



UNICAMP

TESE DE DOUTORADO

**APLICAÇÃO DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA
MODULADA NO ESTUDO DE BLENDA POLIMÉRICAS**

CLEIDE MARIA LEITE DE SOUZA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti

Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade Estadual de Campinas para a
obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Físico-Química.

CAMPINAS

Estado de São Paulo - Brasil

2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

200306598

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	TFUNICAMP
	5089a
V	EX
TOMBO BC/	52487
PROC.	124103
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	
Nº CPD	

BIBID. 309608

CM00180264-B

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

So89a

Souza, Cleide Maria Leite de
Aplicação da calorimetria diferencial de
varredura modulada no estudo de blendas
poliméricas / Cleide Maria Leite de Souza. --
Campinas, SP: [s.n.], 2001

Orientadora: Maria Isabel Felisberti.

Tese (doutorado) – Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. DSC modulado. 2. Figuras de Lissajous.
3. Relaxações poliméricas. I. Felisberti, Maria
Isabel. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

***“Há neste mundo, um conhecimento
tão irrefutavelmente certo, que nenhum
homem razoável possa duvidar dele?”
Bertrand Russell.***

Ao Alexandre e à minha filha Ana Beatriz.

AGRADECIMENTOS

- A Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti, pela orientação, apoio e amizade.
- A Cássia e a Renata, técnicas do laboratório de Análises Térmicas, pelo apoio e amizade.
- A todos os colegas do laboratório, pela amizade e convívio agradável durante estes anos.
- À Fundação Universidade Federal do Piauí (UFPI), em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de afastamento a mim oferecida para cursar o doutorado, mediante o seu programa de qualificação de docentes.
- Aos colegas da UFPI pelo incentivo e apoio, os quais possibilitaram o meu afastamento para o doutorado.
- À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa a mim concedida, através do seu Programa Institucional de Capacitação Docente e Técnica (PICDT).
- À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em especial ao Instituto de Química, pelas boas condições de trabalho (pessoal técnico, equipamentos, biblioteca, sala de estudos, etc).
- Agradeço a Deus por ter permitido a realização deste trabalho, pela fé a mim concedida e pela esperança de um futuro melhor.

RESUMO

Título: Aplicação da Calorimetria Diferencial de Varredura Modulada no Estudo de Blendas Poliméricas

Autor: Cleide Maria Leite de Souza

Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.

Palavras-Chave: DSC modulado; figuras de Lissajous; relaxações poliméricas.

A modulação da temperatura na calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi implementada na década de 1990, com perspectivas de aplicações bastante promissoras, pois permite separar os fenômenos termodinâmicos dos fenômenos cinéticos, desde que se aplique um tratamento matemático adequado aos dados.

Este trabalho tem por objetivo avaliar a aplicação do DSC modulado no estudo de blendas poliméricas de poli(álcool vinílico) e poli(vinilpirrolidona) em diversas composições, onde foi variado o grau de hidrólise do primeiro polímero e a massa molar do segundo. Para tanto, foram otimizados os parâmetros instrumentais: taxa de aquecimento, amplitude da modulação e período da modulação. Foram usadas figuras de Lissajous para avaliar a estabilidade da modulação da temperatura e as propriedades visco-elásticas das blendas durante as transições de fase.

Com a otimização dos parâmetros instrumentais, foi possível identificar a transição vítrea para todas as composições das blendas. O uso de altas amplitudes de modulação, associadas com taxas de aquecimento altas, resultaram em uma maior sensibilidade para a detecção da transição vítrea. Foi observado que a transição vítrea e a fusão das blendas são processos dependentes do período da modulação. Com o aumento do período de modulação, a temperatura de transição vítrea diminuiu, enquanto que a entalpia de fusão aumentou. Pelas figuras de Lissajous, foi observada uma modificação na inclinação das elipses, durante a transição vítrea. Isto foi associado à variação de capacidade calorífica do material, durante a transição.

ABSTRACT

Title: Application of Modulated Differential Scanning Calorimetry in the study of polymer blends

Author: Cleide Maria Leite de Souza.

Advisor: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti.

Keywords: modulated DSC; Lissajous figures; polymeric relaxations;

Temperature modulation was implemented in the differential scanning calorimetry (DSC) in the 1990's, allowing separation of thermodynamic and kinetic phenomena. In this case, a mathematical treatment of data is necessary.

