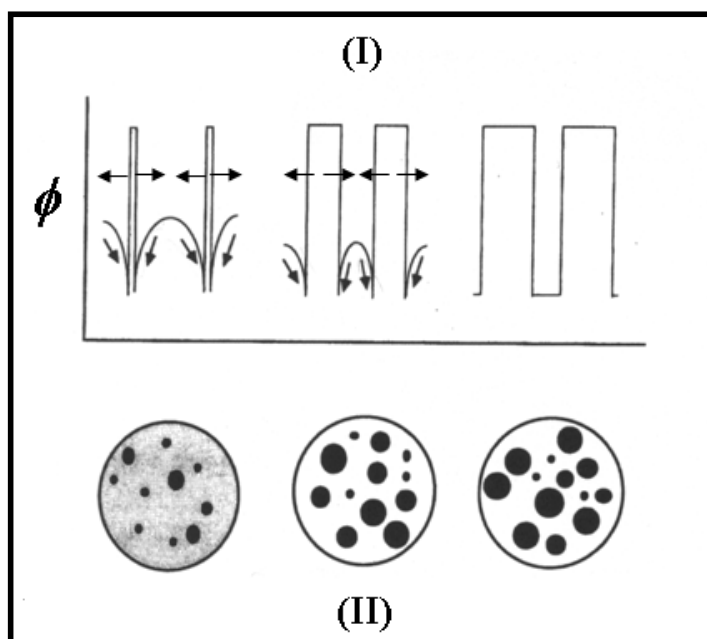


Figura 2.3. Ilustração esquemática da separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento (*NG*): (I) evolução esquemática do perfil da fase; (II) morfologia da estrutura de fase resultante ^[1].

Depois que os núcleos alcançam um tamanho crítico, ele se torna estável e cresce, mas sem mudar de composição, através de difusão das moléculas da segunda fase gerada. A estrutura esperada para o mecanismo de *NG* é caracterizada pela morfologia de uma fase dispersa em uma matriz ^[26].

1.2.4.2 - *Decomposição Espinodal (SD)*

O mecanismo de decomposição espinodal resulta de flutuações de concentração com periodicidade constante, porém ocorre mudança contínua na composição das fases ao contrário do processo de nucleação e crescimento que envolve o crescimento das fases, porém com composição constante. A decomposição

espinodal é um processo cinético que gera dentro de uma fase instável outra fase espontânea e contínua ^[1].

A decomposição espinodal pode ocorrer rapidamente nas regiões limitadas pela curva espinodal ou em uma transição mais lenta que atravessa a região de metaestabilidade, próxima ao ponto crítico. Neste caso, a separação de fases é iniciada pelo aumento da amplitude da flutuação de concentração, dando origem a duas fases contínuas, com uma distância periódica entre as fases. Nos últimos estágios da separação de fases, mesmo para *SD*, pode ocorrer a coalescência das fases, que acabam resultando uma morfologia de matriz/fase dispersa. Se o processo ocasionar uma brusca perda de mobilidade do sistema a morfologia obtida apresenta alta interconectividade ^[26].

O processo de crescimento e a correspondente estrutura de fase estão representados, esquematicamente, pela Figura 2.4.

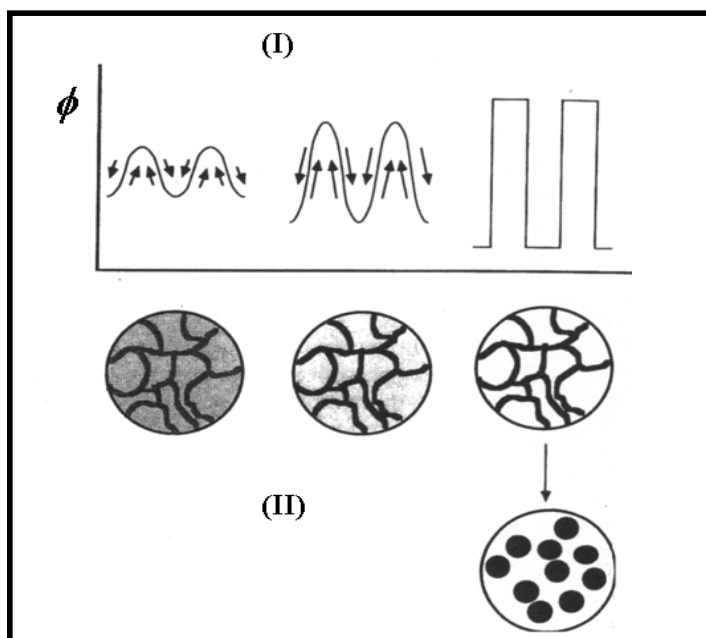


Figura 2.4. Ilustração esquemática da separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal (*SD*): (I) evolução esquemática de concentração da fase; (II) morfologia da estrutura de fase resultante ^[1].

Através da variação de temperatura e de composição, as soluções poliméricas podem ser levadas para diferentes regiões do diagrama de fases. Entretanto, do ponto de vista cinético a taxa de resfriamento é um parâmetro importante a ser considerado, pois é o fator determinante ao mecanismo de separação de fases. Se a taxa de resfriamento para ($A_1 \rightarrow A_3$), Figura 2.2 (A), for muito rápida, a separação de fases será dominada pela decomposição espinodal. Em contraste, se a taxa de resfriamento for lenta o suficiente à formação do núcleo, a separação de fases ocorrerá por nucleação e crescimento ^[5].

1.2.5 - Soluções binárias de EVOH

A análise da literatura revela um grande interesse na obtenção de estruturas poliméricas microporosas e hidrofílicas, utilizando o processo *TIPS*. Neste contexto, os copolímeros de EVOH, mostram-se como excelentes candidatos à formação destes materiais.

Shang e cols ^[27] prepararam estruturas porosas de EVOH com diferentes concentrações de etileno, a partir do método *casting*, utilizando glicerol como solvente e o processo de separação de fases *TIPS*. As temperaturas binodal e de cristalização dinâmica foram determinadas por microscopia ótica e calorimetria diferencial de varredura (DSC), respectivamente. Foi evidenciado que o aumento da concentração de etileno no copolímero EVOH acarretou a diminuição da sua solubilidade em glicerol, e a separação de fases L-L foi deslocada para maiores temperaturas. Os copolímeros com quantidades de etileno na faixa de 32-44 mol % apresentaram comportamento de separação de fases UCST L-L a temperaturas superiores à cristalização dinâmica. Foram obtidas estruturas com poros celulares interconectados. O tamanho dos poros diminuiu com o aumento da concentração

polimérica e da taxa de resfriamento. Para o copolímero EVOH com apenas 27% de etileno a cristalização polimérica ocorreu a maiores temperaturas, o que significa que ocorreu primeiramente a separação de fases S-L. A morfologia destas estruturas poliméricas porosas mostrou que sob baixa taxa de resfriamento o tamanho das partículas da fase dispersa diminuiu com o aumento da concentração polimérica. Tendência oposta foi verificada para uma alta taxa de resfriamento. As análises realizadas por SEM, para todas as estruturas poliméricas formadas, mostraram que o tamanho dos poros e das partículas cristalinas depende da concentração de etileno no EVOH, da concentração polimérica e da taxa de resfriamento.

2 – OBJETIVOS

O objetivo desta etapa do trabalho é estudar as soluções binárias, EVOH/DMF, para melhor compreender a possível formação de estruturas poliméricas porosas a partir do sistema EVOH/PMMA/DMF (capítulo 3).

Para tanto, determinou-se o diagrama de fases para as soluções EVOH/DMF com base em dados experimentais de temperatura de turvamento (T_{turv}), por microscopia ótica, e de cristalização dinâmica (T_{cd}), por DSC.

O modelo de interações binárias foi usado para elucidar as interações inter e intramoleculares presentes nas soluções EVOH/DMF. O método de Hoffman-Weeks foi utilizado para determinar a temperatura de fusão no equilíbrio dos copolímeros puros e das soluções binárias, EVOH/DMF, possibilitando a análise da influência da composição do EVOH e da solução EVOH/DMF sobre a temperatura de separação de fases sólido-líquido.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

Tabela 2.1. Polímeros utilizados.

Polímero	Etileno (%)	Nomenclatura adotada	Origem	$\overline{M}_w$ (g/mol) ^(a)	$\overline{M}_n$ (g/mol) ^(a)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ^(a)
EVOH	32	EVOH-32	Aldrich	94.000	65.000	1,5
	38	EVOH-38	Aldrich	95.000	66.000	1,5

(b) dados obtidos por GPC.

3.2 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES BINÁRIAS EVOH/DMF

As soluções binárias homogêneas de EVOH/DMF foram preparadas, de acordo com as seguintes etapas:

(1) Foram pesadas as quantidades apropriadas de EVOH e DMF em um tubo de ensaio para que fossem obtidas as frações volumétricas de 0,08; 0,16; 0,25; 0,34, e 0,44 de EVOH;

(2) Os tubos de ensaio foram devidamente selados para que não houvesse a perda de solvente durante o aquecimento da amostra, Figura 2.5 – etapa (2);

(3) As amostras foram aquecidas, sob agitação constante, a 180°C durante 8 horas até que o EVOH fosse totalmente dissolvido e a solução ficasse homogênea, Figura 2.5 – etapa (3).

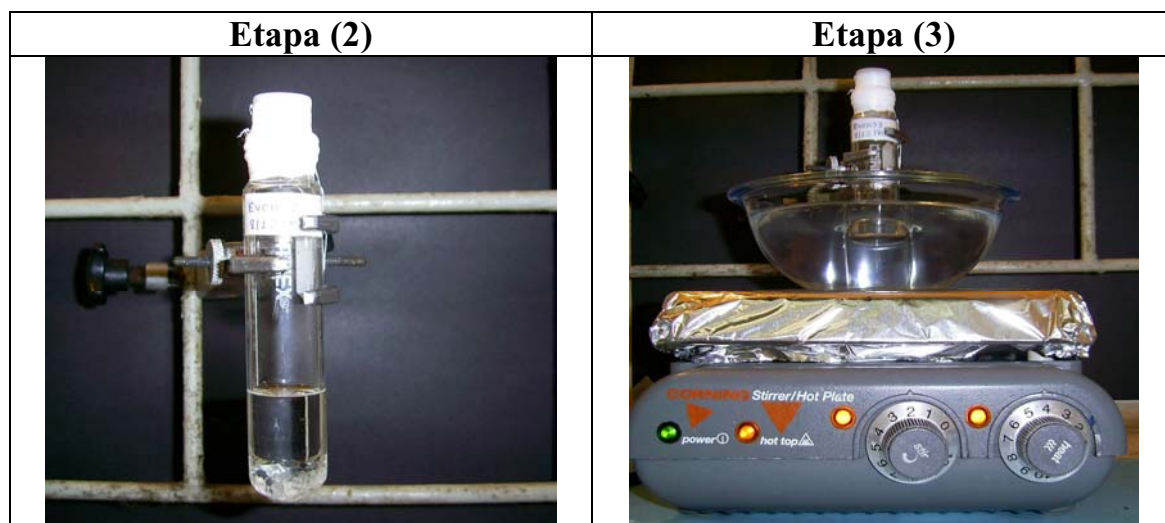


Figura 2.5. Fotografias das etapas de preparação das soluções binárias homogêneas.

3.3 – OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES BINÁRIOS

3.3.1 - Microscopia ótica (MO) – Obtenção da temperatura de turvamento (T_{turb})

As amostras para análise por microscopia ótica foram preparadas pelo método descrito por Lloyd e Kim ^[28], conforme descrito a seguir:

Após a etapa (3) da preparação das soluções binárias, estas foram resfriadas em nitrogênio líquido, para que fossem solidificadas. Em seguida o tubo de ensaio foi quebrado para que pudessem ser retiradas as amostras sólidas das soluções binárias EVOH/DMF.

As amostras sólidas, com aproximadamente a mesma espessura, foram colocadas entre pares de lamínulas, usando-se anéis de separação de politetrafluoretileno (TEFLON) de espessura igual a 100 μm . Para evitar perda de solvente e possível deformação da amostra, durante o processo *TIPS*, as laterais deste “sanduíche”

foram recobertas com uma fina camada de silicona, Figura 2.6. Este porta-amostra foi pesado antes do ensaio para a determinação de T_{turv} .

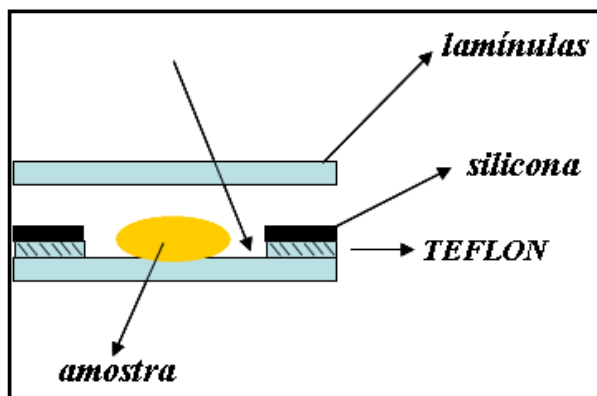


Figura 2.6. Esquema de preparação da amostra para observação no microscópio óptico.

As amostras sólidas foram aquecidas a 200°C e resfriadas a 25°C sob a taxa controlada de resfriamento de 10 °C/min, utilizando-se um controlador de temperatura Linkam CSS – 450 acoplado ao microscópio Nikon E800. A temperatura de turvamento (T_{turv}) ou névoa foi determinada ao primeiro sinal de turvamento das soluções. Este procedimento foi feito em triplicata para todas as composições de soluções EVOH/DMF.

Após a determinação de T_{turv} , o porta-amostra foi novamente pesado para avaliar a perda de solvente durante o experimento.

3.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) – Obtenção da temperatura de cristalização dinâmica (T_{cd})

O equipamento MDSC 2910-TA Instruments foi utilizado para determinar a temperatura de cristalização dinâmica (T_{cd}) das soluções binárias, EVOH/DMF. A

massa das soluções EVOH/DMF, preparadas segundo o procedimento discutido no *item 3.2*, foram mantidas a cerca de 6 mg e colocadas em porta amostras herméticos de alumínio, que suportam a pressão máxima de 0,3 Pa (aproximadamente 3 atm).

Utilizou-se o seguinte método de análise:

- (a) aquecimento de 30°C a 200°C à taxa de 10 °C/min, seguido de isoterma por 2 minutos;
- (b) resfriamento até -50°C à taxa de 10°C/min, seguido de isoterma por 2 minutos;
- (c) aquecimento de -50°C a 200°C à taxa de 10°C/min.

3.3.3 - Determinação da temperatura de fusão no equilíbrio (T_f^0)

As isotermas de cristalização foram feitas no equipamento MDSC 2910-TA Instruments baseadas no método de Hoffman-Weeks ^[29]. A massa de EVOH e das soluções, EVOH/DMF, preparadas de acordo com o *item 3.2*, foram mantidas a cerca de 6 mg e colocadas em porta amostras herméticos de alumínio.

Os experimentos de cristalização isotérmica foram repetidos por quatro vezes para cada composição a diferentes temperaturas de cristalização (T_c) utilizando-se o seguinte método:

- (a) aquecimento de 30°C a 200°C à taxa de 20°C/min;
- (b) resfriamento até a temperatura de cristalização (T_c) desejada para cada composição à taxa de 20°C/min, seguido de isoterma por 30 minutos;

(c) aquecimento a 200°C à taxa de 10°C/min para a obtenção da temperatura de fusão. Após esta etapa, determinou-se a temperatura de fusão no equilíbrio ($T_f = T_c$).

3.3.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Após a etapa (3) de preparação das soluções binárias, estas foram deixadas em repouso, por aproximadamente um ano, em tubos de ensaio abertos sob temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$). Após este período as amostras sólidas foram retiradas dos tubos de ensaio e secas em estufa a vácuo a 180°C para eliminar qualquer vestígio de DMF.

O microscópio eletrônico de varredura, modelo Jeol JSM-6360LV, operando a 20 keV, foi utilizado para examinar a morfologia das superfícies de fratura do EVOH. Para a realização das análises, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e posteriormente metalizadas com ouro.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os copolímeros de EVOH contendo 32 e 38 mol % de etileno foram selecionados para serem estudados nesta etapa do trabalho, em relação ao comportamento de fases na presença do solvente (DMF), pois apresentam valores próximos de massa molar e polidispersidade, Tabela 2.1, porém diferem na composição.

4.1 – Diagrama de Fases das Soluções Binárias EVOH/DMF

Com o objetivo de investigar a separação de fases S-L das soluções, EVOH/DMF, foram realizadas as análises de DSC para as soluções EVOH/DMF. As curvas de DSC, normalizadas com relação à massa de amostra, correspondentes ao segundo aquecimento, são mostradas na Figura 2.7.

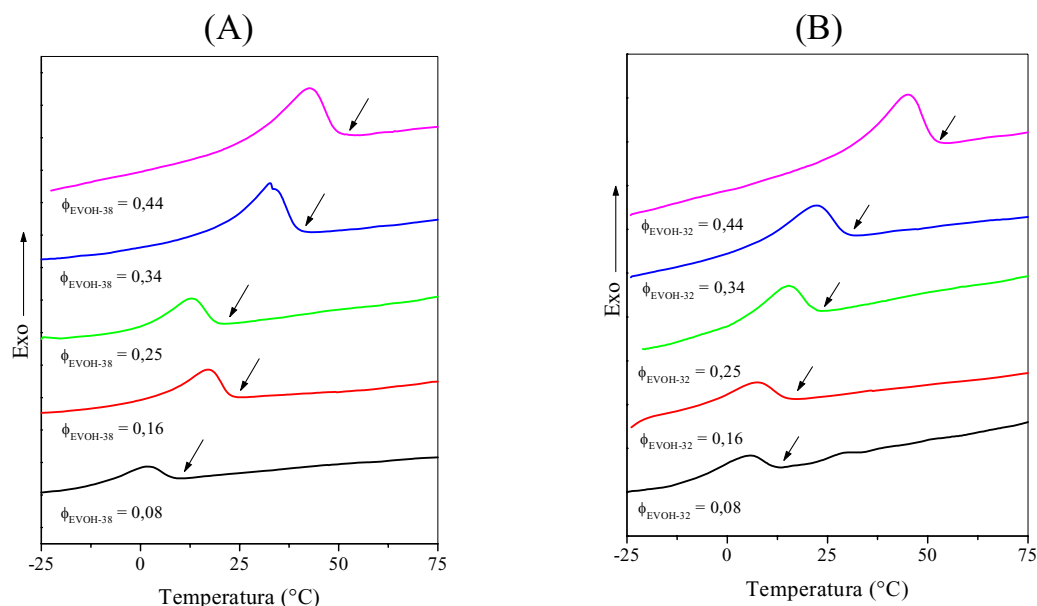


Figura 2.7. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para as soluções: (A) EVOH-38/DMF e (B) EVOH-32/DMF. Taxa de resfriamento de 10°C/min. ϕ_{EVOH} = Fração volumétrica de EVOH na solução binária.

Todas as soluções binárias, independentemente da composição do copolímero EVOH, apresentam picos exotérmicos relacionados à cristalização durante o resfriamento. A temperatura de cristalização dinâmica (T_{cd}) foi considerada como o início do pico exotérmico de cristalização durante o resfriamento das soluções binárias, EVOH/DMF.

A temperatura de turvamento (T_{turv}) foi obtida por microscopia ótica seguindo-se o procedimento descrito no *item 3.3.1*. Nos experimentos a perda de solvente por evaporação foi de no máximo 2 %.

As temperaturas de turvamento (T_{turv}), médias numéricas, e de cristalização dinâmica (T_{cd}) em função da fração volumétrica (ϕ) de EVOH e de DMF nas soluções binárias, EVOH-38/DMF e EVOH-32/DMF estão descritas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) para as frações volumétricas (ϕ) de EVOH e de DMF nas soluções binárias, EVOH/DMF.

<i>EVOH-38/DMF</i>			
$\phi_{EVOH-38}$	ϕ_{DMF}	$T_{turv} \pm SD$ (°C)	T_{cd} (°C)
0,08	0,92	165 ± 1	11
0,16	0,84	173 ± 2	25
0,25	0,75	178 ± 2	23
0,34	0,66	185 ± 1	43
0,44	0,56	182 ± 1	54
<i>EVOH-32/DMF</i>			
$\phi_{EVOH-32}$	ϕ_{DMF}	$T_{turv} \pm SD$ (°C)	T_{cd} (°C)
0,08	0,92	151 ± 2	15
0,16	0,84	170 ± 1	18
0,25	0,75	173 ± 1	25
0,34	0,66	182 ± 1	32
0,44	0,56	175 ± 1	54

Com base nas temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica ($T_{c_{din}}$), Tabela 2.2, foi possível obter os diagramas de fases para as soluções binárias, EVOH-38/DMF e EVOH-32/DMF, Figura 2.8.