The purpose of this work is to evaluate the application of modulated DSC on the study of polymeric blends made of poli(vinyl alcohol) and poli(vinyl pyrrolidone) at several compositions, varying the degree of hydrolysis of the first polymer and the molar weight of the second. The instrumental parameters, heating rate, modulation amplitude and modulation period, were optimized. Lissajous figures were used to evaluate stability in the temperature modulation and the blend viscoelastic properties during phase transitions.

It was possible to identify the glass transitions in all the composition range due to the optimization of the instrumental parameters. High modulation amplitudes associated with high heating rates allowed better sensibility for the detection of glass transitions. It was observed that the blends glass transition and melting are modulation amplitude dependent processes. As the modulation period increases, the glass transition temperature decreases and the fusion enthalpy increases. It was possible to observe modifications in the inclination of the Lissajous' ellipses during glass transition. It was attributed to the variation in the material heat capacity during transition.

CURRÍCULO DO AUTOR

DADOS PESSOAIS:

Nome: Cleide Maria Leite de Souza.

Data de Nascimento: 07 de julho de 1964.

Naturalidade: Fortaleza - CE.

Nacionalidade: Brasileira.

FORMAÇÃO ACADÊMICA:

Nível Superior:

Universidade Federal do Ceará.

Curso: Licenciatura Plena em Química.

Ano de Admissão: 1984. Ano de Conclusão: 1989.

Localidade: Fortaleza, CE. País: Brasil.

Pós-Graduação:

Universidade Federal do Ceará. Departamento de Química Inorgânica.

Nível: Mestrado. Área de Concentração: Química Inorgânica.

Ano de Admissão: 1990. Ano da Defesa: 1993.

Orientador: Prof. Dr. Airton Marques da Silva.

Título da Dissertação: *"Compostos de Coordenação Entre Isotiocianatos de Lantanídeos (III) e Alguns Fosfinóxidos"*.

Localidade: Fortaleza, CE. País: Brasil.

ATIVIDADE PROFISSIONAL:

Cargo: Professora Assistente. Nível: 4. Serviço Público Federal.

Lotação: Departamento de Química. Centro de Ciências da Natureza.

Instituição: Fundação Universidade Federal do Piauí.

Data de Admissão: 05 de dezembro de 1994.

Localidade: Teresina, PI. País: Brasil.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA:

Resumos Publicados em Encontros Científicos:

José, N. M.; Souza, C. M. L.; Yoshida, I. V. P.; Felisberti, M. I. Síntese, Caracterização e Estudo da Densidade de Reticulação em Sistemas à Base de PDMS com Reticulantes Dendríticos. 14^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 2000, São Pedro – SP. Código do Trabalho TC401-004.

Souza, C. M. L.; Felisberti, M. I. Comportamento de Transições de 1^a Ordem de Blendas de poli(álcool vinílico e poli(vinilpirrolidona) medidas por DSC modulado. 1ST. Pan-American and 2ND. Brazilian Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, Poços de Caldas – MG, Livro de resumos pág. 33.

Souza, C. M. L.; Felisberti, M. I. Estudo do Comportamento das Blendas de Poli(álcool vinílico) e Polivinilpirrolidona (PVA/PVP) através do DSC modulado, 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, Águas de Lindóia – MG, Livro de resumos CBpol, Trabalho n^o 220.

Souza, C. M. L.; Felisberti, M. I.; Cassu, S. N. Caracterização de Blendas de Poli(álcool vinílico) e poli(vinilpirrolidona) por DSC modulado. VI Simpósio Latino-americano de Polímeros, IV Simpósio Chileno de Química y Fisicoquímica de Polímero, 1998, Viña del Mar- Livro de resumos pág. 178.

Leite, C. M. S.; SOUZA, A. A.; SILVA, A. M. Estudo por RMN de ¹H dos ligantes MDPPO e EDPPO e de seus complexos com Tiocianatos de Neodímio, VII Encontro de Química do Nordeste, 1995, Teresina-PI.

Leite, C. M. S.; SILVA, A. M. Espectroscopia Raman, Fluorescência e Termoanálise de Compostos formados entre Tiocianatos de Lantanídeos(III) e alguns Fosfinóxidos. XXXII Congresso Brasileiro de Química - ABQ, 1992, Belém-PA.

Leite, C. M. S.; SILVA, A. M. Interação entre alguns Tiocianatos de Lantanídeos(III) e o Difencilciclohexilfosfinóxido. 15^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1992, Caxambú-MG.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
ÍNDICE DE TABELAS	xxvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)	3
1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	4
1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura Modulada	10
1.3.1. Princípio da técnica DSC modulado	12
1.3.2. Calibração	16
1.3.3. Fatores que alteram os resultados no DSC modulado.....	17
1.3.4. Algumas aplicações do DSC modulado no estudo de sistemas poliméricos	24
1.4. Relaxações em Polímeros	28
1.4.1. Mecanismos de relaxações associadas com as transições	28
1.5. Blendas Poliméricas	31
1.5.1. Poli(álcool vinílico), PVAL.....	32
1.5.2. Poli(vinilpirrolidona), PVP	34
1.5.3. Blendas de poli(álcool vinílico) e poli(vinilpirrolidona)	35
2. OBJETIVOS	39

3. PARTE EXPERIMENTAL	41
3.1. Material Utilizado	41
3.2. Método de Preparação das Blendas	41
3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura Modulada	42
3.3.1. Preparação dos porta-amostras e programa de aquecimento	43
3.3.2. Ajuste dos parâmetros de modulação	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Influência dos Parâmetros de Modulação da Temperatura	47
4.1.1. Influência da taxa de aquecimento	47
4.1.2. Influência da amplitude de modulação	61
4.1.3. Influência do período de modulação	76
4.2. Estudo do Comportamento das Blendas de Poli(álcool vinílico) e Poli(vinilpirrolidona).....	92
4.2.1. Avaliação da estabilidade de modulação	105
4.2.2. Correlação entre as dimensões das elipses, na região da transição vítrea, e as propriedades intrínsecas do PVAL e do PVP.....	127
4.3. Aquecimento e Resfriamento com Modulação da Temperatura	131
5. CONCLUSÃO	139
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Análise Térmica Diferencial. Equipamento Clássico (A); DTA por Fluxo de calor (B); Curva de DTA (C). (a=amostra, r=referência).	3
Figura 2. Diagrama esquemático do DTA quantitativo ou DSC por fluxo de calor.	6
Figura 3. Calibração da constante de célula, usando Índio como padrão.	8
Figura 4. Rampa de aquecimento do DSC modulado (MDSC): (–) Sinal de modulação da temperatura, Tmodulada, (–) derivada da Tmodulada e (–) taxa de aquecimento linear em função do tempo.	12
Figura 5. Sinal da derivada primeira da temperatura modulada em função do tempo.	19
Figura 6. As figuras de Lissajous A, B e C são originadas pela superposição de dois movimentos harmônicos simples, de mesma frequência e direções perpendiculares, com diferentes ângulos de defasagem, $\varphi = \pi, 3\pi/4, \pi/4$, respectivamente. Na figura D, os MHS apresentam diferentes frequências e defasagem de $\pi/2$.	21
Figura 7. Figuras de Lissajous obtidas em diferentes faixas de temperatura para uma blenda de PVAL/PVP. Faixas de temperatura: (A) de 0 °C a 237 °C e (B) de 50 °C a 75 °C.	22
Figura 8. Gráficos obtidos a partir das curvas do fluxo de calor reversível e da derivada primeira da temperatura modulada em função da temperatura. Avaliação do número de ciclos de modulação na região de transição vítrea para uma blenda de PVAL/PVP. Neste exemplo ocorrem 6 ciclos de modulação na faixa de temperatura da transição vítrea em (A) e apenas 3 ciclos na faixa de temperatura da transição vítrea em (B).	23
Figura 9. Figura de Lissajous obtidas a partir de dados de um experimento no DSC modulado, para blendas de PVAL/PVP, no qual a taxa de aquisição de dados foi variado. No experimento (A) a taxa de aquisição dos dados foi de 3 pontos/s e em (B) foi de 5 pontos/s.	24
Figura 10. Curvas de DSC modulado para amostras de PET.	25

- Figura 11.** Fluxo de calor reversível em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL: 60 PVAL 88/PVP 10 (A), 60 PVAL 88/PVP 360 (B), 60 PVAL 99/PVP 10 (C) e 60 PVAL 99/PVP 360 (D). Amplitude de modulação de 2 °C, período de modulação de 60 s e taxa de aquecimento variada. 48
- Figura 12.** Fluxo de calor total em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL: 60 PVAL 88/PVP 10 (A), 60 PVAL 88/PVP 360 (B), 60 PVAL 99/PVP 10 (C) e 60 PVAL 99/PVP 360 (D). Amplitude de modulação de 2 °C, período de modulação de 60 s e taxa de aquecimento variada. 49
- Figura 13.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 52
- Figura 14.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 3 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 53
- Figura 15.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 54
- Figura 16.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 3 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 55
- Figura 17.** Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min (A) e 3 °C/min (B). Amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 56
- Figura 18.** Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min (A) e 3 °C/min (B). Amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 57