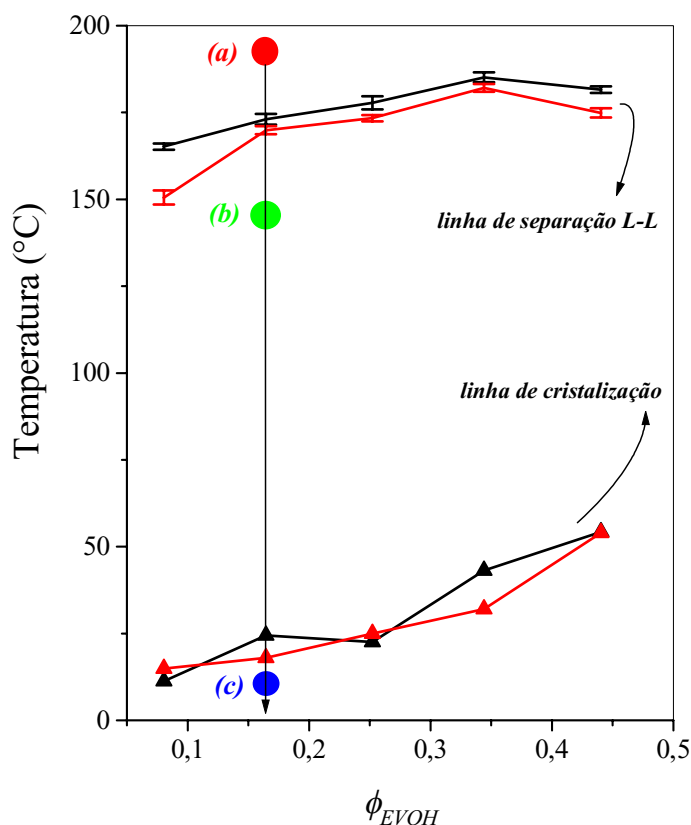


Figura 2.8. Diagrama de fases, experimental, para as soluções EVOH/DMF. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) (—) e (—) e de cristalização dinâmica (T_{c_d}) (▲) e (▲) para as soluções EVOH-38/DMF e EVOH-32/DMF, respectivamente.

As soluções binárias, EVOH/DMF, são homogêneas a temperaturas superiores as temperaturas de turvamento (T_{turv}), ponto (a) na Figura 2.8, e ao serem submetidas ao resfriamento, até a temperatura ambiente, tornam-se turvas, o que demonstra o comportamento de separação de fases UCST das soluções.

O diagrama de fases, Figura 2.8, mostra que a separação de fases L-L, ocorre anteriormente à cristalização do EVOH. Desta forma, no ponto (b) na Figura 2.8, coexistem fases líquidas, enquanto que em (c) uma das fases apresenta uma porção cristalina.

4.1.1 – Estudo da Separação de Fases Líquido-Líquido (L-L)

Misturas binárias descritas na literatura que apresentam comportamento UCST, em geral, resultam em duas fases em equilíbrio, uma rica no polímero e outra rica no solvente ^[15,16].

A Figura 2.9 ilustra um modelo simples para descrever a formação das fases, seguida da coalescência e crescimento dos domínios até a etapa de cristalização da matriz. Este modelo não leva em consideração se a separação de fases ocorre pelo mecanismo de decomposição espinodal ou nucleação e crescimento. Isto não é um problema para misturas que ao separarem fases resultem em sistemas em equilíbrio.

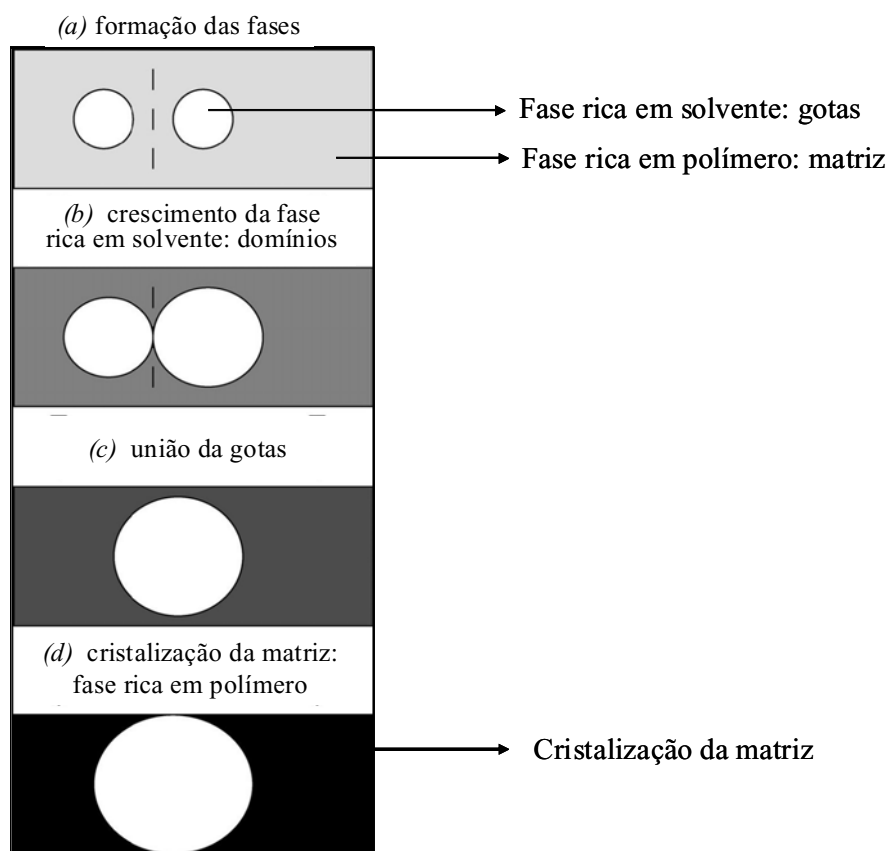


Figura 2.9. Modelo simplificado das etapas de formação das fases, seguido da união e crescimento das gotas até a etapa de cristalização da matriz ^[16].

No modelo da Figura 2.9, a fase rica em solvente crescerá até que seja possível a união com outro domínio, Figura 2.9 (a) e (b). Após esta união, ocorre a formação de um único domínio, Figura 2.9 (c), maior que continuará a crescer até ocorrer a cristalização da fase rica em polímero, Figura 2.9 (d), que é a matriz. É possível que tal sistema apresente uma estrutura porosa, após a remoção do solvente, sendo que os poros resultam da fase mais rica em solvente ^[15,16].

Em geral, baixas concentrações poliméricas, ou seja, altos volumes de solvente resultam em maior quantidade de domínios ricos em solvente e com maior tamanho. Assim como, baixas taxas de resfriamento resultam em mais tempo para

os domínios crescerem e se unirem a outro antes de ocorrer a cristalização da fase rica em polímero. Conseqüentemente, estruturas porosas formadas por poros grandes ocorrem devido às condições impostas ao sistema, como à baixa concentração polimérica e a baixa taxa de resfriamento da solução polimérica ^[15,30].

O diagrama da Figura 2.8 sugere que deva ocorrer algo parecido ao descrito por Hanks e Lioryd ^[16]. Experimentalmente observa-se que a turbidez, assim como a viscosidade das soluções, EVOH/DMF, aumenta com a diminuição da temperatura. Não se observa a separação macroscópica de fases, o que indica a não existência de equilíbrio entre as fases originadas nas condições experimentais empregadas.

Matsuyama e cols ^[31], investigaram os diagramas de fases das soluções binárias de EVOH e dióis, EVOH-32/1,3-propanodiol e EVOH-32/1,3-butanodiol, com concentrações similares às utilizadas neste projeto. Nenhuma estrutura foi detectada por microscopia ótica nas regiões de temperaturas acima da cristalização do copolímero. Portanto, a separação de fases S-L ocorreu anteriormente a L-L.

A principal diferença entre os sistemas EVOH-32/1,3-propanodiol e EVOH-32/1,3-butanodiol, descritos acima, e o sistema EVOH/DMF é que nos dois primeiros há a possibilidade de que as hidroxilas dos solventes interajam com as hidroxilas do EVOH, tal como representado na Figura 2.10.

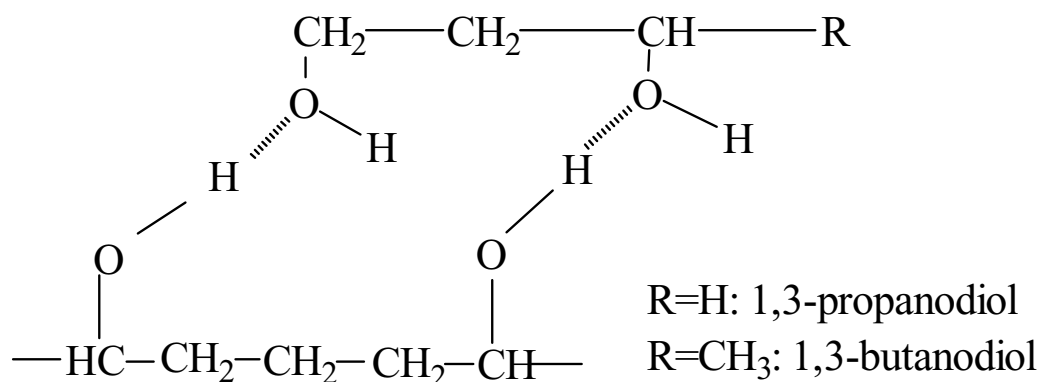


Figura 2.10. Representação esquemática da formação de ligações de hidrogênio entre os dióis e o EVOH.

Notar que sendo os solventes dióis, cada hidroxila pode se associar por ligação de hidrogênio tanto aos grupos hidroxilas presentes em uma mesma cadeia de solvente, como com cadeias distintas de EVOH. Isto não exclui a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias de EVOH, o que significa que deve haver uma forte competição entre as possíveis combinações de hidroxilas.

Na situação em que há a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias de EVOH, estas atuam como reticulantes físicos. Sabe-se que a fase cristalina do EVOH é constituída por um arranjo tridimensional de cadeias imposto pelas ligações de hidrogênio. Desta forma, é possível que com a diminuição da temperatura, pouco a pouco as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do EVOH e as hidroxilas dos solventes vão sendo substituídas pelas interações entre as hidroxilas das cadeias de copolímeros, resultando em uma estrutura cristalina similar àquela formada a partir do estado fundido.

No caso de soluções EVOH/DMF, também há a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio, tal como mostrado na figura 2.11.

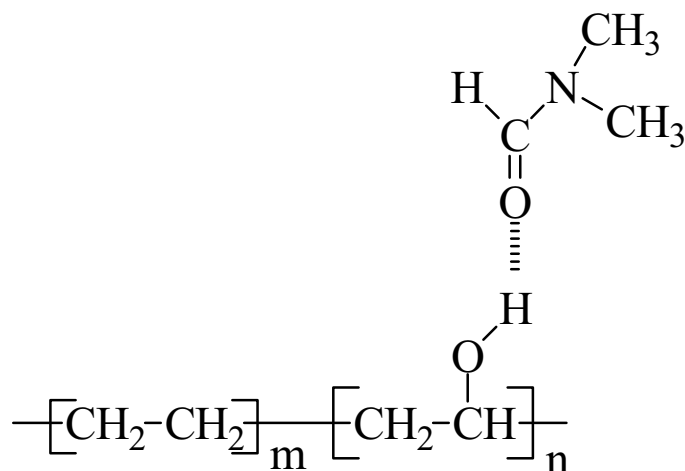


Figura 2.11. Representação esquemática da formação de ligações de hidrogênio entre EVOH e DMF.

As ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do EVOH e a carbonila do DMF competem com as interações entre as hidroxilas presentes nas cadeias de EVOH. As soluções EVOH/diol estudadas por Matsuyama e cols ^[31], têm composições expressas em frações volumétricas similares às das soluções EVOH/DMF deste trabalho. Entretanto, os solventes empregados diferem na densidade de interações de hidrogênio com o EVOH, sendo menor no caso do DMF. Este fato pode contribuir para que as soluções EVOH/DMF sofram separação de fases L-L antes da separação de fases S-L.

Ainda com respeito às soluções EVOH/dióis, os autores observaram que a temperatura de cristalização dinâmica de soluções com composições similares é maior quando o solvente é o 1,3-propanodiol e basearam-se nas diferenças entre os parâmetros de solubilidade (δ) dos pares copolímero-solvente para explicar os diferentes valores de temperaturas de cristalização dinâmicas (T_{cd}) detectadas por DSC. A diferença entre os valores de δ para as soluções EVOH-32/1,3-butanodiol é maior ($\delta_{\text{EVOH-32}} = 22,57$ e $\delta_{1,3\text{-butanodiol}} = 28,9$) em relação ao par EVOH-32/1,3-

propanodiol ($\delta_{1,3\text{-propanodiol}}=24,0$). Portanto, concluiu-se que os maiores valores de T_{cd} detectados para as soluções EVOH-32/1,3-butanodiol, ocorrem devido à maior diferença entre os valores de δ encontrados para este par em relação ao par EVOH-32/1,3-propanodiol.

O diagrama de fases binário, Figura 2.8, mostra que para uma solução de composição fixa, a temperatura de separação de fases L-L da solução EVOH-38/DMF é sempre ligeiramente maior que para a solução EVOH-32/DMF. Como os experimentos foram realizados em triplicata, há fortes indícios de que estas diferenças sejam reais e não se devem apenas a erros experimentais. Além disso, os dois polímeros possuem praticamente a mesma massa molar, assim a pequena diferença entre os valores de T_{turv} pode ser atribuída ao parâmetro de solubilidade do EVOH-38, EVOH-32 e DMF, Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Parâmetro de solubilidade.

Polímero	Parâmetro de solubilidade (δ) [(MPa)^{1/2}]
EVOH-32 ^[27]	22,6
EVOH-38 ^[27]	22,0
Polietileno ^[27]	15,8
Poli(álcool vinílico) ^[27]	25,8
DMF ^[32]	24,8

Com o aumento da concentração de etileno no EVOH o valor do parâmetro de solubilidade distancia-se do valor encontrado para o DMF, indicando menor afinidade entre o copolímero e o solvente. Portanto, a linha de separação de fases L-L para as soluções EVOH-38/DMF é deslocada para maiores temperaturas em relação às soluções EVOH-32/DMF. Em outras palavras, a região de separação de fases L-L diminui quando a diferença entre os parâmetros de solubilidade do

copolímero e do solvente ($\Delta\delta_{cop-sol}$) torna-se menor. Pode-se ainda considerar que a maior concentração de hidroxilas no EVOH-32 contribui para que este copolímero apresente maior janela de miscibilidade.

Conforme descrito anteriormente a separação de fases L-L para as soluções EVOH/DMF ocorre a maiores temperaturas que a separação S-L. Em geral, as soluções EVOH-32/DMF cristalizam a temperaturas maiores.

O EVOH-32 tem maior concentração de grupos hidroxilas do que o EVOH-38. Assim, para uma mesma concentração de DMF, a densidade de interações por ligações de hidrogênio entre as cadeias de EVOH deveria ser maior para o par EVOH-32/DMF, o que favoreceria a cristalização. As mesmas interações por ligações de hidrogênio favorecem a miscibilidade do EVOH com DMF e também a sua cristalização a partir da solução. Entretanto, uma questão que surge é qual o papel das interações entre o etileno e as hidroxilas, presentes no álcool vinílico, no próprio copolímero e entre o etileno e o DMF.

Na tentativa de responder a esta questão utilizou-se o modelo de interações binárias, proposto por Paul e Barlow ^[33], para prever a miscibilidade de blendas de copolímeros e homopolímeros. De forma similar, tal modelo foi usado com sucesso por Lv e cols ^[30], para prever o comportamento de fases das soluções poliméricas de EVOH/1,4-butanodiol, EVOH/1,3-propanodiol e EVOH/glicerol, considerando as interações inter e intramoleculares.

Em relação à entalpia de mistura, o modelo de interações binárias pode ser estendido para misturas multicomponentes de acordo com a equação (14):

$$\frac{\Delta H_m}{V} = \sum_{i>j} B_{ij} \phi_i \phi_j \quad (14)$$

onde V é o volume total da mistura, B é a densidade de energia de interação binária^[33] e está relacionada ao parâmetro de interação de Flory-Huggins da seguinte forma:

$$B = RT \frac{\chi}{V_1} \quad (15)$$

De acordo com o conceito de interações binárias, para uma mistura contendo um copolímero aleatório, no caso o EVOH que consiste em *segmentos 1* (etileno, Et) e *segmentos 2* (álcool vinílico, AV), e um *solvente 3* (DMF) a densidade de energia de interação total (B) pode ser expressa por:

$$B = \sum_{i>j}^{Inter} B_{ij} \phi_i \phi_j - \sum_{i>j}^{Intra} B_{ij} \phi_i \phi_j = B_{13} \phi_1 + B_{23} \phi_2 - B_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (16)$$

onde B_{12} , B_{13} e B_{23} são as densidades de energia entre 1 e 2, 1 e 3 e 2 e 3, respectivamente. Para uma estimativa dos valores de B_{ij} , o parâmetro de solubilidade de Hansen^[34] pode ser aplicado, pois considera as contribuições de diferentes formas de interações, equação (17).

$$B_{ij} = (\delta_{di} - \delta_{dj})^2 + 0,25(\delta_{pi} - \delta_{pj})^2 + 0,25(\delta_{hi} - \delta_{hj})^2 \quad (17)$$

As componentes do parâmetro de solubilidade δ_d , δ_p e δ_h representam as contribuições devido a forças de dispersão, dipolos e às ligações de hidrogênio, respectivamente^[34]. A tabela 2.4 lista os valores de δ para os diferentes segmentos do copolímero (EVOH) e DMF.

Tabela 2.4. Parâmetro de solubilidade de *Hansen* para o etileno, álcool vinílico e DMF ^[34].

Material	$\delta_d (MPa)^{1/2}$	$\delta_p (MPa)^{1/2}$	$\delta_h (MPa)^{1/2}$
Álcool Vinílico	16,0	14,3	23,9
Etileno	17,6	0	0
Dimetilformamida	17,2	15,6	21,3

Os valores das densidades de energia binárias inter e intramoleculares, B_{ij} , foram obtidas de acordo com a equação (17). A evolução do termo B com a fração volumétrica do álcool vinílico (AV) e de etileno (Et) no copolímero pode ser calculada a partir da equação (16); todos estes valores estão listados na tabela 2.5.

Tabela 2.5. Densidade de energia de interações binárias inter e intrasegmental.

Copolímero	Solvente	B_{12} ($J.m^{-3}$)	B_{13} ($J.m^{-3}$)	B_{23} ($J.m^{-3}$)	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	B ($J.m^{-3}$)
EVOH-38 (Et/AV-38)	DMF	196,48	174,42	3,55	0,03	0,05	0,92	5,12
		196,48	174,42	3,55	0,06	0,10	0,84	9,64
		196,48	174,42	3,55	0,09	0,16	0,75	13,44
		196,48	174,42	3,55	0,13	0,21	0,66	18,06
		196,48	174,42	3,55	0,17	0,27	0,56	21,60
EVOH-32 (Et/AV-32)	DMF	196,48	174,42	3,55	0,03	0,05	0,92	5,12
		196,48	174,42	3,55	0,05	0,11	0,84	8,03
		196,48	174,42	3,55	0,08	0,17	0,75	11,88
		196,48	174,42	3,55	0,11	0,23	0,66	15,03
		196,48	174,42	3,55	0,14	0,30	0,56	17,23

B_{13} , B_{23} e B_{12} são independentes da composição da solução. A Figura 2.12 mostra os valores de B em função da fração volumétrica de DMF, para as soluções binárias EVOH/DMF.

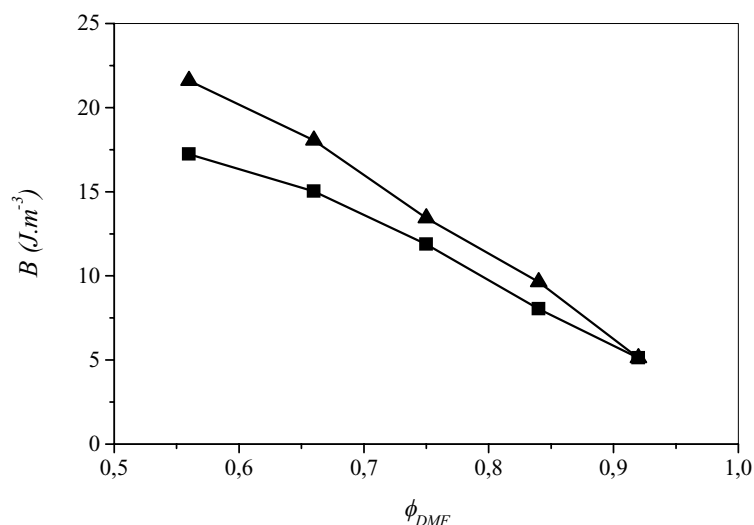


Figura 2.12. Densidade de energia binária (B) em função da concentração volumétrica de DMF, para as soluções binárias EVOH-38/DMF ($\blacktriangle$) e EVOH-32/DMF ($\blacksquare$).

As soluções EVOH-38/DMF apresentam maiores valores de B quando comparados aos valores para as soluções EVOH-32/DMF. Conseqüentemente os valores de χ , levando-se em consideração as interações intra e intermoleculares, devem apresentar maiores valores para as soluções com o copolímero EVOH-38. Como consequência, o modelo de interações binárias prevê que a curva de separação de fases L-L para as soluções EVOH-38/DMF esteja situada a temperaturas superiores em relação às soluções EVOH-32/DMF.

De acordo com o modelo de interações binárias é possível que a separação de fases L-L ocorra não só como consequência das interações por ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do EVOH, mas também pelas interações entre os comonômeros, Et e AV, terem uma contribuição mais desfavorável à miscibilidade (maiores valores de B) do que as interações intermoleculares entre os comonômeros e o DMF (menores valores de B , tabela 2.4). As interações entre AV e DMF devem ser as responsáveis pela solubilidade do EVOH em DMF a elevadas temperaturas,

devido a B_{23} apresentar o menor valor em relação aos valores de B_{12} e B_{13} calculados para os pares passíveis de sofrerem interações. Isto ocorre, pois o par AV/DMF (B_{23}) possui a componente de parâmetro de solubilidade referente a ligações de hidrogênio (δ_h) maior que δ_d e δ_p . Entretanto, o modelo não considera a possibilidade de que as interações de hidrogênio entre cadeias de EVOH concorram de forma significativa em relação às ligações de hidrogênio entre EVOH e DMF, contribuindo para a separação de fases líquido-líquido.

4.1.2 – Estudo do Comportamento de Fusão dos Sistemas EVOH/DMF

Como já discutido, a separação de fases líquido-líquido das soluções EVOH/DMF sob as condições utilizadas neste trabalho não levou a um sistema em equilíbrio até a separação de fases sólido-líquido. Após a cristalização do EVOH a morfologia das misturas heterogêneas possivelmente foi congelada.

As curvas de DSC apresentadas na Figura 2.7 mostram um único pico de cristalização até a temperatura de -50°C . Aparentemente, só uma das fases teve parte do EVOH cristalizado. Isto sugere que uma das fases seja rica no copolímero e a outra rica no solvente e que a cristalização ocorreu possivelmente na fase rica em EVOH.

Os dados experimentais de temperatura de cristalização dinâmica (T_{cd}) mostram que as soluções EVOH/DMF apresentam uma discreta diminuição das temperaturas de cristalização dinâmicas dos copolímeros EVOH-38 e EVOH-32 com o aumento da concentração de DMF na solução. Entretanto, a diferença de concentração de etileno nos copolímeros EVOH usados neste trabalho não é suficiente para alterar significativamente a temperatura de separação de fases S-L (T_{cd}).

A temperatura de fusão para a fase EVOH também foi influenciada pela composição das soluções. As curvas de DSC, normalizadas com relação à massa de amostra, correspondentes ao segundo aquecimento, mostram o pico de fusão e são apresentadas na Figura 2.13.

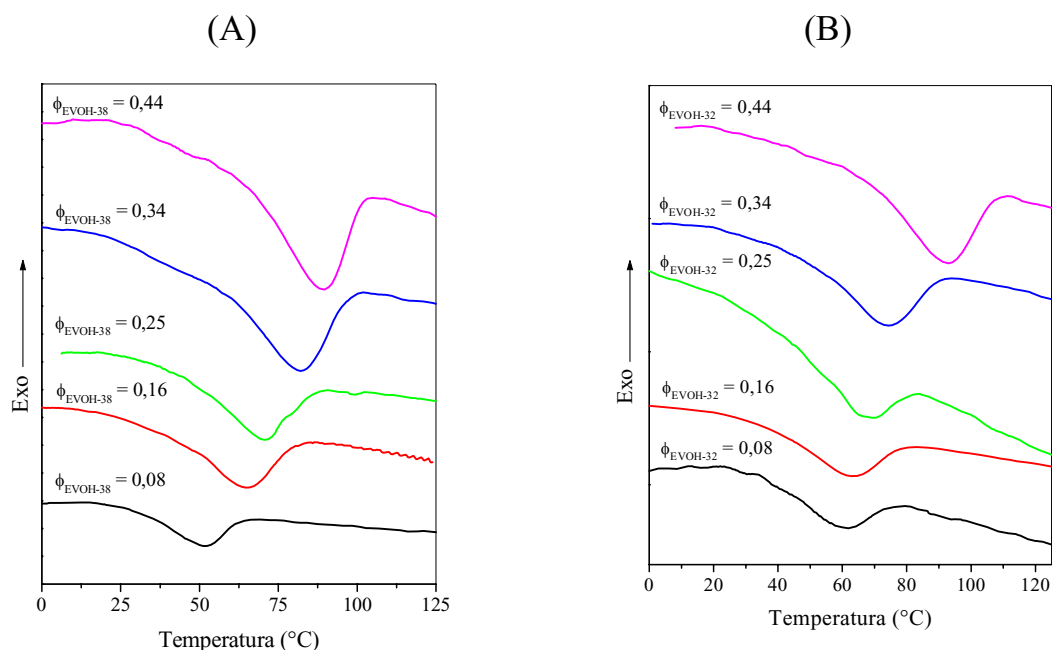


Figura 2.13. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para o EVOH e as soluções: (A) EVOH-38/DMF e (B) EVOH-32/DMF. Taxa de aquecimento de 10°C/min. ϕ_{EVOH} = Fração volumétrica de EVOH na solução binária.

As curvas de DSC para as soluções binárias, EVOH/DMF, apresentam um único pico de fusão, reforçando a hipótese de que há apenas uma família de cristais e que estes se encontram em uma das fases. A temperatura de fusão da mistura diminui com o aumento gradativo de DMF. Entretanto, a fusão de sistemas poliméricos é dependente da história térmica e da morfologia das amostras. Para a análise do comportamento de fusão é necessário minimizar estes efeitos. Para tanto, utiliza-se o procedimento de Hoffman-Weeks ^[29], que permite a determinação da temperatura

de fusão no equilíbrio para os copolímeros puros (T_{fe}^0) e para as soluções binárias (T_{fe}^0).

O Método baseia-se na construção do gráfico de temperatura de fusão (T_f) em função da temperatura de cristalização (T_c) para o EVOH puro e para o EVOH em solução, isotermicamente cristalizados a diferentes temperaturas (T_c) [35,36].

As temperaturas de fusão no equilíbrio para os copolímeros de EVOH puros (T_{fe}^0) e para as soluções binárias, EVOH/DMF, (T_{fe}) foram determinadas pela intersecção das curvas experimentais extrapoladas até a reta $T_f = T_c$, Figura 2.14, assumindo cristais perfeitos e com espessura infinita, já que se considera a cadeia polimérica estendida. Além disso, considera-se que não há recristalização durante a fusão de EVOH [36,37].

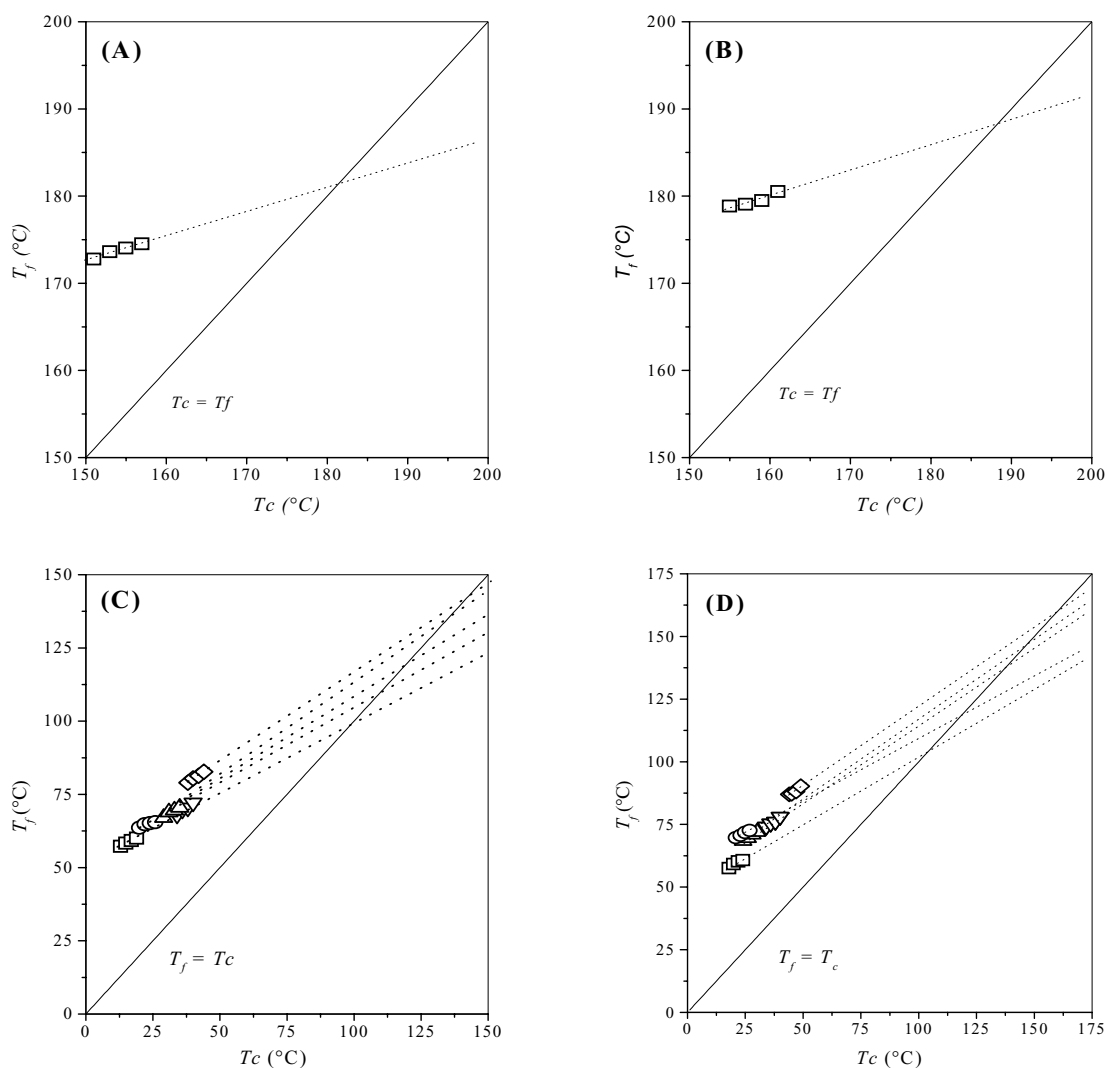


Figura 2.14. Gráfico de Hoffman-Weeks para o EVOH puro isotermicamente cristalizado, (A) EVOH-38 e (B) EVOH-32 e nas soluções, (C) EVOH-38/DMF e (D) EVOH-32/DMF. ϕ_{EVOH} : ($\square$) 0,08; ($\circ$) 0,16; (Δ) 0,25; (∇) 0,34 e ($\diamond$) 0,44.

Na Tabela 2.6, encontram-se os valores das temperaturas de fusão (T_f) e as respectivas temperaturas de fusão no equilíbrio (T_{fe}) e (T_{fe}^0) para as soluções EVOH/DMF e para os copolímeros, EVOH-38 e EVOH-32 puros, respectivamente, obtidos a partir do gráfico de Hoffman-Weeks, Figura 2.14.

Tabela 2.6. Temperatura de fusão (T_f), temperatura de fusão no equilíbrio (T_{fe}) para as soluções EVOH/DMF, com diferentes concentrações volumétricas, e temperatura de fusão no equilíbrio (T_{fe}^0) para os copolímeros, EVOH-38 e EVOH-32 puros.

$\phi_{EVOH-38}$	T_f (°C)	T_{fe} (°C)		$\phi_{EVOH-32}$	T_f (°C)	T_{fe} (°C)
0,08	52	95		0,08	60	105
0,16	66	106		0,16	64	118
0,25	70	116		0,25	69	137
0,34	82	131		0,34	74	146
0,44	90	142		0,44	93	161
1	181	$T_{fe}^0=182$		1	185	$T_{fe}^0=187$

Os valores das temperaturas de fusão no equilíbrio obtidos para as soluções EVOH/DMF são menores que para o EVOH puro. A magnitude deste efeito aumenta com o aumento da concentração de DMF. Observa-se que no caso das soluções EVOH-38/DMF a diminuição da T_{fe} para as soluções em relação ao EVOH-38 puro é mais efetiva, chegando a uma diferença de 87°C para a composição contendo 0,08 (v/v) de EVOH-38.

Em relação à composição do copolímero, observa-se que a temperaturas de fusão no equilíbrio do EVOH-32 puro é maior em relação ao EVOH-38 puro. O mesmo comportamento é observado para as respectivas soluções binárias. Tal comportamento é observado devido à maior concentração de unidades álcool vinílico presentes no EVOH-32.

4.2 – Morfologia das Soluções Binárias, EVOH/DMF, e das Superfícies Fraturadas de EVOH

As temperaturas de turvamento das soluções binárias são um indicativo da separação de fases L-L. Entretanto, a literatura destaca inúmeras controvérsias em relação as temperaturas de turvamento representarem os pontos binodais ou espinodais, o que irá depender exclusivamente da separação de fases ter ocorrido pelo mecanismo de nucleação e crescimento ou decomposição espinodal, respectivamente ^[17,28].

Quando uma solução homogênea é lentamente resfriada, ao entrar na região de metaestabilidade do diagrama de fases, pode sofrer separação de fases por nucleação e crescimento. Por outro lado, se a solução homogênea é resfriada rapidamente, passando da região de metaestabilidade para a de instabilidade, então a separação de fases ocorrerá pelo mecanismo de decomposição espinodal ^[38].

Em geral, uma solução polimérica completamente homogênea livre de impurezas é experimentalmente difícil de obter ^[38]. As impurezas, quando particuladas, podem atuar como agente de nucleação e, conseqüentemente, é mais provável que a separação de fases ocorra pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Entretanto, mesmo com a presença de “agentes de nucleação” não há garantia de que ocorra separação de fases pelo mecanismo binodal, pois no caso das soluções EVOH/DMF, por exemplo, se a taxa de resfriamento for muito elevada comparativamente à taxa de separação de fases, a solução passará de uma condição termodinamicamente estável para uma instável, sofrendo decomposição espinodal.

Apesar desta discussão em torno dos possíveis mecanismos de separação de fases, verificou-se que a separação L-L pelo método *TIPS*, para as soluções EVOH-32/DMF e EVOH-38/DMF, contendo $\phi_{EVOH} = 0,16$ e $\phi_{DMF} = 0,84$, ocorre com o

aparecimento de duas fases contínuas e entrelaçadas, Figura 2.15 e 2.16, indicando que o mecanismo de separação de fases é a decomposição espinodal.

A evolução da morfologia da solução EVOH-32/DMF com a temperatura, para a composição de $\phi_{EVOH-32} = 0,16$ e $\phi_{DMF} = 0,84$, é mostrada na Figura 2.15.

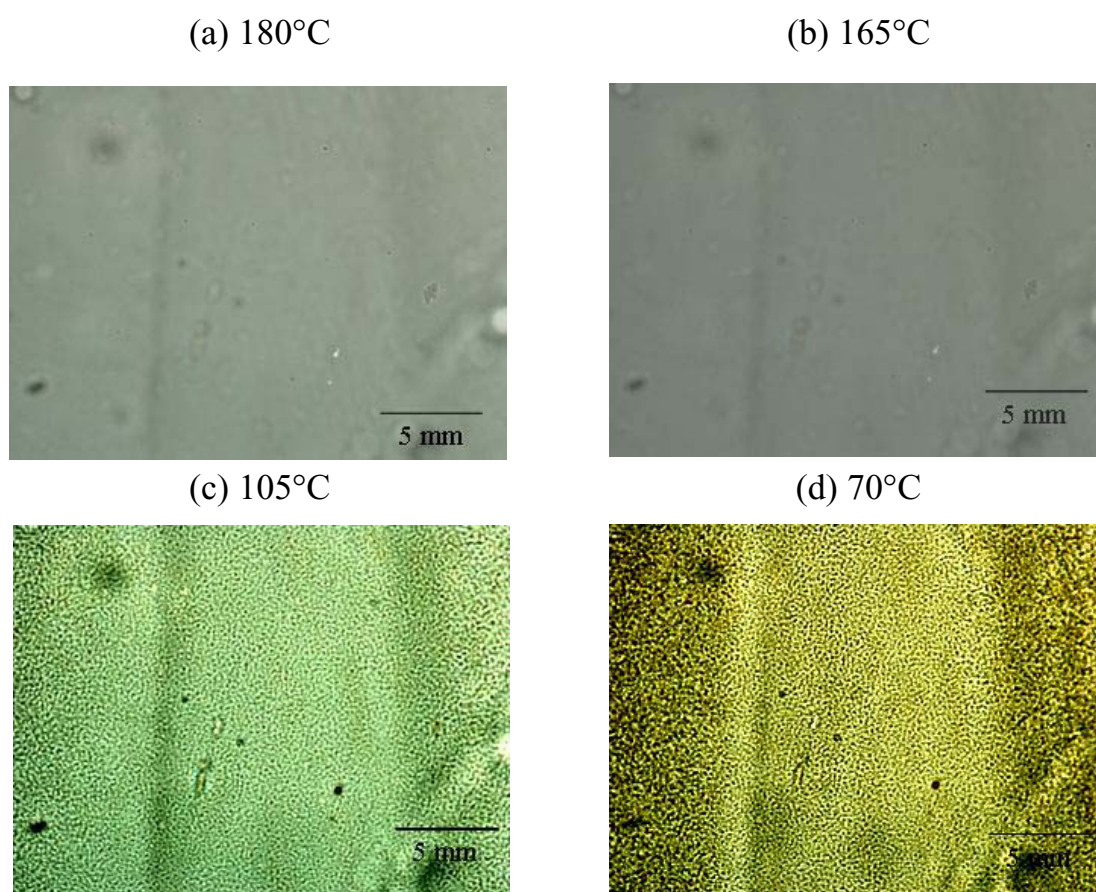


Figura 2.15. Micrografias obtidas por microscopia ótica, com contraste de fase, para a solução EVOH-32/DMF com concentração de $\phi_{EVOH-32} = 0,16$ e $\phi_{DMF} = 0,84$ em função da temperatura.

A solução a 180°C é homogênea, enquanto a 165°C encontra-se turva, o que significa que ocorreu a separação de fases L-L. A morfologia da solução a 105°C indica o início da formação de fases contínuas e interconectadas, que são típicas da

separação de fases pelo mecanismo de decomposição espinodal e está relacionado ao processo *TIPS* L-L.

A micrografia da solução a 70°C mostra um aumento no contraste entre as fases formadas devido à maior diferença de composição entre elas, evidenciando ainda mais a morfologia co-contínua típica de decomposição espinodal. Todas as soluções de EVOH-32/DMF com diferentes composições apresentaram comportamento semelhante.

As mudanças na morfologia da solução EVOH-38/DMF com a temperatura, para a composição de $\phi_{EVOH-38} = 0,16$ e $\phi_{DMF} = 0,84$, estão ilustradas na Figura 2.16.

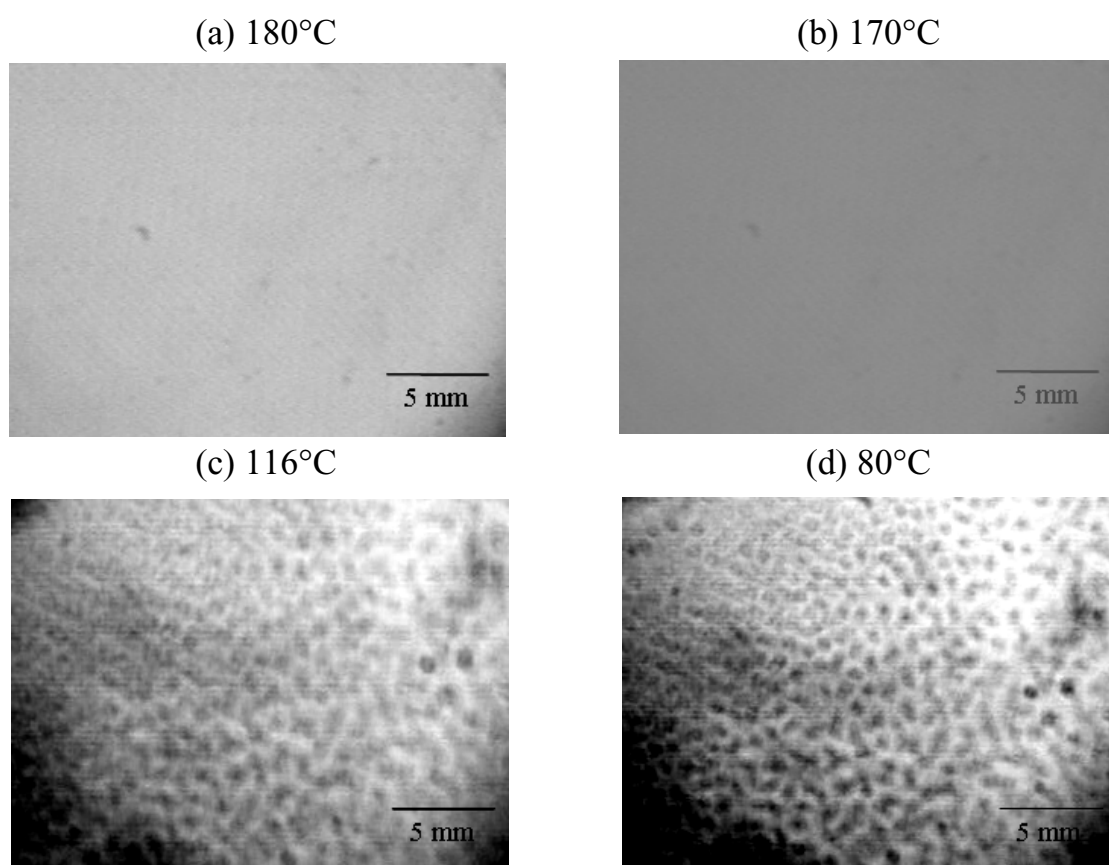


Figura 2.16. Micrografias obtidas por microscopia ótica, com contraste de fase, para a solução EVOH-38/DMF com concentração de $\phi_{EVOH-38} = 0,16$ e $\phi_{DMF} = 0,84$ em função da temperatura.

A solução binária EVOH-38/DMF contendo 0,16 (v/v) de EVOH-38 mostra-se homogênea a 180°C, enquanto a 116°C a solução já separou fases e mostra a formação de fases contínuas com suas estruturas interconectadas. A 80°C estas estruturas tornam-se mais evidentes.

Nos primeiros estágios da decomposição espinodal ocorre flutuação de concentração, com periodicidade constante (número de onda, β , constante). Esta periodicidade determina as dimensões das fases que tem sua composição alterada em função do tempo. Pela teoria de Cahn ^[39,40] o número de onda crítico (β_c) associado à flutuação de concentração, que desencadeia o processo de separação é dado por:

$$\beta_c = \left(\frac{-\partial^2 \Delta G_m / \partial c^2}{2\kappa} \right)^{1/2} \quad (18)$$

onde, ΔG_m é a energia livre de mistura, c é a concentração de um dos componentes e k é uma constante empírica que descreve a contribuição do gradiente de concentração sobre a energia local.