Figura 19. Fluxo de calor reversível em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL 88. 60 PVAL 88/PVP 10 (A) e 60 PVAL 88/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude variada.	62
Figura 20. Fluxo de calor total em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL 88. 60 PVAL 88/PVP 10 (A) e 60 PVAL 88/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude variada.	62
Figura 21. Fluxo de calor reversível em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL 99. 60 PVAL 99/PVP 10 (A) e 60 PVAL 99/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude variada.	63
Figura 22. Fluxo de calor total em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL 99. 60 PVAL 99/PVP 10 (A) e 60 PVAL 99/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude variada.	63
Figura 23. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 0,5 °C e período de modulação de 60 s.	64
Figura 24. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,0 °C e período de modulação de 60 s.	65
Figura 25. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,5 °C e período de modulação de 60 s.	66
Figura 26. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.	67

- Figura 27.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 0,5 °C e período de modulação de 60 s. 68
- Figura 28.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,0 °C e período de modulação de 60 s. 69
- Figura 29.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,5 °C e período de modulação de 60 s. 70
- Figura 30.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s. 71
- Figura 31.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 72
- Figura 32.** Fluxo de calor reversível em função da temperatura para as blendas contendo 60% em massa de PVAL. 60 PVAL 88/PVP 10 (A), 60 PVAL 88/PVP 360 (B), 60 PVAL 99/PVP 10 (C) e 60 PVAL 99/PVP 360 (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C (A e B) e 1,7 °C (C e D) e período de modulação variado. 77
- Figura 33.** Fluxo de calor total em função da temperatura para as blendas contendo 60% em massa de PVAL. 60 PVAL 88/PVP 10 (A), 60 PVAL 88/PVP 360 (B), 60 PVAL 99/PVP 10 (C) e 60 PVAL 99/PVP 360 (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C (A e B) e 1,7 °C (C e D) e período de modulação variado. 78

- Figura 34.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 40 s. 80
- Figura 35.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 81
- Figura 36.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 80 s. 82
- Figura 37.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 100 s. 83
- Figura 38.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 40 s. 84
- Figura 39.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 85
- Figura 40.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 80 s. 86
- Figura 41.** Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 100 s. 87

- Figura 42.** Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de 40 s (A) e 100 s (B). 88
- Figura 43.** Fluxo de calor reversível e modulação da temperatura em função da temperatura, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de 40 s (A) e 100 s (B). 88
- Figura 44.** Curvas de DSC modulado para as blendas PVAL 88/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de 2 °C e período de modulação de 60 s. Fluxo de calor total (A), fluxo de calor irreversível (B), fluxo de calor reversível (C) e capacidade calorífica (D). 93
- Figura 45.** Curvas de DSC modulado para as blendas PVAL 88/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de 2 °C e período de modulação de 60 s. Fluxo de calor total (A), fluxo de calor irreversível (B), fluxo de calor reversível (C) e capacidade calorífica (D). 94
- Figura 46.** Curvas de DSC modulado para as blendas PVAL 99/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de 1,7 °C e período de modulação de 60 s. Fluxo de calor total (A), fluxo de calor irreversível (B), fluxo de calor reversível (C) e capacidade calorífica (D). 95
- Figura 47.** Curvas de DSC modulado para as blendas PVAL 99/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de 1,7 °C e período de modulação de 60 s. Fluxo de calor total (A), fluxo de calor irreversível (B), fluxo de calor reversível (C) e capacidade calorífica (D). 96
- Figura 48.** Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da composição das blendas, obtidas pelas curvas do fluxo de calor reversível (A) e pelo fluxo de calor irreversível (B). 102
- Figura 49.** Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da composição das blendas, obtidas pelas curvas do fluxo de calor no DSC convencional. 102
- Figura 50.** Figuras de Lissajous para o PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. 106

Figura 51. Figuras de Lissajous para o PVP 10, na faixa de temperatura de 107
50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C
(D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e
período de modulação de 60 s.