As micrografias das Figuras 2.15 e 2.16 mostram um aumento do contraste das fases com o abaixamento da temperatura, porém as dimensões das fases permanecem inalteradas. Este aumento do contraste reflete a mudança da composição das fases, tal como esperado para o mecanismo de decomposição espinodal.

A análise das micrografias revela que: $\beta_{EVOH-32} < \beta_{EVOH-38}$. Assumirmos que k varia pouco com a composição do EVOH, β será menor quando $\left| \partial^2 \Delta G_m / \partial c^2 \right|$ for

menor. O fato da curva L-L para a solução EVOH-32/DMF estar localizada a temperaturas ligeiramente inferiores a curva L-L para a solução EVOH-38/DMF, como discutido anteriormente, se deve a maior afinidade entre o EVOH-32 e o DMF. Assim, parece razoável que a força motriz $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial c^2} \right)$ para a separação de fases das soluções EVOH-38/DMF seja maior se comparada às soluções EVOH-32/DMF, desde que se comparem composições similares na mesma temperatura. Como consequência tem-se que: $\beta_{EVOH-32} < \beta_{EVOH-38}$.

Conforme discutido no *item 3.2*, as soluções EVOH/DMF foram deixadas em repouso, por aproximadamente um ano, em tubos de ensaio abertos sob temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$). Após este período as amostras sólidas foram retiradas dos tubos e analisadas.

As Figuras 2.17 e 2.18 revelam a morfologia das superfícies fraturadas de EVOH-38 e EVOH-32, provenientes das soluções binárias, EVOH/DMF, com diferentes concentrações de EVOH.

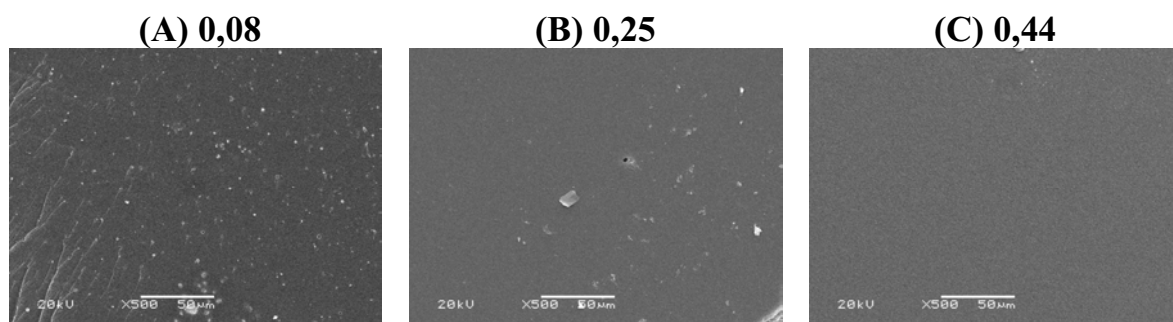


Figura 2.17. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para as superfícies fraturadas de EVOH-38, provenientes das soluções binárias EVOH-38/DMF. Composição das soluções binárias: (A) 0,08, (B) 0,25 e (C) 0,44 (v/v) de EVOH-38.

A Figura 2.17 (A), (B) e (C) mostra que a separação de fases L-L seguida da separação S-L, resultaram em filmes densos.

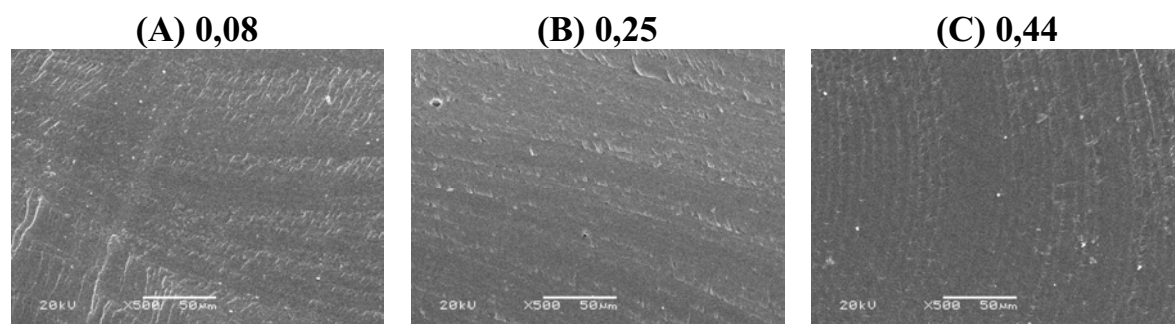


Figura 2.18. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para as superfícies fraturadas de EVOH-32, provenientes das soluções binárias EVOH-32/DMF. Composição das soluções binárias: (A) 0,08, (B) 0,25 e (C) 0,44 (v/v) de EVOH-32.

A Figura 2.18 (A), (B) e (C) assim como a anterior, mostra filmes densos. O que significa que mesmo após um longo tempo de evaporação do DMF os filmes de EVOH não mostraram modificação da morfologia resultante da separação de fases L-L e S-L, independentemente da composição do copolímero de EVOH.

5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

As soluções binárias EVOH-38/DMF e EVOH-32/DMF apresentaram separação de fases com a diminuição da temperatura, comportamento UCST, sendo que a separação de fases L-L ocorre a temperaturas superiores a separação de fases S-L. A separação de fases L-L decorre possivelmente como consequência da competição entre as ligações de hidrogênio das hidroxilas presentes no EVOH em relação às hidroxilas e as carbonilas envolvendo o EVOH e o solvente, DMF, respectivamente. Além disso, o aumento da concentração de etileno no EVOH concorre para diminuir a afinidade entre o copolímero e o solvente. O modelo de interações binárias prevê a separação de fases L-L para as soluções EVOH-38/DMF a maiores temperaturas em relação às soluções EVOH-32/DMF, e indica que as interações entre os comonomeros, Et e AV, contribuem desfavoravelmente para a miscibilidade em relação as interações intermoleculares entre os comonomeros e o DMF. As mesmas interações de hidrogênio podem contribuir para manter o EVOH em solução ou provocar a separação de fases. A prova disto é que a separação de fases S-L ocorre, em geral, a temperaturas maiores para o EVOH-32, que apresenta maior concentração de hidroxilas. A temperatura de fusão no equilíbrio do EVOH-32 puro é maior em relação ao EVOH-38 puro. O mesmo comportamento é observado para as respectivas soluções binárias, o que reflete a maior concentração de unidades álcool vinílico presentes no EVOH-32, responsáveis pela formação da fase cristalina dos copolímeros EVOH.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T. *Polymer-Polymer Miscibility*; Academic Press: New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979.
- [2] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953.
- [3] Klenin, V.J. *Thermodynamics of Systems Containing Flexible-Chain Polymers*, Elsevier: Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo, 1999.
- [4] Ultracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends*; Hanser Publishers: New York, 1990.
- [5] Elias, H-G. *An Introduction to Polymer Science*, VCH: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1997.
- [6] Coleman, M.M.; Graf, J.F.; Painter, P.C. *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends: Practical Guides for Predicting & Designing Miscible Polymer Mixtures*, Technomic Publishing Company: Lancaster, Basel, 1991.
- [7] Walsh, D.J. *Polymer Blends* In: *Encyclopedia of Comprehensive Polymer Science*, Allen, G.; Bevington, J.C.; Booth, C.; Prince, C. (eds), Pergamon Press, Oxford, Volume 7, 136-154, 1989.
- [8] Bhutto, A.A.; Vesely, D.; Gabrys, B.J. *Polymer*, 44, 6627-6631, 2003.
- [9] Tsai, F.J.; Torkelson, J.M. *Macromolecules*, 23, 4983-4989, 1990.
- [10] Matsuyama, H.; Tachibana, M.; Taisuke, M.; Teramoto, M. *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 3205-3209, 2002.
- [11] Pandey, P; Chauhan, R.S. *Progress in Polymer Science*, 26, 853-861, 2001.
- [12] Klempner F. *Polymeric Foam Handbook*, Hanser: Munich, 1991.
- [13] Kesting R.E. *Synthetic Polymeric Membranes*, John Wiley & Sons: New York, 1985.

- [14] Castro, A.J. *Methods for Making Microporous Products*, US patent, 4, 247, 498, 1980.
- [15] Zhang, H.; Zhou, J.; Zhang, X.; Wang, H.; Zhong, W.; Du, Qiangguo. *European Polymer Journal*, 44, 1095-1101, 2008.
- [16] Hanks, P.L.; Lioyd, D.R. *Journal of Membrane Science*, 306, 125-133, 2007.
- [17] Lloyd, D.R.; Kinzer, K.E.; Tseng, K.E. *Journal of Membrane Science*, 52, 239-261, 1990.
- [18] Koros, W.J.; Pinnau, I. *Membrane Formation for Gas Separation Processes* In: *Polymer Gas Separation Membranes*, Paul, D.R.; Yampol'skii (eds), 209-271, CRC Press: Boca Raton, 1994.
- [19] Guenet, J.-M. *Trends in Polymer Science*, 4, 6-11, 1996.
- [20] Wijmans, J.G.; Rutten, H.J.J.; Smolders, C.A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 23, 1941-1955, 1985.
- [21] Shang, M. ; Matsuyama, H.; Maki, T. Teramoto, M. ; Lloyd, D.R. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 853-860, 2003.
- [22] Caneba, G.T; Soong, D. *Macromolecules*, 18, 2545-2555, 1985.
- [23] Matsuyama, H.; Berghmans, S.; Lloyd, D.R. *Polymer*, 40, 2289-2301, 1999.
- [24] Luo, R-L.; Young, T-H.; Sun, Y-M. *Polymer*, 44, 157-166, 2003.
- [25] Haegen, R.V.D.; Ready, B.W. *Phase Separation and Pulse-Induced Critical Scattering* In: *Encyclopedia of Comprehensive Polymer Science*, Allen, G., Bevington, J.C.; Booth, C.; Prince, C. (eds), Pergamon Press: Oxford, Volume 7, 121-134, 1989.
- [26] Nunes, S.P.; Inoue, T. *Journal of Membrane Science*, 111, 93-103, 1996.
- [27] Shang, M.; Matsuyama, H.; Maki, T.; Teramoto, M.; Lioyd, D.R. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 853-860, 2003.

- [28] Lloyd, D.R.; Kim, S.S.; Kinzer, K.E. *Journal of Membrane Science*, 64, 1-11, 1991.
- [29] Hoffman, J. D.; Weeks, J.J. *Journal of Research of the National of Standards – A. Physics and Chemistry* 1962, 66A, 13-28.
- [30] Lv, R.; Zhou J.; Wang, H.; Zhong, W. *Journal of Membrane Science*, 281, 700-706, 2006.
- [31] Matsuyama, H.; Iwatani, T.; Kitamura, Y.; Tearamoto, M.; Sugoh, N. *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 2449-2455, 2001
- [32] Brandrop, J.; Immergut, E. H. *Polymer Parameters Handbook*; Wiley & Sons: NY, 1989.
- [33] Paul, D. R.; Barlow, J. W. *Polymer*, 25, 487-494. 1984.
- [34] Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters*; CRC Press: Boca Raton, 2000.
- [35] Nishi, T.; Wang, T. T. *Macromolecules*, 8, 909-915, 1975.
- [36] Huo, P. P.; Cebe, P. *Macromolecules*, 26, 3127-3130, 1993.
- [37] Yi, J. Z.; Goh, S. H. *Polymer*, 46, 9170-9175, 2005.
- [38] Kim, S.S.; Lloyd, D.R. *Polymer*, 33, 1047-1057, 1992.
- [39] Cahn, J.W.; Hilliard, J.E. *The Journal of Chemical Physics*, 28, 258-267 1958.
- [40] Cahn, J.W. *The Journal of Chemical Physics*, 42, 93-99, 1965.

Capítulo 3:

SOLUÇÕES TERNÁRIAS EVOH/PMMA/DMF

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Diagrama de Fases de Soluções Ternárias

A teoria de Flory-Huggins para sistemas ternários, como por exemplo, no caso em que dois polímeros quimicamente diferentes são misturados a um único solvente, pode ser descrita através da equação a seguir:

$$\Delta G_m = RT \left(\sum_{i=1}^K \frac{1}{N_i} \phi_i \ln \phi_i + \sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K \chi_{ij} \phi_i \phi_j \right) \quad (1)$$

onde, ΔG_m é a energia livre de mistura, K é o número de componentes, ϕ_i e N_i são a fração volumétrica e o número de moléculas para um certo componente i do sistema, respectivamente, e χ_{ij} é o parâmetro de interação binário entre os componentes i e j [1].

Diferentemente de um sistema binário, um diagrama de fases ternário é representado por um triângulo de fases, à temperatura constante. A Figura 3.1 mostra um diagrama de fases ternário em função das frações volumétricas (ϕ) dos componentes para um sistema formado por polímero1-polímero2-solvente.

Cada vértice do triângulo representa um dos componentes puros. Os lados do triângulo representam os subsistemas binários e o interior, a mistura dos três componentes.

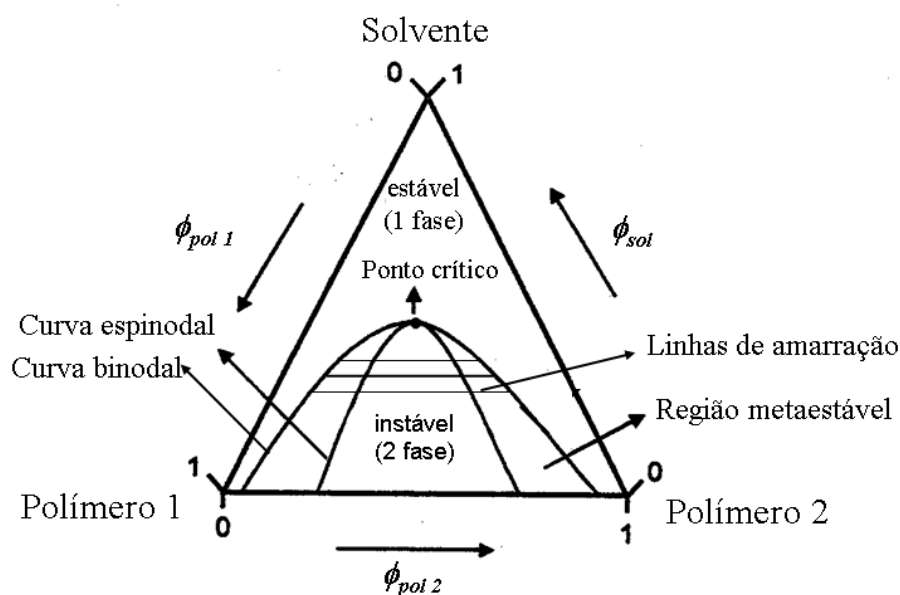


Figura 3.1. Diagrama de fases ternário para um sistema envolvendo dois polímeros e um solvente.

No diagrama de fases ternário são apresentadas as curvas binodal, espinodal, as linhas de amarração e o ponto crítico. No ponto crítico, as fases coexistentes coincidem e se unem em uma fase crítica, ou seja, as composições das fases coexistentes tornam-se cada vez mais semelhantes até tornarem-se idênticas no ponto crítico [2].

Em sistemas ternários o ponto crítico pode diferir do vértice do diagrama, sendo que a sua localização é dependente da direção das linhas de amarração que conectam as fases coexistentes, sendo que as extremidades dessas linhas descrevem a curva binodal [2].

Conforme foi amplamente discutido no capítulo 2, a temperatura de turvamento (T_{turb}) de um sistema marca o início da separação de fases de uma solução inicialmente miscível levada a uma condição de instabilidade. Em soluções

poliméricas, as fases originadas são denominadas sol e gel ^[3]. No caso de sistemas ternários o turvamento da solução pode ocorrer, experimentalmente, tanto pelo resfriamento ou aquecimento da solução como pela adição de um não solvente à solução polimérica sob agitação.

A maioria dos trabalhos citados na literatura, relacionados a soluções ternárias, tem como objetivo a obtenção de estruturas poliméricas microporosas, pois estas possuem uma enorme variedade de aplicações, como por exemplo, oxigenação do sangue e membranas para separação de plasma sanguíneo ^[4,5], espumas isolantes térmicas e acústicas ^[6], liberação controlada de drogas ^[7] e separadores em células combustíveis ^[8].

Em geral, tais trabalhos têm como objetivo inicial o entendimento do comportamento de fases destes sistemas, pois através do conhecimento do diagrama de fases é possível compreender os processos que ocorrem durante a formação destas estruturas porosas e assim controlar a morfologia e propriedades da membrana resultante.

O processo de indução da separação de fases pela inversão de fases (*NIP*) e conseqüentemente os mecanismos de separação de fases já foi exaustivamente explorado na literatura ^[9-11]. Como, por exemplo, o estudo feito por Nunes e Inoue ^[12] que investigaram o sistema acetato de celulose/acetona/água, com composições variando de 6 a 25% de acetato de celulose em massa. A técnica utilizada para a definição do mecanismo de separação de fases foi a de espalhamento de luz. Observou-se que quando se trata do mecanismo de nucleação e crescimento é possível observar a redução monotônica na intensidade de luz espalhada (*I*) com o aumento do ângulo de incidência (θ). No caso de um determinado ângulo fixo existe a possibilidade de ajustar a relação entre *I* e o tempo de separação com a lei

da potência, dada pela equação: $I = K (t - \tau)^n$, onde K é a constante de crescimento e τ é o tempo que define o início da nucleação. No caso do mecanismo espinodal, a flutuação da composição gera duas fases contínuas com uma distância definida entre o centro de cada uma das fases (d), que aumenta com a evolução da separação. Dessa forma, a luz incidida sobre este sistema, que apresenta alta periodicidade, é difratada. Evidenciou-se que para um mesmo sistema, a variação da composição ocasiona uma modificação no mecanismo de separação de fases. Os autores concluíram que este sistema apresenta decomposição espinodal quando a composição de acetato de celulose varia entre 11 e 21% em massa; a nucleação e crescimento predominam nas concentrações mais diluídas (6%) ou mais concentradas (25%).

1.2 – Processo de Separação de Fases Induzida Termicamente (*TIPS*) para Soluções Ternários

Alguns estudos relataram a formação de estruturas porosas a partir de misturas de dois polímeros e um solvente (sistema ternário), utilizando o processo *TIPS*, como no caso reportado por Matsuyama e cols. ^[13] para membranas porosas formadas a partir de soluções de polipropileno (PP)/polibuteno (PB) em difenil éter.

A maioria das estruturas poliméricas porosas formadas através do processo *TIPS* ocorre devido à formação de uma fase dispersa rica em solvente em uma matriz rica em polímero. Com a passagem do tempo a fase dispersa, rica em solvente, cresce através do processo de coalescência ^[14-16].

Durante o período de coalescência sob condições isotérmicas, a cristalização da matriz pode ocorrer, desde que o sistema seja formado por pelo menos um

polímero semicristalino. Desta forma a matriz se solidifica, fixando a morfologia da estrutura porosa. Após a solidificação da fase matriz, o solvente é extraído, dando origem aos microporos celulares ^[17].

A vantagem do uso de uma blenda polimérica no processo de separação de fases *TIPS* é que o tamanho do poro do material formado pode ser controlado pela adição de um segundo polímero devido à mudança das propriedades termodinâmicas e cinéticas do sistema ^[13,18].

Cha e cols. ^[19] prepararam blendas de poliamida 12/ poli(etileno glicol) (PEG), pelo método casting, utilizando o *m*-cresol como solvente, com o objetivo de estudar o efeito de massa molar do PEG na formação de poros através do processo *TIPS*. Os diagramas de fases determinados experimentalmente para as soluções ternárias, poliamida 12/PEG/*m*-cresol, com diferentes massas molares do PEG, faixa de 200 a 600 g/mol, mostraram comportamento de separação de fases do tipo UCST. Ocorreu a separação de fases sólido-líquido, assim como a separação de fases líquido-líquido. As densidades das interações foram calculadas através dos diagramas de fases utilizando a teoria de Flory-Huggins e mostraram-se dependentes da massa molar e da quantidade de PEG na mistura sugerindo que o efeito das hidroxilas do PEG é de extrema importância para o comportamento de fases da mistura poliamida 12/PEG. Além disso, através da análise realizada por SEM foi possível evidenciar o aumento dos tamanhos dos poros em função do aumento da massa molar do PEG, que foi constatada como a fase dispersa na matriz de poliamida 12.

2 – OBJETIVOS

A separação de fases induzida termicamente (*TIPS*) é um processo que tem sido utilizado na formação de membranas microporosas e tem despertado grande interesse devido às vantagens que oferece em relação aos métodos convencionais empregados na preparação de materiais porosos.

Neste contexto, esta etapa do projeto visa estudar o comportamento de fases de soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, através do processo de separação de fases induzido termicamente (*TIPS*) e:

- determinar o diagrama de fases ternário, EVOH/PMMA/DMF;
- avaliar o efeito da composição do EVOH e da mistura ternária, sobre a temperatura de turvamento (T_{turb}) e de cristalização dinâmica ($T_{c_{din}}$) da solução e sobre a morfologia de blendas microporosas obtidas a partir de soluções ternárias.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

Tabela 3.1. Polímeros utilizados.

Polímero	Etileno (%)	Nomenclatura adotada	Origem	$\overline{M}_w$ (g/mol) ^(a)	$\overline{M}_n$ (g/mol) ^(a)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$ ^(a)
EVOH	32	EVOH-32	Aldrich	94.000	65.000	1,5
	38	EVOH-38	Aldrich	95.000	66.000	1,5
PMMA	-	PMMA	Rohm and Haas	115.000	73.000	1,6

(c) dados obtidos por GPC.

3.2 – PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES TERNÁRIAS EVOH/DMF

Foram preparadas soluções ternárias homogêneas de EVOH/PMMA/DMF com $\phi_{DMF} = 0,83$ e $\phi_{DMF} = 0,92$, de acordo com as seguintes etapas:

(1) Foram pesadas as quantidades apropriadas de EVOH, PMMA e DMF em um tubo de ensaio para que fossem obtidas: $\phi_{EVOH} = 0,01; 0,03; 0,04; 0,05$ e $0,06$ e $\phi_{EVOH} = 0,04; 0,07; 0,09; 0,10$ e $0,13$ para as soluções contendo $\phi_{DMF} = 0,92$ e $\phi_{DMF} = 0,83$, respectivamente.

(2) Os tubos de ensaio foram devidamente selados para que não houvesse a perda de solvente durante o aquecimento da amostra, Figura 2.5 – etapa (2).

(3) Os polímeros foram dissolvidos em DMF, sob agitação constante, a 200°C durante 8 horas até que o EVOH fosse totalmente dissolvido e a solução ficasse homogênea, Figura 2.5 – etapa (3).

3.3 – OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES TERNÁRIOS

3.3.1 - Microscopia ótica (MO) – Obtenção da temperatura de turvamento (T_{turb})

O procedimento utilizado é o mesmo descrito no *item 3.3.1*, capítulo 2.

3.3.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) – Obtenção da temperatura de cristalização dinâmica (T_{c_d})

O procedimento utilizado é o mesmo descrito no *item 3.3.2*, capítulo 2.

3.3.3 - Análise Termogravimétrica de Alta Resolução (HR-TGA) - Determinação da composição das fases, F1 e F2

As soluções ternárias homogêneas e transparentes foram deixadas em repouso até alcançarem a temperatura ambiente (25 ± 5) °C, resultando na separação macroscópica de fases. As soluções foram mantidas nesta condição por 30 dias.

As duas fases coexistentes, fase 1 (F1) e fase 2 (F2), foram removidas separadamente do tubo de ensaio e submetidas a análise termogravimétrica de alta resolução para que fosse determinada a composição de cada uma das duas fases em equilíbrio (F1 e F2).

Os ensaios foram feitos no equipamento *TGA 2050 TA Instruments*, sob atmosfera de argônio. As amostras foram aquecidas de 30°C a 600°C a taxa de 20°C/min, com resolução de 5,0 %/min. O modo utilizado foi o “*StepWise Isothermal*” que consiste em aquecimento a uma taxa constante de 20°C/min até que ocorra a variação de massa da amostra. Em seguida, a amostra é mantida sob

condições isotérmicas até não ocorra mais variação de massa. Esta seqüência de aquecimento e isoterma é repetida para cada etapa de variação de massa detectada.

Separadamente, foi preparado mais um conjunto de soluções, de forma idêntica às descritas neste *item*. Em seguida o DMF presente em cada uma das fases foi evaporado e a sua concentração foi determinada gravimetricamente.

3.4 – OBTENÇÃO DAS BLENDA EVOH/PMMA A PARTIR DAS SOLUÇÕES TERNÁRIAS EVOH/PMMA/DMF

Após a etapa (3) de preparação das soluções ternárias, estas foram deixadas em repouso, por aproximadamente um ano, em tubos de ensaio abertos sob temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). Após este período as amostras foram retiradas dos tubos de ensaio e secas em estufa a vácuo a 180°C para eliminar qualquer vestígio de DMF.

A secagem das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, resultou em blendas as quais a razão EVOH/PMMA foi variada na faixa de 20 a 80 % em massa.

3.4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura, modelo Jeol JSM-6360LV, operando a 20 keV, foi utilizado para examinar a morfologia das superfícies de fratura das blendas. Para a realização das análises, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e posteriormente metalizadas com ouro.

3.4.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições de fases e estudos sobre a cristalização dos polímeros puros e das blendas foram realizadas por DSC, no equipamento MDSC 2910-TA Instruments. Aproximadamente 6 mg de amostra foram pesadas e colocadas em porta amostras herméticos de alumínio.

Utilizou-se o seguinte método de análise:

- (a) aquecimento de 0°C a 220°C à taxa de 20°C/min;
- (b) resfriamento até 0°C à taxa de 20°C/min, seguido de isoterma por 5 minutos;
- (c) aquecimento de 0°C a 220°C à taxa de 20°C/min;

Os dados apresentados correspondem ao resfriamento e ao 2º aquecimento. Todas as curvas apresentadas foram normalizadas com respeito à massa de amostra.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Diagrama de Fases das Soluções Ternárias EVOH/PMMA/DMF

Com o objetivo de investigar a separação de fases sólido-líquido (S-L) das soluções, EVOH/PMMA/DMF, foram realizadas as análises de DSC. As curvas de DSC, normalizadas com relação à massa de amostra, correspondentes ao segundo aquecimento, são mostradas na Figura 3.2.

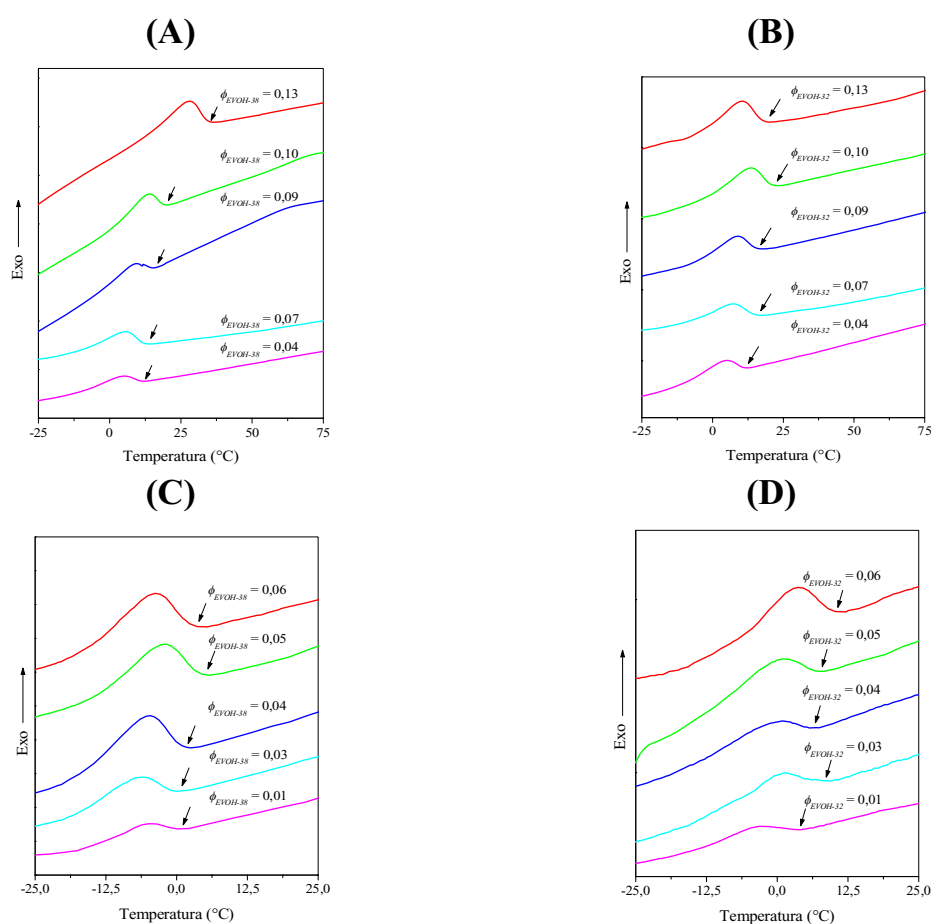


Figura 3.2. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para as soluções: (A) e (C) EVOH-38/PMMA/DMF e (B) e (D) EVOH-32/PMMA/DMF. As soluções (A) e (B) apresentam fração volumétrica de DMF na solução ternária de 0,83 e (C) e (D) 0,92. Taxa de resfriamento de 10°C/min. ϕ_{EVOH} = fração volumétrica de EVOH na solução ternária.

Todas as soluções ternárias, independentemente da composição do copolímero EVOH, apresentam picos exotérmicos relacionados à cristalização durante o resfriamento. A temperatura de cristalização dinâmica (T_{cd}) foi considerada como o início do pico exotérmico de cristalização durante o resfriamento das soluções ternárias, Figura 3.2. A temperatura de turvamento (T_{turb}) foi obtida por microscopia ótica seguindo-se o método descrito no item 3.3.1. Nestes experimentos a variação de perda de solvente por evaporação foi no máximo 2 %.

As temperaturas de turvamento (T_{turb}), médias numéricas e de cristalização dinâmica (T_{cd}) em função da fração volumétrica (ϕ) de cada um dos componentes das soluções ternárias, EVOH-38/PMMA/DMF e EVOH-32/PMMA/DMF, estão descritas na Tabela 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2. Temperaturas de turvamento (T_{turb}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$.

<i>EVOH-38/PMMA/DMF</i>				
$\phi_{EVOH-38}$	ϕ_{PMMA}	ϕ_{DMF}	$T_{turb} \pm SD$ (°C)	T_{cd} (°C)
0,01	0,07	0,92	166 ± 1	0
0,03	0,05	0,92	170 ± 2	0
0,04	0,04	0,92	168 ± 2	3
0,05	0,03	0,92	161 ± 2	6
0,06	0,02	0,92	165 ± 1	6
<i>EVOH-32/PMMA/DMF</i>				
$\phi_{EVOH-32}$	ϕ_{PMMA}	ϕ_{DMF}	$T_{turb} \pm SD$ (°C)	T_{cd} (°C)
0,01	0,07	0,92	164 ± 1	8
0,03	0,05	0,92	166 ± 1	11
0,04	0,04	0,92	163 ± 1	10
0,05	0,03	0,92	161 ± 1	11
0,06	0,02	0,92	154 ± 1	15

Tabela 3.3. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$.

<i>EVOH-38/PMMA/DMF</i>				
$\phi_{EVOH-38}$	ϕ_{PMMA}	ϕ_{DMF}	$T_{turv} \pm SD$ (°C)	T_{cd} (°C)
0,04	0,13	0,83	173 ± 2	13
0,07	0,10	0,83	176 ± 0	14
0,085	0,085	0,83	178 ± 3	17
0,10	0,07	0,83	176 ± 1	21
0,13	0,04	0,83	173 ± 1	37
<i>EVOH-32/PMMA/DMF</i>				
$\phi_{EVOH-32}$	ϕ_{PMMA}	ϕ_{DMF}	$T_{turv} \pm SD$ (°C)	T_{cd} (°C)
0,04	0,13	0,83	171 ± 1	11
0,07	0,10	0,83	174 ± 1	18
0,085	0,085	0,83	178 ± 1	19
0,10	0,07	0,83	175 ± 1	23
0,13	0,04	0,83	172 ± 1	22

Os diagramas de fases para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, Figuras 3.3 (A) e 3.3 (B), com $\phi_{DMF} = 0,92$ e $\phi_{DMF} = 0,83$, respectivamente, foram construídos com base nos valores obtidos para as temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}), Tabela 3.2 e 3.3.

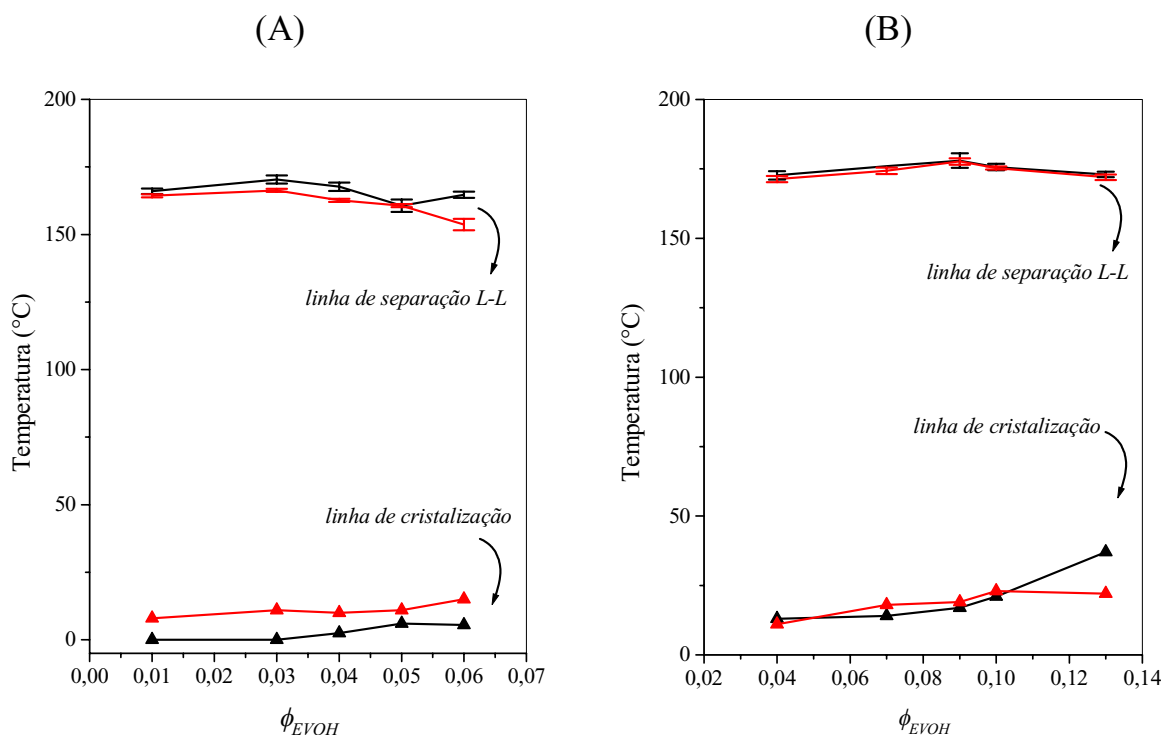


Figura 3.3. Diagrama de fases experimental para as soluções EVOH/PMMA/DMF. Temperaturas de turvamento (T_{turv}) e de cristalização dinâmica (T_{cd}) em função da fração volumétrica de EVOH nas soluções ternárias com fração volumétrica de DMF igual a (A) 0,92 e (B) 0,83. EVOH-38/PMMA/DMF: (—) T_{turv} e (▲) T_{cd} ; EVOH-32/PMMA/DMF: (—) T_{turv} e (▲) T_{cd} .

A Figura 3.3 mostra que as temperaturas de turvamento (T_{turv}) das soluções ternárias ocorrem sempre a maiores valores quando comparadas as temperaturas de cristalização dinâmica (T_{cdin}), indicando que primeiro ocorre a separação de fases L-L seguida da separação de fases S-L.

As curvas de separação de fases L-L das soluções ternárias contendo $\phi_{DMF} = 0,92$ e $\phi_{DMF} = 0,83$ apresentam perfis muito próximos, Figura 3.3 (A) e 3.3 (B). É possível observar que independentemente da concentração polimérica na solução ternária as curvas L-L foram ligeiramente deslocadas para maiores valores de T_{turv} .

com o aumento da concentração de etileno no copolímero EVOH. Conforme descrito no capítulo 2 (item 4.1), este comportamento pode ser qualitativamente explicado pelos parâmetros de solubilidade do EVOH-38, EVOH-32, PMMA e DMF, Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Parâmetro de solubilidade.

Polímero	Parâmetro de solubilidade (δ) [(MPa)^{1/2}]
EVOH-32 ^[20]	22,6
EVOH-38 ^[20]	22,0
Polietileno ^[20]	15,8
Poli(álcool vinílico) ^[20]	25,8
PMMA ^[21]	22,3
DMF ^[21]	24,8

Com o aumento da quantidade de etileno no EVOH, o valor do parâmetro de solubilidade distancia-se dos valores encontrados tanto para o PMMA, como para o DMF, o que resulta na separação de fases L-L das soluções EVOH-38/PMMA/DMF a maiores temperaturas em relação às soluções EVOH-32/PMMA/DMF.

Lv e cols ^[22], estudaram o sistema ternário contendo EVOH-44, poli(vinil pirrolidona) (PVP) e poli(etileno glicol) (PEG). A diferença entre os parâmetros de solubilidade do EVOH-44 ($\delta=25,9$ MPa^{1/2}) e do PEG ($\delta=22,5$ MPa^{1/2}) é menor do que a diferença entre os parâmetros de solubilidade do copolímero, EVOH, e do PVP ($\delta=32,3$ MPa^{1/2}), o que significa dizer que comparado com o PEG, o PVP é um solvente pobre para o EVOH. Assim, quanto maior a quantidade de PVP na mistura PVP/PEG, menor a miscibilidade entre o EVOH e a solução diluente, com deslocamento da linha de separação de fases L-L para maiores temperaturas.

Para a mesma concentração de DMF nas soluções, a temperatura de cristalização dinâmica (T_{cd}) aumenta com o aumento da concentração de álcool vinílico no copolímero e com a diminuição da concentração de PMMA na solução ternária.

As soluções ternárias, com $\phi_{DMF} = 0,92$ e $\phi_{DMF} = 0,83$, apresentam diminuição de T_{turb} e T_{cd} em relação às soluções binárias, EVOH/DMF, com composições próximas, Tabela 2.2. Como discutido no capítulo 2 (*item 4.1.1*), a separação de fases L-L ocorre possivelmente como consequência da competição entre as ligações de hidrogênio das hidroxilas do EVOH em relação às hidroxilas e as carbonilas envolvendo o EVOH e o DMF, respectivamente, além da interação entre segmentos de etileno e álcool vinílico. No caso das soluções ternárias, as carbonilas presentes no PMMA também competem para interagir com as hidroxilas presentes no EVOH. Desta forma, há um aumento da densidade das carbonilas em solução, fazendo com que ocorra uma menor tendência das hidroxilas do EVOH se ligarem tanto inter como intramolecularmente, aumentando a janela de miscibilidade do sistema.

4.2 – Formação das Fases Macroscópicas - F1 e F2

As soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, contendo 0,83 e 0,92 (v/v) de DMF, são homogêneas a 200°C. Ao serem resfriadas observa-se o turvamento das soluções na temperatura de turvamento, separação de fases L-L, demonstrando o comportamento UCST. A Figura 3.3 deixa claro que a separação de fases S-L ocorre na faixa de temperatura ambiente. Desta forma, a formação de duas macrofases, bem definidas, ocorre anteriormente à cristalização do EVOH. As fases formadas foram denominadas como F1 (fase gel) e F2 (fase sol), Figura 3.4.

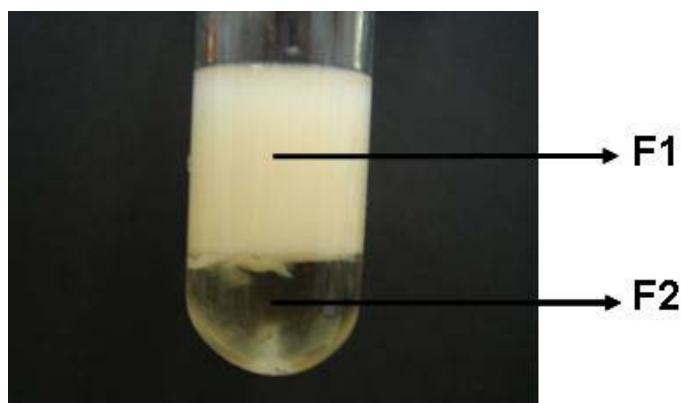


Figura 3.4. Fases denominadas F1 e F2, formadas a partir das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$).

No caso de soluções poliméricas ternárias, a curva de separação de fases S-L pode ser obtida através de experimentos de turbidimetria. Entretanto, sabe-se que a turbidez da solução pode estar relacionada à separação de fases líquido-líquido que resulta na turbidez instantânea, enquanto o processo de cristalização leva a um lento embranquecimento da solução polimérica.

Além disso, após um longo tempo de equilíbrio, as soluções que sofrem separação de fases L-L se separam completamente em duas fases transparentes, enquanto as soluções que sofreram separação de fases S-L formam uma fase gel branca e uma fase líquida transparente ^[3], como no caso das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF.

A composição das fases, F1 e F2, das soluções com $\phi_{DMF} = 0,92$ foram determinadas por análise termogravimétrica. O *apêndice I* descreve como foram realizadas as análises, assim como os resultados. Nas Tabelas 3.5 e 3.6 encontram-se sumarizados as composições das fases F1 e F2.

Tabela 3.5. Composição das fases, F1 e F2, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$), das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{\text{DMF}} = 0,83$.

EVOH-38/PMMA/DMF (%/ m)	Legenda (linha de amarração)	F1 (%/ m)			F2 (%/ m)		
		EVOH-38	PMMA	DMF	EVOH-38	PMMA	DMF
4/16/80	a	10,80	6,00	83,20	5,40	16,90	77,70
8/12/80	b	13,20	4,10	82,70	7,70	16,50	75,80
10/10/80	c	14,70	3,70	81,60	8,10	18,20	73,70
12/8/80	d	16,10	2,40	81,50	9,90	19,90	70,20
16/4/80	e	18,60	1,20	80,20	10,60	21,00	68,40
EVOH-32/PMMA/DMF (%/ m)	Legenda (linha de amarração)	F1 (%/ m)			F2 (%/ m)		
		EVOH-32	PMMA	DMF	EVOH-32	PMMA	DMF
4/16/80	a	9,70	4,40	85,90	6,20	15,70	78,10
8/12/80	b	11,80	3,60	84,60	6,90	18,40	74,70
10/10/80	c	13,60	2,80	83,60	9,80	20,00	70,20
12/8/80	d	15,20	2,50	82,30	13,00	22,60	64,40
16/4/80	e	16,90	1,60	81,50	14,90	23,40	61,70

A análise dos dados da Tabela 3.5 revela que ambas as fases, F1 e F2, são misturas ternárias. Estes dados foram usados na construção dos diagramas de fases ternários, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$), Figura 3.5 (A) e 3.5 (B).