Figura 52. Figuras de Lissajous para o PVP 360, na faixa de temperatura de 108
50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C
(D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período
de modulação de 60 s.

Figura 53. Figuras de Lissajous para o PVP 360, na faixa de temperatura de 109
50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 140 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C
(D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e
período de modulação de 60 s.

Figura 54. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da 110
temperatura, para o PVP10 (A) e o PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de
5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude de modulação de 2,0 °C e
1,7 °C, respectivamente.

Figura 55. Figuras de Lissajous para o PVAL 88, na faixa de temperatura de 111
50 °C a 85 °C (A), 85 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C
(D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período
de modulação de 60 s.

Figura 56. Figuras de Lissajous para o PVAL 88, na faixa de temperatura de 50 °C a 85 112
°C (A), 85 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de
aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de
modulação de 60 s.

Figura 57. Figuras de Lissajous para o PVAL 99, na faixa de temperatura de 50 °C a 113
85 °C (A), 85 °C a 140 °C (B), 125 °C a 170 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa
de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de 60 s.

Figura 58. Figuras de Lissajous para o PVAL 99, na faixa de temperatura de 50 °C a 114
85 °C (A), 85 °C a 140 °C (B), 125 °C a 170 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa
de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de 60 s.

- Figura 59.** Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da 115
temperatura para o PVAL 88 (A) e o PVAL 99 (B). Taxa de aquecimento de
5 °C/min, amplitude de modulação de 2,0 °C e período de modulação de 60 s.
- Figura 60.** Figuras de Lissajous para a blenda 20 PVAL 88/PVP 10, na faixa de 116
temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de
200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação
de 2 °C e período de modulação de 60 s.
- Figura 61.** Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAL 88/PVP 10, na faixa de 117
temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de
200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação
de 2 °C e período de modulação de 60 s.
- Figura 62.** Figuras de Lissajous para a blenda 20 PVAL 88/PVP 360, na faixa de 118
temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 100 °C a 160 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de
200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação
de 2 °C e período de modulação de 60 s.
- Figura 63.** Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAL 88/PVP 360, na faixa de 119
temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de
200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação
de 2 °C e período de modulação de 60 s.
- Figura 64.** Figuras de Lissajous para a blenda 20 PVAL 99/PVP 10, na faixa de 121
temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 90 °C a 140 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de
200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação
de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.
- Figura 65.** Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAL 99/PVP 10, na faixa de 122
temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de
200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação
de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.
- Figura 66.** Figuras de Lissajous para a blenda 20 PVAL 99/PVP 360, na faixa de 123
temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 140 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de
200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação
de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 67. Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAL 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 68. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para as blendas 20 PVAL 88/PVP 10 (A) e 80 PVAL 88/PVP 10 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2,0 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 69. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para as blendas 20 PVAL 88/PVP 360 (A) e 80 PVAL 88/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2,0 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 70. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para as blendas 20 PVAL 99/PVP 10 (A) e 80 PVAL 99/PVP 10 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 71. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para as blendas 20 PVAL 99/PVP 360 (A) e 80 PVAL 99/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 72. Diâmetro maior (em cm) das elipses geradas na região da transição vítrea em função da composição das blendas de PVAL/PVP.

Figura 73. Fluxo de calor reversível e fluxo de calor irreversível em função da temperatura para os polímeros PVAL 88 (A) e PVAL 99 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de 60 s. Curvas contendo aquecimento e resfriamento.

Figura 74. Figuras de Lissajous para o PVAL 88, no resfriamento, na faixa de temperatura de 200 °C a 140 °C (A), 140 °C a 50 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 75. Figuras de Lissajous para o PVAL 99, no resfriamento, na faixa de 133 temperatura de 200 °C a 140 °C (A), 140 °C a 50 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 76. Fluxo de calor reversível e fluxo de calor irreversível em função da 134 temperatura para as blendas 70 PVAL 88/PVP 10 (A) e 70 PVAL 88/PVP 360 (B), à amplitude de modulação de 2,0 °C e para as blendas 70 PVAL 99/PVP 10 (C) e 70 PVAL 99/PVP 360 (D), à amplitude de modulação foi de 1,7 °C. Taxa de aquecimento de 5 °C/min e período de modulação de 60 s.