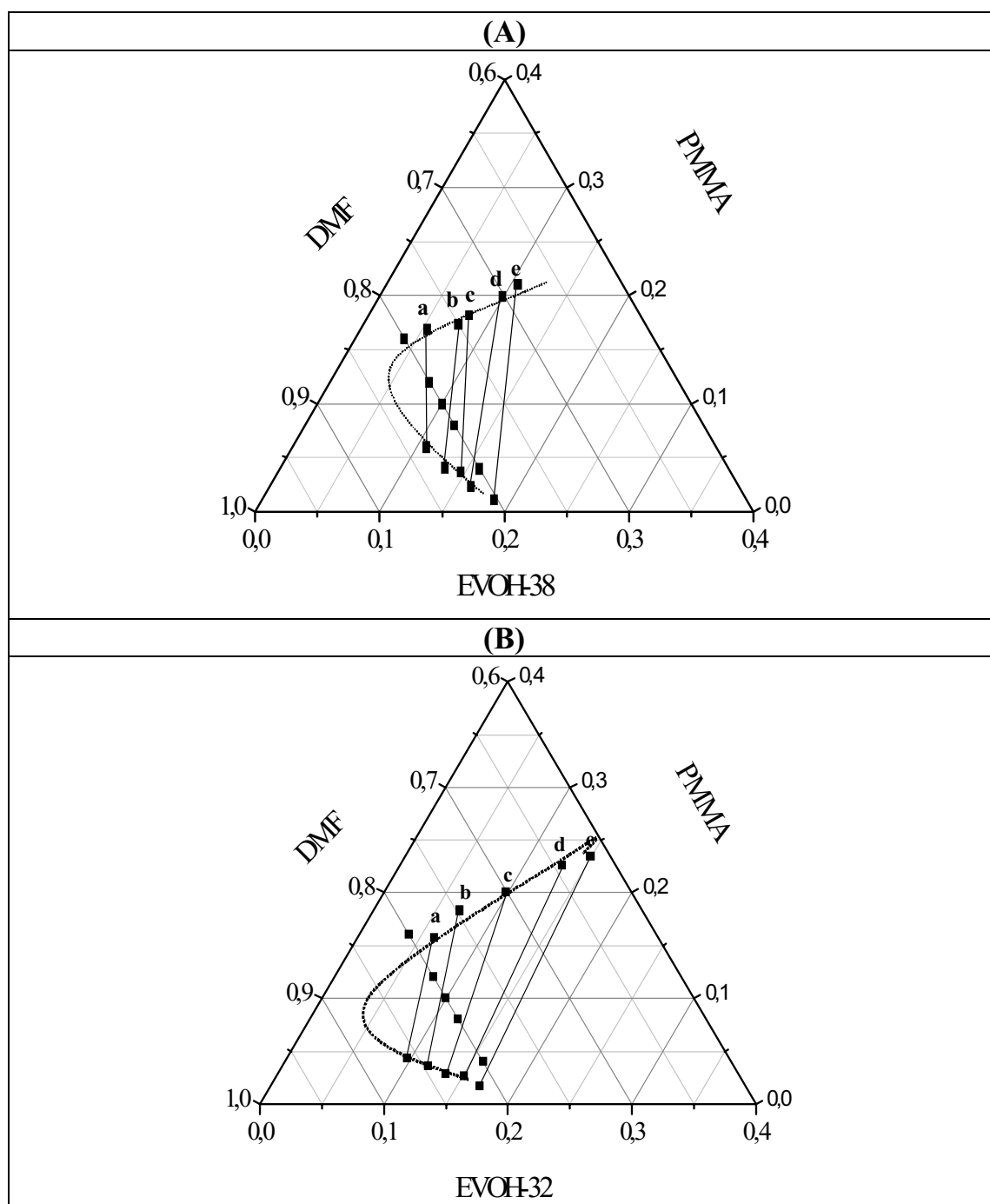


Figura 3.5. Diagramas de fases a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$) das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$. (A) EVOH-38/PMMA/DMF e (B) EVOH-32/PMMA/DMF. Porcentagem em massa de cada um dos componentes da solução ternária inicial, EVOH/PMMA/DMF: (a) 4/16/80, (b) 8/12/80, (c) 10/10/80 (d) 12/8/80 e (e) 16/4/80.

Além dos pontos extremos das linhas de amarração, foram tabeladas e inseridas nos diagramas as composições das misturas iniciais. Todas as concentrações das soluções iniciais estão deslocadas em relação às respectivas linhas de amarração, ver *apêndice I*.

A Figura 3.5 (A) e (B) mostra, através das linhas de amarração, que F1 é a fase rica em EVOH e F2 é a fase rica em PMMA, enquanto que as concentrações de DMF em ambas as fases é aproximadamente igual, sendo sempre maior na fase F1.

De acordo com os diagramas de fases das soluções ternárias, tanto para EVOH-38/PMMA/DMF como para EVOH-32/PMMA/DMF, é possível prever que a faixa de miscibilidade é próxima aos vértices correspondentes ao DMF e ao PMMA puros.

As linhas de amarração unem as duas fases, F1 e F2. Entretanto, no caso das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, F1 pode não estar em equilíbrio. Primeiramente, sendo a fase mais rica em EVOH, provavelmente a cristalização ocorre nesta fase, impedindo que o sistema atinja o equilíbrio, caso isso não ocorra antes da cristalização. Em segundo lugar, a análise morfológica das fases F1 e F2, *item 4.3* a seguir, revelou uma estrutura porosa para a fase rica em EVOH, que é condizente com um sistema bifásico. Provavelmente a cristalização do EVOH diminuiu drasticamente a mobilidade das cadeias, impedindo a separação macroscópica das fases. Desta forma, os diagramas de fases ternários devem ser vistos como uma aproximação do comportamento das soluções.

Na Tabela 3.4 encontram-se as composições das fases F1 e F2 das soluções ternárias com $\phi_{DMF} = 0,92$.

Tabela 3.6. Composição das fases, F1 e F2, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$), das soluções ternárias EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$.

EVOH-38/PMMA/DMF (%/ m)	Legenda (linha de amarração)	F1 (%/ m)			F2 (%/ m)		
		EVOH-38	PMMA	DMF	EVOH-38	PMMA	DMF
2/8/90	a	3,90	2,90	93,30	3,00	9,00	88,00
4/6/90	b	5,20	2,70	92,10	3,7	10,00	86,30
5/5/90	c	6,80	1,30	91,10	4,30	12,00	83,70
6/4/90	d	7,80	0,90	91,30	4,80	13,80	81,40
8/2/90	e	9,20	0,70	90,10	5,00	14,20	80,80
EVOH-32/PMMA/DMF (%/ m)	Legenda (linha de amarração)	F1 (%/ m)			F2 (%/ m)		
		EVOH-32	PMMA	DMF	EVOH-38	PMMA	DMF
2/8/90	a	4,60	2,10	93,30	2,80	9,10	88,10
4/6/90	b	5,70	1,80	92,50	2,90	11,10	86,00
5/5/90	c	6,20	1,50	92,30	3,00	12,00	85,00
6/4/90	d	8,50	1,30	90,20	3,30	13,40	83,30
8/2/90	e	9,80	0,90	89,30	4,40	15,90	80,00

A análise dos dados da Tabela 3.5 revela que ambas as fases, F1 e F2, das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$ também são misturas ternárias, assim como as soluções ternárias com $\phi_{DMF} = 0,83$.

Os dados da Tabela 3.6 foram usados na construção dos diagramas de fases ternários das Figuras 3.6 (A) e 3.6 (B).

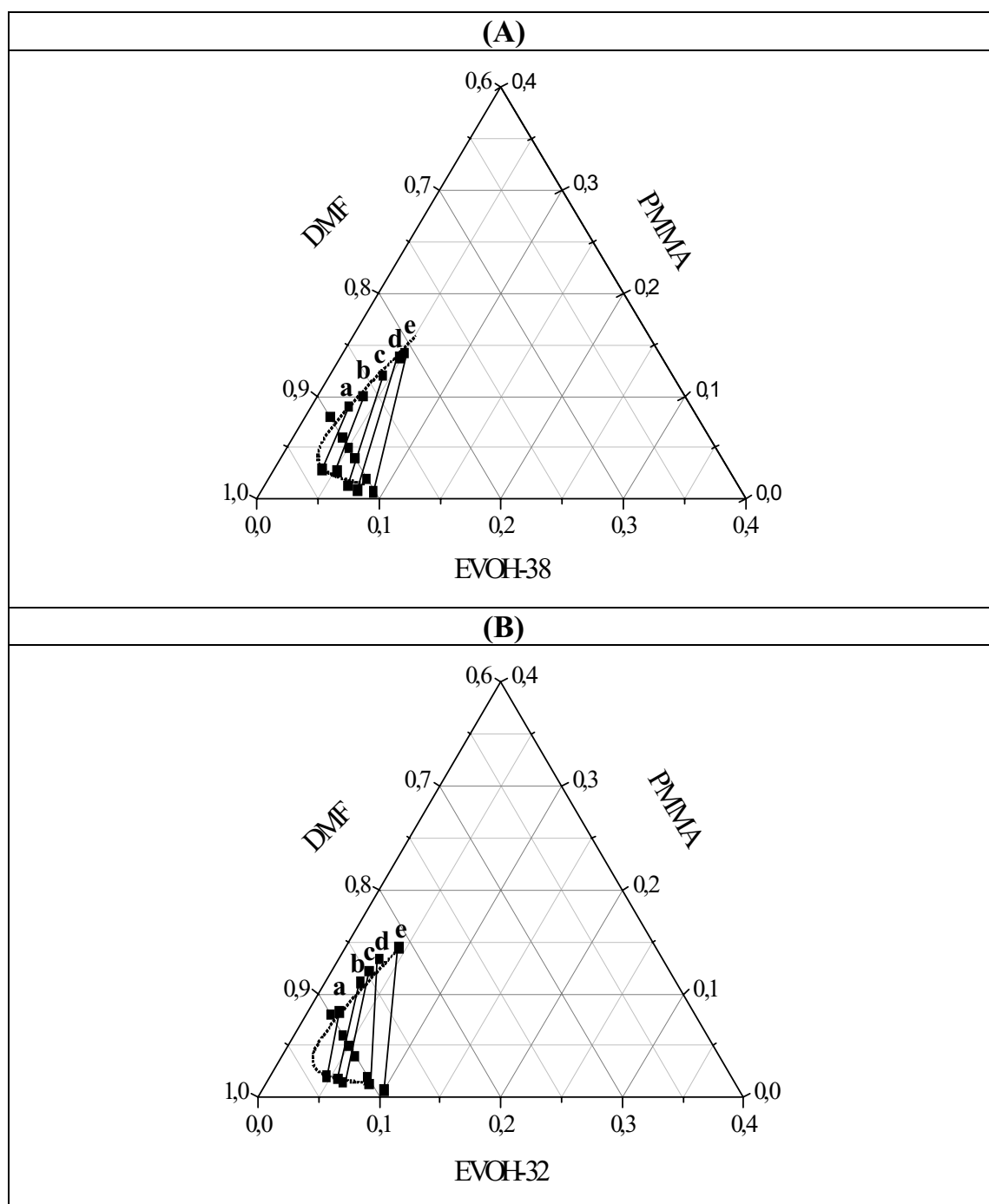


Figura 3.6. Diagramas de fases a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$) das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{\text{DMF}} = 0,92$. (A) EVOH-38/PMMA/DMF e (B) EVOH-32/PMMA/DMF. Porcentagem em massa de cada um dos componentes da solução ternária, EVOH/PMMA/DMF: (a) 2/8/90, (b) 4/6/90, (c) 5/5/90, (d) 6/4/90 e (e) 8/2/90.

Verifica-se que os diagramas relacionados às soluções ternárias contendo 0,92 (v/v) de DMF, Figuras 3.6 (A) e 3.6 (B), representam uma área mais reduzida em relação aos diagramas relacionados às soluções com $\phi_{DMF} = 0,83$, Figura 3.5 (A) e 3.5 (B). Tanto para as soluções EVOH-38/PMMA/DMF como para as EVOH-32/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$, é possível verificar que a faixa de miscibilidade está mais próxima aos vértices correspondentes ao DMF e PMMA puros.

A Figura 3.7 mostra a sobreposição dos dados referentes às soluções com $\phi_{DMF} = 0,83$ e $\phi_{DMF} = 0,92$. A complementaridade dos dados é boa, ou seja, os dados seguem uma mesma tendência.

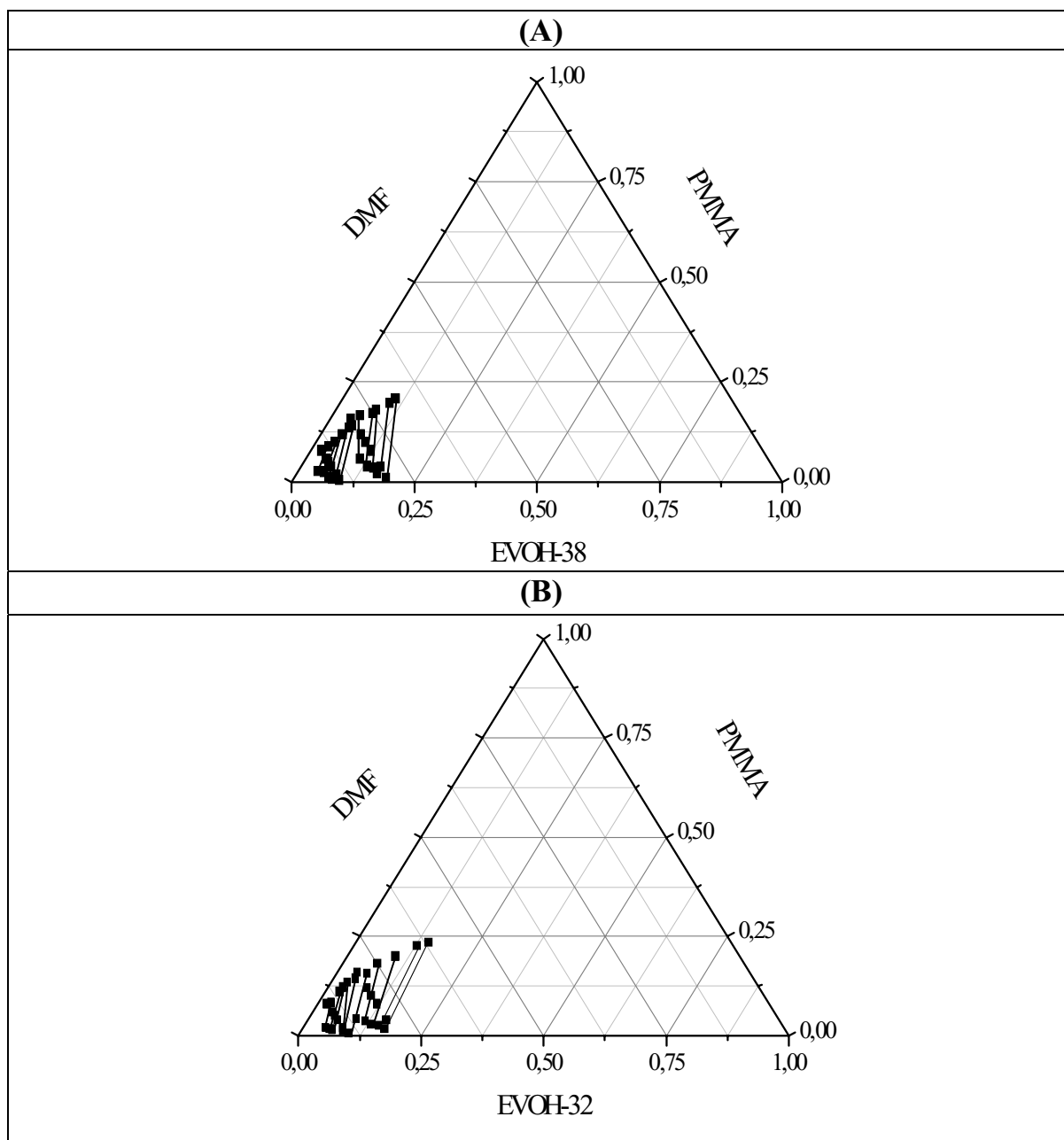


Figura 3.7. Diagramas de fases, a temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 5$), das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, englobando as composições com $\phi_{DMF} = 0,92$ e $\phi_{DMF} = 0,83$. (A) EVOH-38/PMMA/DMF e (B) EVOH-32/PMMA/DMF. Porcentagem em massa de cada um dos componentes da solução ternária, EVOH/PMMA/DMF: (a) 2/8/90, (b) 4/6/90, (c) 5/5/90, (d) 6/4/90, (e) 8/2/90, (f) 4/16/80, (g) 8/12/80, (h) 10/10/80 (i) 12/8/80 e (j) 16/4/80.

O comportamento das blendas EVOH/PMMA (capítulo 1) e das soluções binárias EVOH/DMF (capítulo 2) é de imiscibilidade a temperatura ambiente, $(25^{\circ}\text{C} \pm 5)^{\circ}\text{C}$, em toda a faixa de composição estudada, reforçando a idéia de que a alta energia de coesão entre as hidroxilas do EVOH favorecem a separação de fases.

4.3 – Morfologia das Soluções Ternárias (EVOH/PMMA/DMF) e das Blendas (EVOH/PMMA) obtidas pelo método casting

No capítulo 2, *item 4.1*, foi possível verificar que a separação de fases L-L pelo método *TIPS*, para as soluções EVOH-32/DMF e EVOH-38/DMF, com $\phi_{\text{EVOH}} = 0,16$ e $\phi_{\text{DMF}} = 0,84$, ocorre com o aparecimento de duas fases contínuas e entrelaçadas, indicando que o mecanismo de separação de fases é a decomposição espinodal. Entretanto, para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, verifica-se o aparecimento de uma fase dispersa em uma fase contínua, sendo que a morfologia das soluções, (a) EVOH-38/PMMA/DMF com $\phi_{\text{EVOH-32}} = 0,04$, $\phi_{\text{PMMA}} = 0,04$ e $\phi_{\text{DMF}} = 0,92$ e (b) EVOH-32/PMMA/DMF com $\phi_{\text{EVOH-32}} = 0,085$, $\phi_{\text{PMMA}} = 0,085$ e $\phi_{\text{DMF}} = 0,83$, a uma determinada temperatura, estão ilustradas na Figura 3.8.

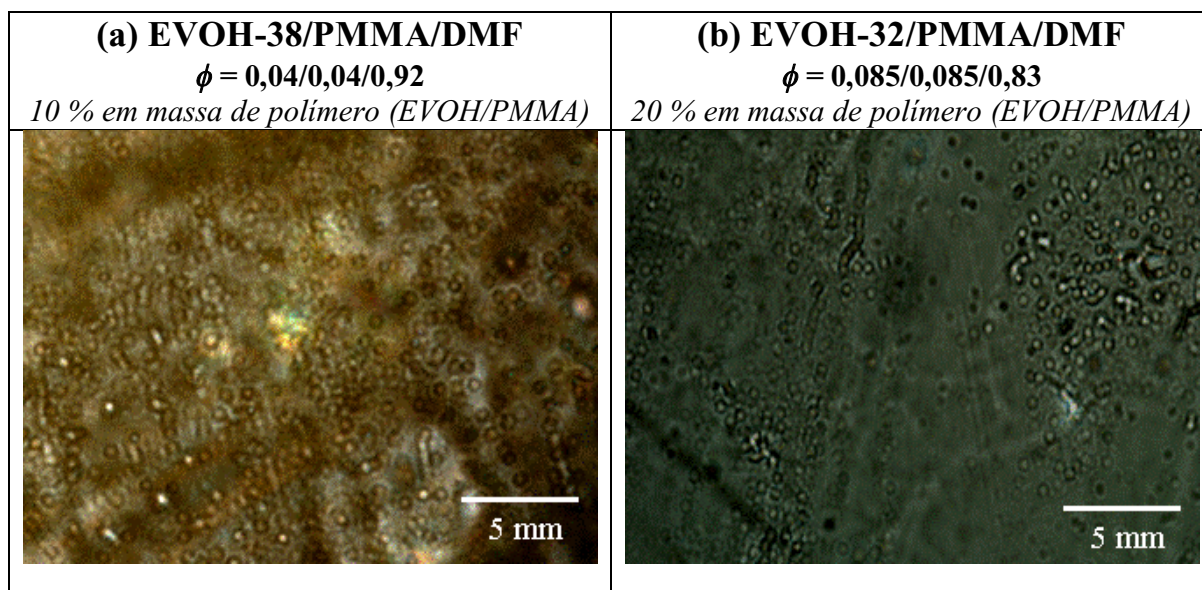


Figura 3.8. Micrografias obtidas por microscopia ótica, com contraste de fase, a 120°C para a solução: (a) EVOH-38/PMMA/DMF com $\phi_{EVOH-32} = 0,04$, $\phi_{PMMA} = 0,04$ e $\phi_{DMF} = 0,92$ e (b) EVOH-32/PMMA/DMF com $\phi_{EVOH-32} = 0,085$, $\phi_{PMMA} = 0,085$ e $\phi_{DMF} = 0,83$.

Conforme descrito, anteriormente, a separação de fases L-L e S-L das soluções ternárias ocorrem a menores temperaturas quando comparadas as soluções binárias. Levando-se em consideração que foi utilizada a mesma taxa de resfriamento para os sistemas binários e ternários, 10°C/min, é possível prever que a maior densidade de carbonilas presentes em solução, provenientes do PMMA e do DMF, diminuem as interações inter e intramoleculares entre as hidroxilas presentes nos copolímeros de EVOH, induzindo o sistema a separar fases lentamente. Assim, as soluções migram da região inicialmente homogênea para a região de metaestabilidade, favorecendo a separação de fases por nucleação e crescimento, justificando a ausência de fases contínuas e entrelaçadas durante a separação e fases.