Figura 77. Figuras de Lissajous para a blenda 70 PVAL 88/PVP 360, no aquecimento, na 135 faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 78. Figuras de Lissajous para a blenda 70 PVAL 99/PVP 360, no aquecimento, na 136 faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 79. Figuras de Lissajous para a blenda 70 PVAL 88/PVP 360, no resfriamento, na 137 faixa de temperatura de 200 °C a 140 °C (A), 140 °C a 50 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

Figura 80. Figuras de Lissajous para a blenda 70 PVAL 99/PVP 360, no resfriamento, na 137 faixa de temperatura de 200 °C a 140 °C (A), 140 °C a 50 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais técnicas de análise térmica.	2
Tabela 2. Algumas aplicações do DTA e DSC para polímeros.	9
Tabela 3. Propriedades físicas e químicas de materiais e características quanto à reversibilidade.	14
Tabela 4. Condutividade térmica dos gases usados para purga no DSC.	18
Tabela 5. Polímeros usados e algumas de suas propriedades.	41
Tabela 6. Blendas obtidas e seus correspondentes códigos.	42
Tabela 7. Fração amorfa para a blenda contendo 60 % em massa de PVAL.	46
Tabela 8. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10. Amplitude de modulação de 2 °C, período de 60 s e taxa de aquecimento variável.	58
Tabela 9. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360. Amplitude de modulação de 2 °C, período de 60 s e taxa de aquecimento variável.	58
Tabela 10. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10. Amplitude de modulação de 1,7 °C, período de 60 s e taxa de aquecimento variável.	59

Tabela 11. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360. Amplitude de modulação de 1,7 °C, o período de 60 s e taxa de aquecimento variável.	59
Tabela 12. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de 60 s e amplitude de modulação variável.	73
Tabela 13. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88 /PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de 60 s e amplitude de modulação variável.	74
Tabela 14. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99 /PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de 60 s e amplitude de modulação variável.	74
Tabela 15. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de 60 s e amplitude de modulação variável.	75
Tabela 16. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para as blendas 60 PVAL 88/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período variável.	90

Tabela 17. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período variável.	90
Tabela 18. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período variável.	91
Tabela 19. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período variável.	91
Tabela 20. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 88/PVP 10 obtidas das curvas de fluxo de calor reversível.	97
Tabela 21. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 88/PVP 10 obtidas das curvas de fluxo de calor irreversível.	97
Tabela 22. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 88/PVP 360 obtidas das curvas de fluxo de calor reversível.	98
Tabela 23. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 88/PVP 360 obtidas das curvas de fluxo de calor irreversível.	98

Tabela 24. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 99/PVP 10 obtidas das curvas de fluxo de calor reversível.	99
Tabela 25. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 99/PVP 10 obtidas das curvas de fluxo de calor irreversível.	99
Tabela 26. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 99/PVP 360 obtidas das curvas de fluxo de calor reversível.	100
Tabela 27. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 99/PVP 360 obtidas das curvas de fluxo de calor irreversível.	100
Tabela 28. Diâmetro maior (em cm) das elipses geradas na região da transição vítrea em função da composição das blendas de PVAL/PVP.	128
Tabela 29. Comparação entre os valores de capacidade calorífica obtidos à temperatura $T = T_g + 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, para as blendas PVAL/PVP, contendo 20 %, 40 %, 60 % e 80 % de PVAL.	130

1. Introdução

O estudo do efeito do calor em materiais tem uma longa história. Seu início está relacionado às primeiras tentativas do homem em produzir artefatos de cerâmica, extrair metais (~ 8000 AC) e fabricar vidro (~ 3400 AC). Passa pelas discussões filosóficas dos alquimistas sobre os elementos fogo, ar, terra e água e pelos primeiros trabalhos sobre a análise de minerais (~ 1500 DC), seguido pelo desenvolvimento da termometria e da calorimetria [1 - 4]. Somente no final do século XIX, experimentos sobre o efeito do calor nos materiais tornaram-se mais controlados e quantitativos. Muitos dos trabalhos desenvolvidos neste período dependeram do desenvolvimento da balança analítica [5, 6].

A definição geralmente aceita para análise térmica foi estabelecida pela Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), sendo também adotada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC). "Análise térmica compreende um grupo de técnicas nas quais uma propriedade da amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura enquanto a temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é controlada" [7, 8]. Mais corretamente é a temperatura do forno ou a temperatura na vizinhança da amostra que é controlada.