A secagem das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, resultou em blendas, de superfície lisa e fina, com razão mássica EVOH/PMMA variando na faixa de 20 a

80% de EVOH. Blendas ricas em PMMA são claramente constituídas de duas camadas que são facilmente delaminadas.

A figura 3.9 mostra a morfologia de blendas imiscíveis EVOH-32/PMMA preparadas por resfriamento das soluções ternárias com $\phi_{DMF} = 0,83$, secas por aproximadamente um ano.

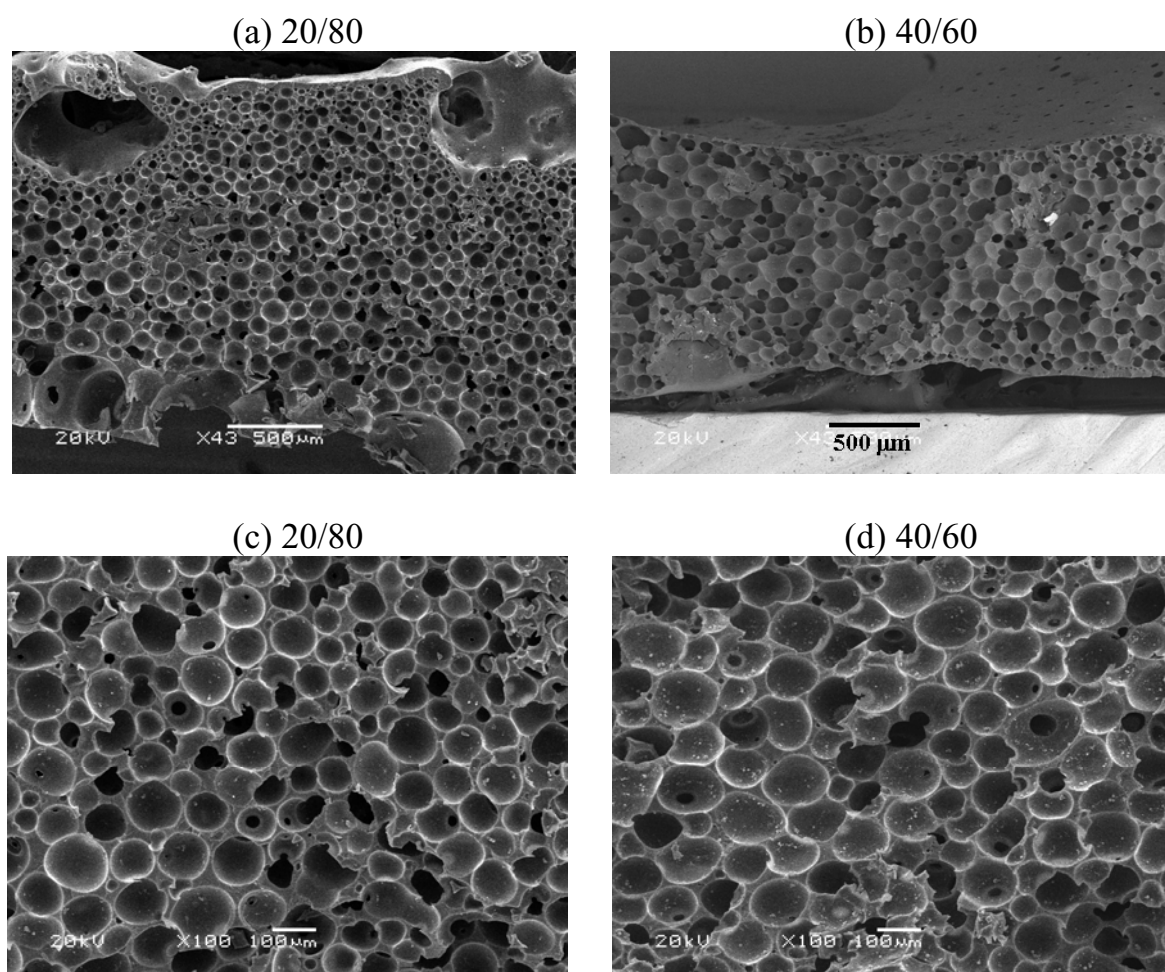


Figure 3.9. Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) das fraturas sob nitrogênio líquido das blendas EVOH-32/PMMA. (A) e (C): (20/80) e (B) e (D): (40/60), preparadas pelo processo *TIPS* a partir das soluções ternárias contendo 0,83 (v/v) de DMF.

As fraturas transversais das diferentes amostras, Figura 3.9, após a evaporação de DMF mostram uma morfologia de poros conectados, ou seja, morfologia celular com distribuição uniforme dos tamanhos dos poros, sendo esta uma característica típica da separação de fases L-L ^[23]. Estas estruturas são descritas na literatura como derivadas da separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento ^[24,25].

Os filmes resultantes da secagem das soluções ternárias a temperatura ambiente apresentam visivelmente uma camada densa e outra pouco densa. A fase menos densa apresenta uma estrutura porosa, e provavelmente está associada à fase 1, rica em EVOH. Esta conclusão baseia-se na conhecida habilidade do EVOH de formar estruturas porosas a partir de soluções ^[26]. Esta habilidade resulta do fato de que soluções de EVOH, em geral, sofrem separação de fases L-L e S-L e especificamente no caso da separação S-L, a morfologia é mantida pela estrutura cristalina. Portanto, ao evaporar o solvente restam os vazios, ou seja, os poros.

Além disso, a Figura 3.9 mostra que o aumento na concentração de EVOH-32 nas blendas leva a obtenção de poros maiores nos filmes analisados, com tamanho médio igual a $1,05 \pm 0,15 \mu\text{m}$ para a blenda 20/80, Figura 3.9 (C), e $1,30 \pm 0,15 \mu\text{m}$ para a blenda 40/60, Figura 3.9 (D), indicando que, neste caso, maiores concentrações poliméricas resultam em maiores tamanhos de poros.

Na figura 3.10 encontram-se as curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento do EVOH-32, PMMA e das blendas EVOH-32/PMMA (20/80) e (40/60) obtidas através da secagem das soluções ternárias EVOH-32/PMMA/DMF, normalizadas com relação à massa de amostra.

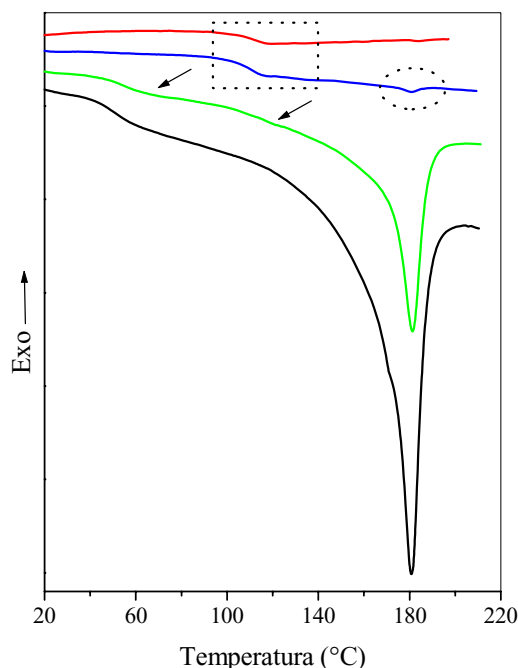


Figura 3.10. Curvas de DSC, normalizadas com respeito à massa, para EVOH-32, PMMA e as blendas EVOH-32/PMMA, contendo 20 e 40% em massa de EVOH. Dados referentes ao segundo aquecimento à taxa de 20°C/min. (■) PMMA, (■) 20/80, (■) 40/60 e (■) EVOH-32.

A análise de DSC das blendas obtidas a partir de soluções ternárias, EVOH-32/PMMA/DMF, na qual a razão EVOH-32/PMMA é igual a 20/80 e 40/60, foi realizada somente para a fase F1, uma vez que foi perfeitamente possível separá-las.

A curva de DSC para a blenda 20/80 mostra uma transição vítrea, na mesma faixa de temperatura da transição vítrea do PMMA. Neste caso não é observada a transição vítrea referente à fase EVOH, pois esta fase pode se encontrar em quantidade inferior ao limite de detecção da técnica. Entretanto, a sua presença na blenda pode ser confirmada pela presença de um pequeno pico de fusão em aproximadamente 180°C, assinalado na curva de DSC. A blenda 40/60 mostra duas

transições vítreas não deslocadas em relação à transição do EVOH e PMMA puros. Conforme discutido, no capítulo 1, a imiscibilidade das blendas EVOH/PMMA é atribuída às interações moleculares hidrofóbicas-hidrofílicas, envolvendo os segmentos etileno do EVOH e as cadeias de PMMA, assim como as fortes interações intra e intermoleculares envolvendo as hidroxilas do copolímero, EVOH.

5 – CONCLUSÕES PARCIAIS

As soluções ternárias (EVOH/PMMA/DMF) com fração volumétrica de DMF igual a 0,92 e 0,83 mostram separação de fases com a diminuição da temperatura, comportamento UCST. As soluções ternárias apresentam diminuição de T_{turb} e T_{cd} em relação às soluções binárias, EVOH/DMF, provavelmente pela maior densidade de carbonilas, provenientes do PMMA e DMF, presentes em solução, fazendo com que ocorra uma menor tendência das hidroxilas do EVOH interagirem tanto inter como intramolecularmente, aumentando a janela de miscibilidade do sistema. À temperatura ambiente coexistem duas fases macroscópicas, F1 (fase sol) e F2 (fase gel). A fase mais rica em copolímero é turva e quando seca apresenta-se porosa. Isto é uma evidência de que esta fase é heterogênea, possivelmente apresentando uma fase dispersa em uma matriz. Portanto, os diagramas de fases para os sistemas ternários não representam um sistema em equilíbrio e devem ser vistos como uma aproximação para a descrição do comportamento de fases. A morfologia das blendas imiscíveis EVOH-32/PMMA é de poros conectados, derivada da separação de fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento. A separação de fases leva a uma estrutura constituída por uma camada rica em PMMA e outra porosa, constituída por uma mistura imiscível de EVOH e PMMA. Neste caso, a fase rica em PMMA atua como um suporte sobre o qual se estabelece uma estrutura porosa a base de EVOH e PMMA.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, New York, 1953.
- [2] Bomm, R.M.; Smolders, C.A. *Macromolecules*, 27, 2041-2044, 1994.
- [3] Guenet, J.-M. *Trends in Polymer Science*, 4, 6-11, 1996.
- [4] Douglas, M.B.; Gray, D.N.; Watson, B.; Youngen, C.S. *Poly(sulfone-alpha-olefin) Composite Permselective Membrane Article for use in Blood Oxygenation*, US Patent 5, 391, 580, 1995.
- [5] Masuoka, T.; Hirasaka, O.; Onishi, M.; Seita, Y. *Porous Hydrophilic Polypropylene Membrane, Method for Production thereof, and Blood Plasma Separation Apparatus*, US Patent, 5, 156, 835, 1993.
- [6] Shipman, G.H. *Microporous Sheet Material; Method of Making and Articles made therewith*, US Patent, 4, 539, 256, 1985.
- [7] Zembrod, A.R. *Air Freshener with Microporous Membrane*, US Patent, 4, 948, 047, 1990.
- [8] Gineste, J.L.; Pourcelly, G. *Journal of Membrane Science*, 107, 155-164, 1981.
- [9] Lau, W.W.Y.; Guiver, M.D.; Matsuura, T. *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 3215-3221, 1991.
- [10] Zeman, L.; Tracik, G. *Journal of Membrane Science*, 36, 119-140, 1988.
- [11] Van de Witte, P.; Dijkstra, P. J.; Van der Berg, J.M.A.; Feijen, J. *Journal of Polymer Science – Part B: Polymer Physics*, 34, 2553-2568, 1996.
- [12] Nunes, S.P.; Inoue, T. *Journal of Membrane Science*, 111, 93-103, 1996.
- [13] Matsuyama, H.; Okafuji, H.; Maki, T.; Teramoto, M.; Tsujioka, N. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1701-1708, 2002.

- [14] Lloyd, D.R.; Kinzer, K.E.; Tseng, H.S. *Journal of Membrane Science*, 52, 239-261, 1990.
- [15] Lloyd, D.R.; Kim, S.S.; Kinzer, K.E. *Journal of Membrane Science*, 64, 1-11, 1991.
- [16] Kim, S.S.; Lloyd, D.R. *Journal of Membrane Science*, 64, 13-29, 1991.
- [17] Hanks, P.L.; Lloyd, D.R. *Journal of Membrane Science*, 306, 125-133, 2007.
- [18] Liu, B.; Du, Q.; Yang, Y. *Journal of Membrane Science*, 180, 81-92, 2000.
- [19] Cha, B.J.; Char, K.; Kim, J.J.; Kim, S.S.; Kim, C.K. *Journal of Membrane Science*, 108, 219-229, 1995.
- [20] Shang, M.; Matsuyama, H.; Maki, T.; Teramoto, M.; Lloyd, D.R. *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 853-860, 2003.
- [21] Brandrop, J.; Immergut, E. H. *Polymer Parameters Handbook*; Wiley & Sons: NY, 1989.
- [22] Lv, R.; Zhou, J.; Du, Q.; Wang, H.; Zhong, W. *Journal of Membrane Science*, 108, 700-706, 1995.
- [23] Tao, H.; Zhang, J.; Wang, X. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1348-1355, 2008.
- [24] Tsai, F-J.; Torkelson, J.M. *Macromolecules*, 23, 775-784, 1990.
- [25] Lloyd, D. R.; Barlow, J. W.; Kinzer, K. E. *New membranes Materials and Processes for Separation*, Sikar, K.K.; Lloyd, D. R. (eds), AIChE Symp. Ser, 261, American Institute of Chemical Engineers, New York, Volume 84, 28-41, 1988.
- [26] Matsuyama, H.; Okafuji, H.; Maki, T.; Teramoto, M.; Tsujioka, N. *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 1701-1708, 2002.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos por DSC e DMA mostram que as blendas, EVOH/PMMA, preparadas por mistura mecânica e por *casting* são heterogêneas. Este comportamento pode ser atribuído as interações moleculares hidrofóbicas e hidrofílicas, desfavoráveis a miscibilidade, envolvendo os segmentos etileno do EVOH e as cadeias de PMMA, assim como as fortes interações intra e intermoleculares envolvendo as hidroxilas do copolímero. As temperaturas de fusão (T_f) e de cristalização (T_c), relativas à fase cristalina do EVOH, não são afetadas pela presença de PMMA. A morfologia das blendas é praticamente independente da concentração de etileno no EVOH, exceto para as blendas com 50 wt % de EVOH, devido à possível inversão de fases. Entretanto, a análise morfológica não permite afirmar qual dos polímeros é a matriz e qual é a fase dispersa.

As soluções binárias, EVOH/DMF, e ternárias, EVOH/PMMA/DMF, apresentaram comportamento UCST, sendo que a separação de fases L-L ocorre a temperaturas superiores a separação de fases S-L. Em soluções EVOH/DMF a separação de fases L-L tende a ocorrer a maiores temperaturas com o aumento do teor de etileno no EVOH. Esta tendência se mantém para soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF. Entretanto, a separação de fases S-L tende a ocorrer a maiores temperaturas para copolímeros ricos em segmentos álcool vinílico. As ligações de hidrogênio envolvendo os grupos hidroxilas do EVOH são responsáveis pelos seguintes comportamentos:

- a elevadas temperaturas as interações entre as hidroxilas e as carbonilas do EVOH e DMF, respectivamente, contribuem para manter o polímero solúvel;

- com a diminuição da temperatura há uma competição entre as interações hidroxila-carbonila, entre copolímero-solvente, e hidroxila-hidroxila, entre copolímero-copolímero. As interações hidroxila-hidroxila levam a cristalização.

Em geral, a separação de fases L-L e S-L ocorre a maiores temperaturas para as soluções binárias, já que no caso das soluções ternárias além das interações envolvendo as hidroxilas presentes no EVOH e as carbonilas do DMF, há também as interações com as carbonilas presentes no PMMA, aumentando a densidade de carbonilas em solução, fazendo com que ocorra uma menor tendência das hidroxilas do EVOH interagirem tanto inter como intramolecularmente, aumentando a janela de miscibilidade do sistema. As soluções binárias, EVOH/DMF, separam fases pelo mecanismo de decomposição espinodal. Por outro lado, as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, separaram fases pelo mecanismo de nucleação e crescimento, dando origem a uma estrutura porosa. Neste caso, o PMMA parece ser crucial à definição do mecanismo de separação de fases, e, portanto, para o sucesso na obtenção de estruturas porosas.

APÊNDICE – I

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DAS FASES – F1 e F2

Conforme discutido no capítulo 3 (*item 4.2*) as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, quando deixadas em repouso até atingirem a temperatura ambiente ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5$) separam fases originando duas fases denominadas F1 e F2.

A composição das fases F1 e F2 oriundas de soluções EVOH/PMMA/DMF com $\phi_{DMF} = 0,83$ e $\phi_{DMF} = 0,92$ foi determinada por análise termogravimétrica. Ambas as fases contém EVOH, PMMA e DMF em diferentes concentrações.

Os copolímeros, EVOH-38 e EVOH-32, e o PMMA apresentam o início da degradação térmica, atmosfera inerte, em temperatura próximas, 274°C , 283°C e 285°C , respectivamente, dificultado a separação dos diferentes processos de perda de massa de cada um dos polímeros em análise termogravimétrica convencional. Desta forma, foi conveniente a utilização da análise termogravimétrica de alta resolução (*HR-TGA*), resultando em análises com maior resolução.

Esta metodologia propõe que a faixa de temperatura de 25°C a 250°C , na qual ocorre à evaporação do DMF, seja suprimida, pois a determinação da concentração de DMF foi realizada gravimetricamente, submetendo as misturas à secagem exaustiva em estufa a vácuo, devido a não ser possível fazer esta determinação por análise termogravimétrica, pois não ocorre o balanço de massas, o que está associado ao fato de que o solvente (DMF) mesmo tendo baixa pressão de vapor, evapora antes do início da análise.

As Figuras 1 e 2 mostram as curvas termogravimétricas (*HR-TGA*), da porcentagem de massa em função da temperatura, para as fases, F1 e F2, das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$ e $\phi_{DMF} = 0,92$, respectivamente.

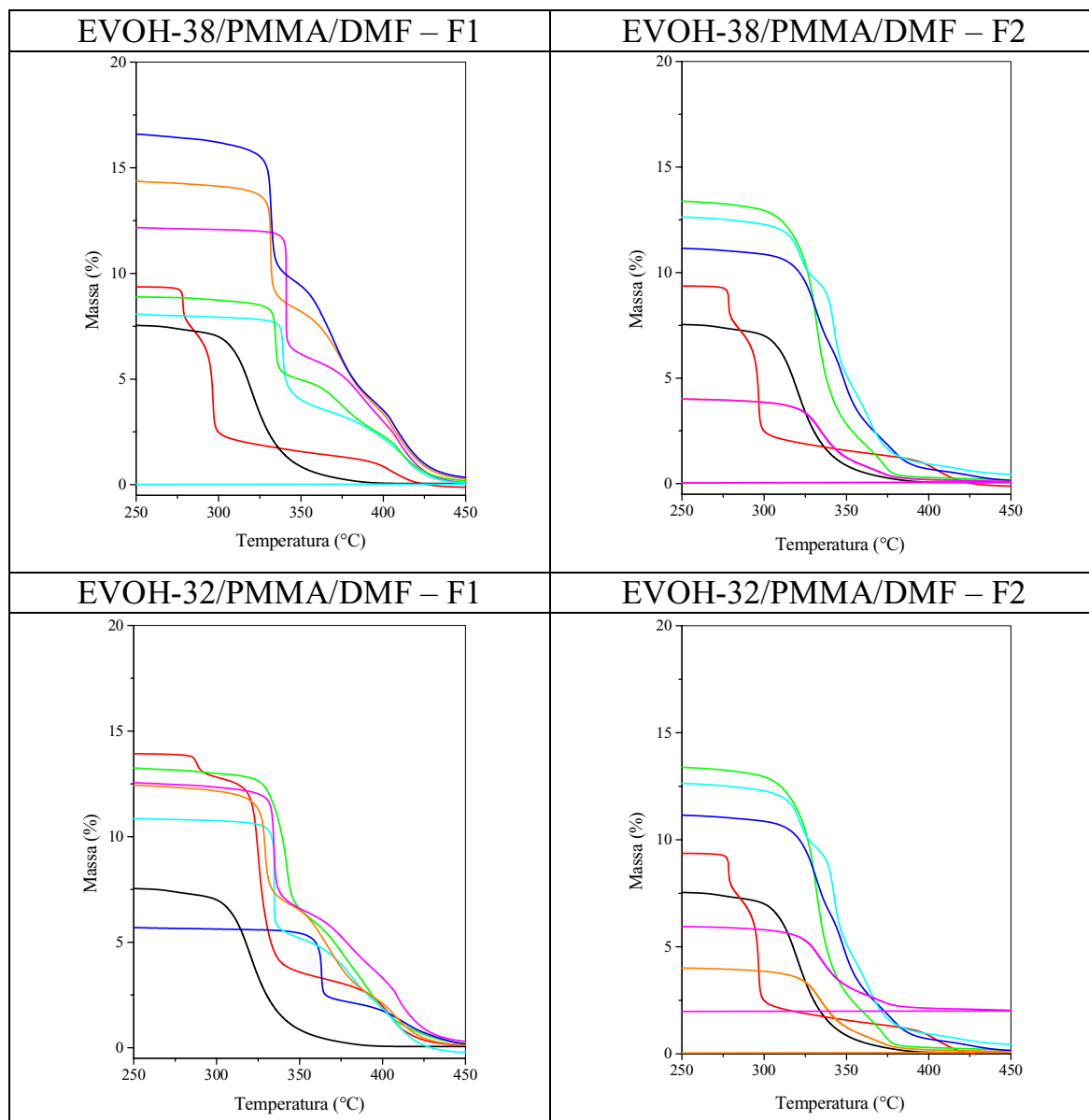


Figura 1. Curvas termogravimétricas para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$, em atmosfera inerte. (●) EVOH; (●) PMMA; (●) 0,04/0,13/0,83; (●) 0,07/0,10/0,83; (●) 0,085/0,085/0,83; (●) 0,10/0,07/0,83; (●) 0,13/0,04/0,83. Taxa de aquecimento de 20°C/min e resolução de 5,0 %/min.

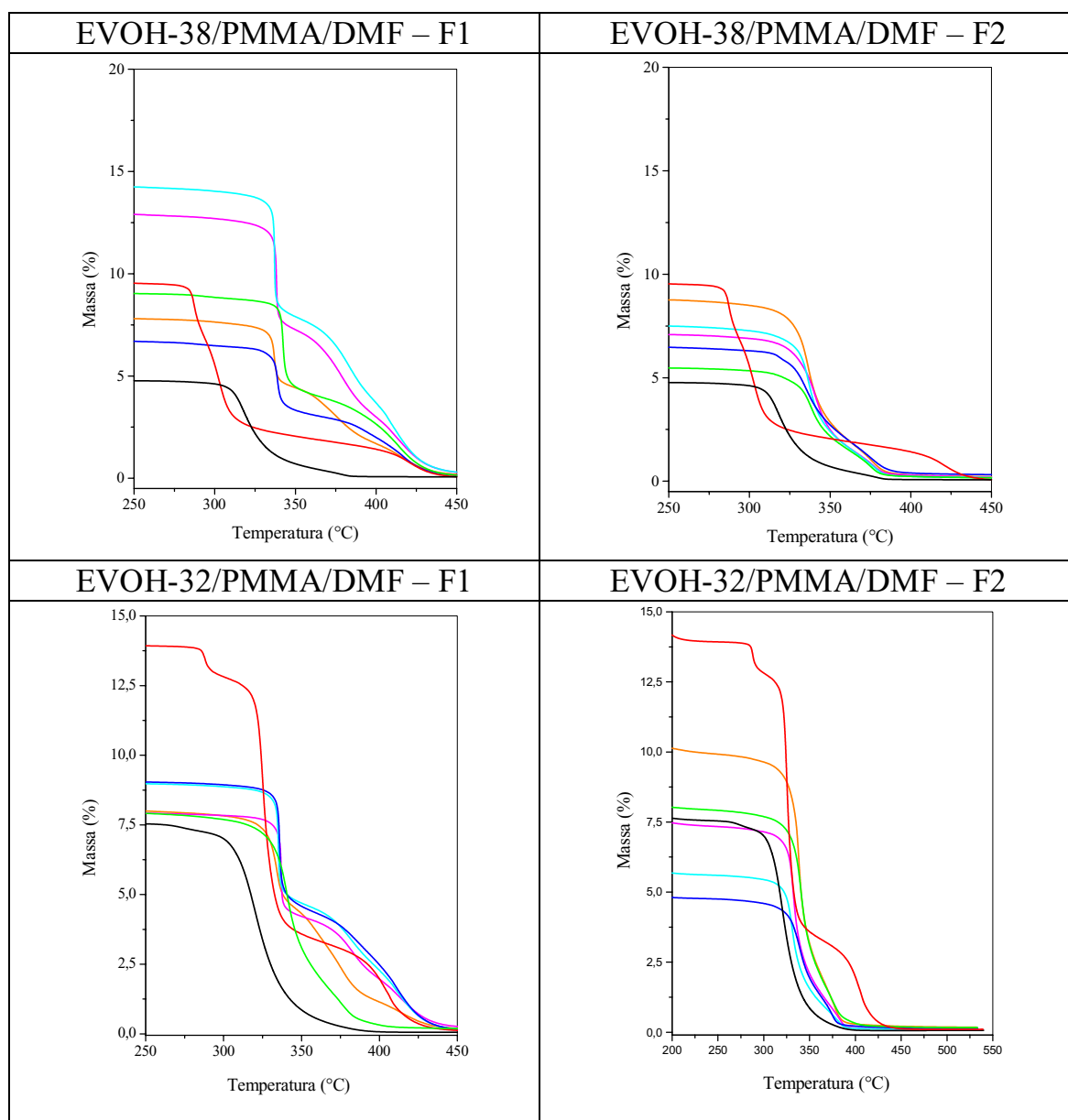


Figura 2. Curvas termogravimétricas para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$, em atmosfera inerte. (●) EVOH; (●) PMMA; (●) 0,04/0,13/0,83; (●) 0,07/0,10/0,83; (●) 0,085/0,085/0,83; (●) 0,10/0,07/0,83; (●) 0,13/0,04/0,83. Taxa de aquecimento de 20°C/min e resolução de 5,0 %/min.

Embora tenha sido utilizada a análise termogravimétrica de alta resolução (*HR-TGA*), alguns processos de perda de massa não foram totalmente separados. Portanto, utilizou-se as curvas termogravimétricas diferenciais (Figuras 3 e 4) para as fases (F1 e F2) das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$ e $\phi_{DMF} = 0,92$, possibilitando distinguir três ou quatro processos principais de perda de massa, dependendo da composição das fases.

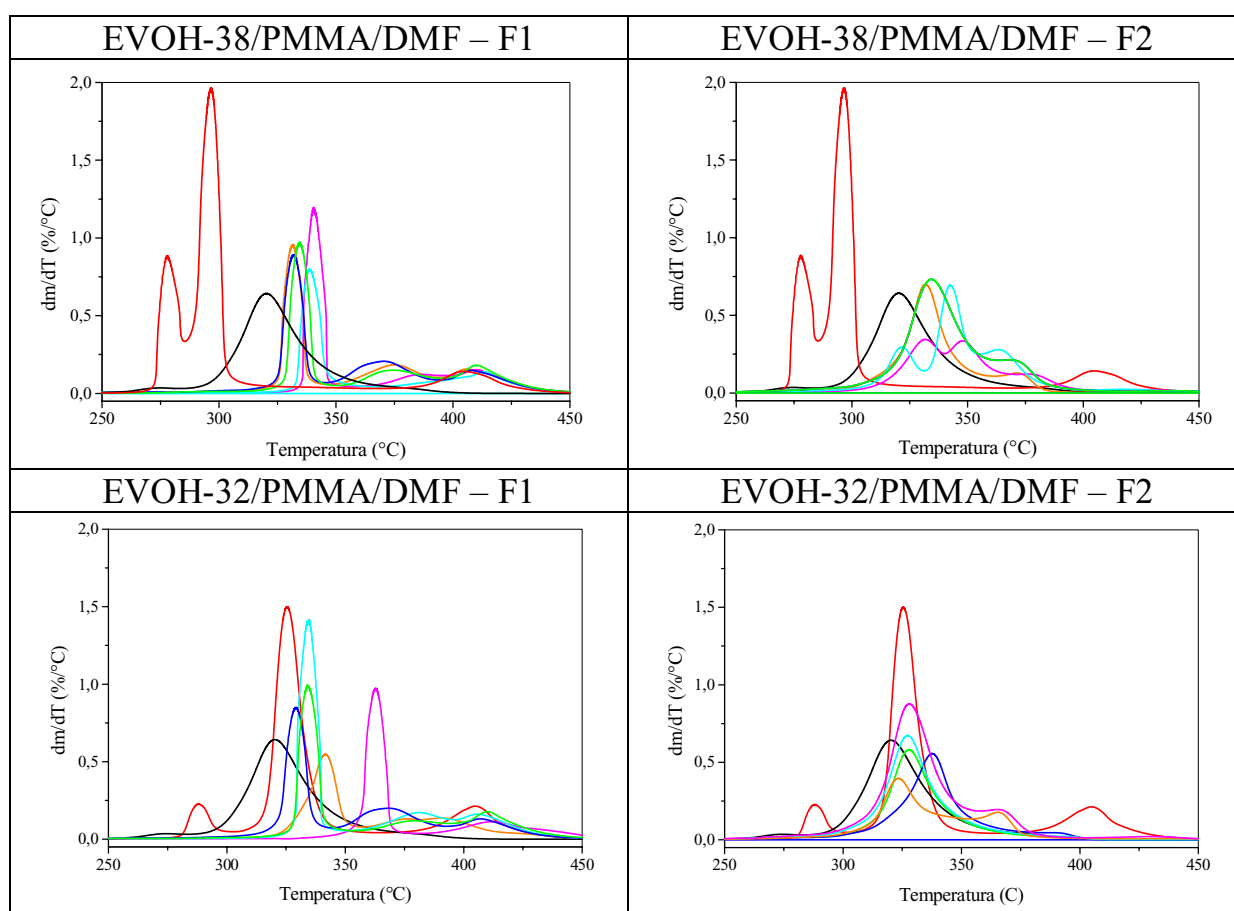


Figura 3. Curvas termogravimétricas diferenciais para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,83$, em atmosfera inerte. (●) EVOH; (●) PMMA; (●) 0,04/0,13/0,83; (●) 0,07/0,10/0,83; (●) 0,085/0,085/0,83; (●) 0,10/0,07/0,83; (●) 0,13/0,04/0,83. Taxa de aquecimento de 20°C/min e resolução de 5,0 %/min.

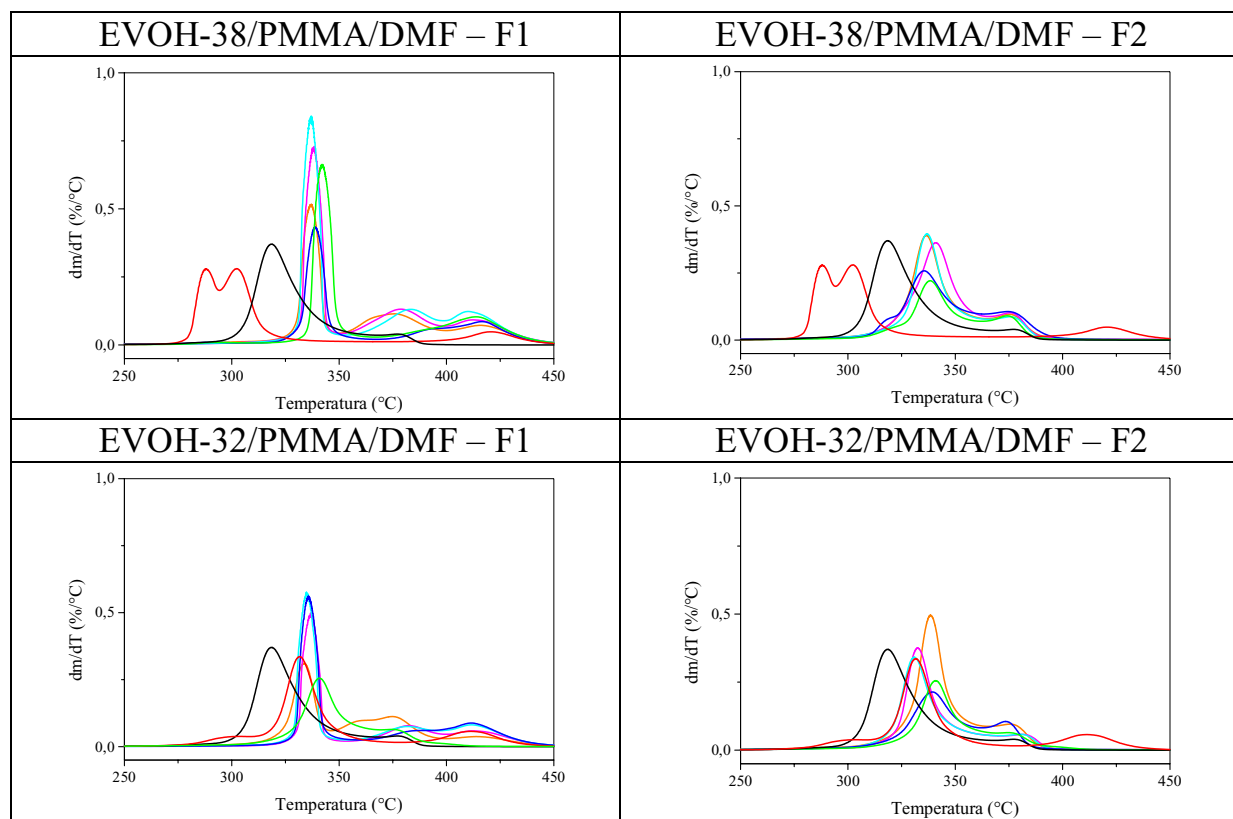


Figura 4. Curvas termogravimétricas diferenciais para as soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com $\phi_{DMF} = 0,92$, em atmosfera inerte. (●) EVOH; (●) PMMA; (●) 0,04/0,13/0,83; (●) 0,07/0,10/0,83; (●) 0,085/0,085/0,83; (●) 0,10/0,07/0,83; (●) 0,13/0,04/0,83. Taxa de aquecimento de 20°C/min e resolução de 5,0 %/min.

Uma vez determinadas às faixas de temperatura de perda de massa dos diferentes processos, estas são usadas para a determinação das variações de massa a partir das curvas termogravimétricas (Figuras 1 e 2). No caso de sobreposição parcial de alguns processos, está determinação requer o uso de curvas de calibração que relacionam a variação de massa com a composição da mistura ternária.

A metodologia proposta para a construção das curvas de calibração consiste na preparação de soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com composição conhecida, que variam dentro da faixa de composição previamente estimada das curvas termogravimétricas, assumindo-se a situação ideal que seria a ausência da sobreposição dos processos.

A Tabela 1 mostra a composição das soluções ternárias, EVOH/PMMA/DMF, com composição conhecida, utilizadas para a construção das curvas de calibração e os respectivos processos de perda de massa, com a variação entre a fração mássica esperada (previamente calculada) e a determinada (por *HR-TGA*) dos componentes majoritários em cada uma das fases, F1 e F2.

Tabela 1. Soluções ternárias (EVOH/PMMA/DMF) com composição conhecida, utilizadas para a construção das curvas de calibração, processos de perda de massa de cada um dos componentes da solução nos diferentes processos de degradação térmica e a variação entre a fração mássica esperada e a determinada para cada um dos componentes majoritários nas fases, F1 e F2.

F1							
EVOH-38/ PMMA/DMF (%/ m)	1º Processo (262 a 329°C)	2º Processo (329 a 368°C)	3º Processo (368 a 402°C)	4º Processo (402 a 450°C)	EVOH-38 (%/m) esperado por HR-TGA	EVOH-38 (%/m) determinado por HR-TGA	Variação (%)
7/3/90	1,4	3,2	0,8	2,1	7	7,5	7,2
13/1,5/85,5	2,9	5	2,2	3,7	13	13,8	6,2
16/6/78	3,6	5,7	2,9	4,4	16	16,6	3,8
23/2,5/74,5	5,1	7,5	4,4	6,1	23	23,1	0,4
F2							
EVOH-38/ PMMA/DMF (%/ m)	1º Processo (237 a 310°C)	2º Processo (310 a 352°C)	3º Processo (352°C a 407°C)	4º Processo (407 a 450°C)	PMMA (%/m) esperado por HR-TGA	PMMA (%/m) determinado por HR-TGA	Variação (%)
1/9/90	2,8	3,7	1,7	0,9	9	9,1	1,1
3/16/81	4,8	6	3,2	2,1	16	16,1	0,6
0,9/22/77,1	6,5	8	4,6	3,3	22	22,4	1,8
F1							
EVOH-32/ PMMA/DMF (%/ m)	1º Processo (250 a 320°C)	2º Processo (320 a 365°C)	3º Processo (365 a 395°C)	4º Proce (395 a 450°C)	EVOH-32 (%/m) esperado por HR-TGA	EVOH-32 (%/m) determinado por HR-TGA	Variação (%)
8/2/90	0,4	5	1	2,5	8	8,5	6,2
10/5/85	0,6	6	1,3	3	10	10,3	3,0
20/0,5/79,5	1,9	11,2	2,8	6,2	20	20,2	1,0
25/0,3/74,7	2,6	13,7	3,8	7,7	25	25,2	0,8
F2							
EVOH-32/ PMMA/DMF (%/ m)	1º Processo (240 a 300°C)	2º Processo (300 a 362°C)	3º Processo (362 a 412°C)	4º Processo	PMMA (%/m) esperado por HR-TGA	PMMA (%/m) determinado por HR-TGA	Variação (%)
0,4/10/89,6	1,9	5,1	3,4	-	10	10,4	4,0
1,5/15/83,5	2,8	7,5	5,2	-	15	15,5	3,4
0,8/27/72,2	5,3	13,2	9,7	-	27	28,2	4,5

A Figura 5 mostra as curvas de calibração para cada um dos processos de perda de massa em função da concentração de EVOH e PMMA para as fases F1 e F2, respectivamente, para cada uma das amostras de solução ternária com concentração conhecida, Tabela 1.

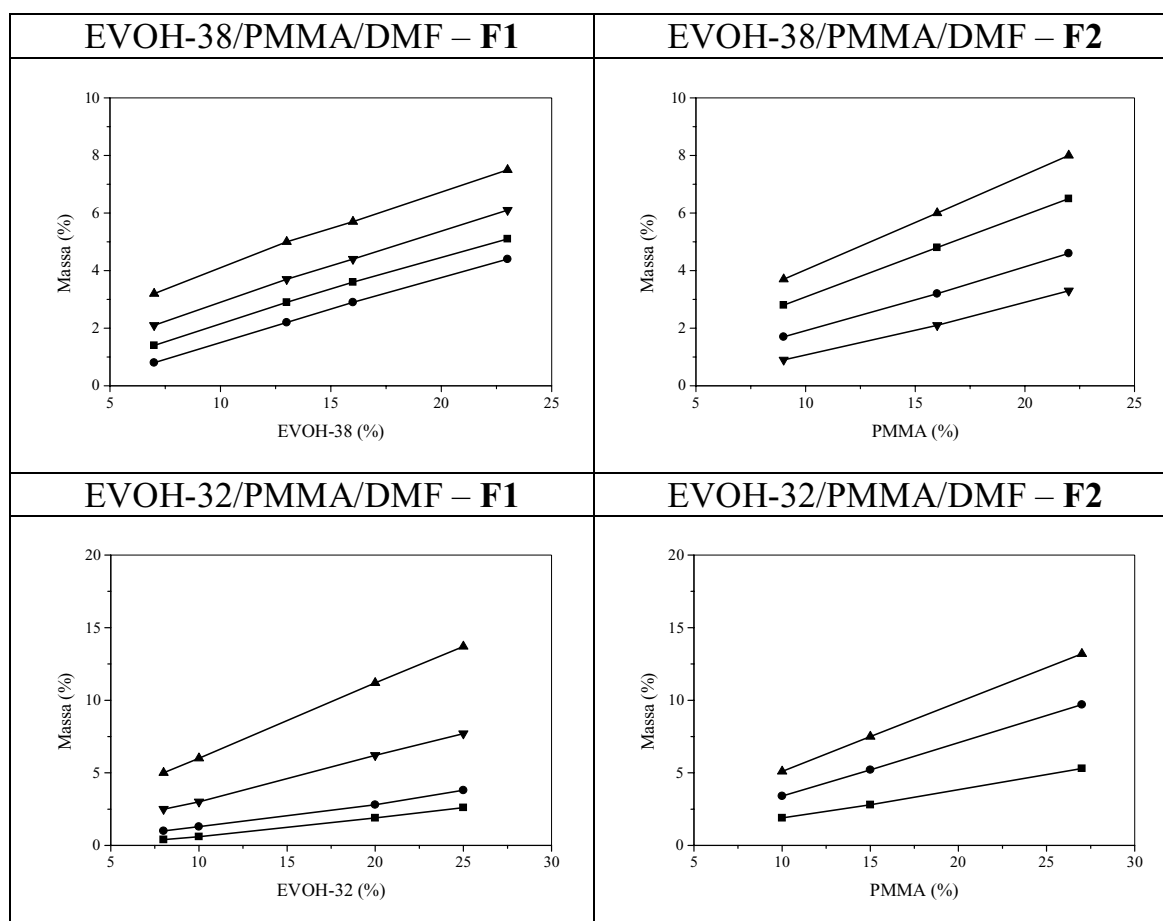


Figura 5. Curvas de calibração para os diferentes processos de perda de massa: (■) 1º Processo, (▲) 2º Processo, (●) 3º Processo e (▼) 4º Processo de perda de massa.

As análises das curvas termogravimétricas das fases sol e gel (F1 e F2), originadas após a separação de fases, foram realizadas utilizando o mesmo procedimento descrito para a construção das curvas de calibração, ou seja, foram

utilizadas as mesmas faixas de temperatura para cada um dos processos de perda de massa, que estão relacionados à composição das fases. O valor encontrado para cada processo foi relacionado à respectiva curva de calibração, determinando-se os valores médios para a composição de cada uma das fases, Tabela 3.5 e 3.6.

As análises termogravimétricas de alta resolução não foram feitas em triplicata, para as soluções padrão e para as amostras das fases (F1 e F2) com composição desconhecida, o que não possibilitou a obtenção do desvio. Portanto, foi calculada a variação de perda de massa para cada composição das amostras, em relação às frações mássicas esperadas para cada composição de solução ternária e as frações mássicas obtidas.

Os dados obtidos, Tabela 1, mostram que a variação de massa não ultrapassa 7,2 % o que pode ser considerado como um bom resultado para uma análise quantitativa. Por outro lado, estas variações justificam o deslocamento dos pontos relacionados a F1 e F2, nos diagramas de fases ternários, Figura 3.6 e 3.7, estarem deslocados em relação aos pontos globais.