Em todos os equipamentos de análise térmica, há um fluxo de calor da fonte para amostra ou vice-versa. O fluxo de calor pode ser medido e a interpretação deste sinal fornece informações sobre o sistema. As inúmeras técnicas de análise térmica têm como base a variedade de propriedades físicas e transformações que ocorrem em função da temperatura e que podem ser detectadas na forma de sinais elétricos [9].

Normalmente, as medidas são contínuas usando para isto uma taxa de aquecimento linear. O resultado destas medidas é uma curva cujas características (picos, descontinuidades, mudanças de inclinação, etc.) estão relacionadas com os eventos térmicos na amostra.

Nestas curvas podem ser registrados valores de propriedades das amostras, as diferenças nas propriedades da amostra em relação a um material de referência, ou a variação de uma propriedade da amostra em função da temperatura (medidas derivativas) [9].

As principais propriedades de uma amostra e as respectivas técnicas de análise térmica associadas estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Principais técnicas de análise térmica [9, 10]

Propriedade	Técnica	Abreviação
Massa	Termogravimetria	TGA, TG
	Termogravimetria derivativa	DTG
Voláteis	Deteccção de evolução de gases	EGD, EGA
Decaimento radioativo	Análise térmica de emissão	ETA
Temperatura	Análise térmica diferencial	DTA
Calor ou fluxo de calor	Calorimetria diferencial de	DSC
	varredura ou exploratória	
Dimensões	Termodilatometria	TD
Propriedades mecânicas	Análise termomecânica	TMA
	Análise dinâmico-mecânica	DMA, DMTA
Propriedades acústicas	Termossonimetria (emissão)	TS
	Termoeletrometria	
Propriedades magnéticas	Termomagnetometria	TM
Propriedades elétricas	Termoeletrometria	DETA, DEA
Propriedades ópticas	Termoptometria (espectroscopia)	TPA
	Termoluminescência (emissão)	TL
	Termomicroscopia (estrutura)	
Propriedades termo-estimuladas	Corrente termicamente estimulada	TSC

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) tem seus princípios básicos e instrumentação fundamentados na análise térmica diferencial (DTA), as quais serão descritas a seguir.

1.1. Análise Térmica Diferencial (DTA)

DTA é uma das mais simples e mais usada técnica de análise térmica. A diferença de temperatura, ΔT , entre a amostra e um material de referência é registrada enquanto ambos estão sujeitos ao mesmo controle de temperatura [9, 10].

No equipamento clássico de DTA, representado esquematicamente na Figura 1A, um simples bloco de aquecimento contém duas cavidades simétricas: uma para a amostra e a outra para a referência. A geometria e o material com que o forno ou o bloco de aquecimento é construído deve permitir um aquecimento uniforme [9, 11].

No DTA calorimétrico ou de Boersma a amostra e a referência estão no mesmo compartimento (Figura 1B), usualmente sob uma superfície plana e condutora. A junção dos termopares é ligada às respectivas bases, sem contato direto com a amostra ou a referência [9].

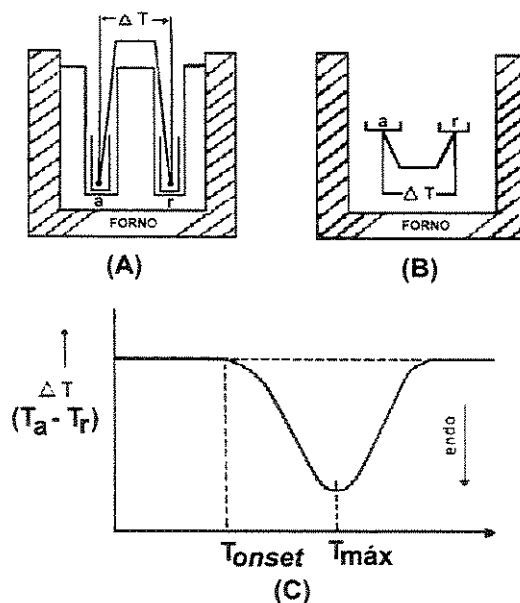


Figura 1. Análise Térmica Diferencial. Equipamento Clássico (A); DTA por Fluxo de calor (B); Curva de DTA (C). (a = amostra, r = referência) [9].

Como a amostra é aquecida ou resfriada de forma controlada, a temperatura desvia-se da taxa normal quando ocorre um evento térmico associado a uma reação ou a uma transição de fase. Se o evento é endotérmico, a temperatura de aquecimento da

amostra diminuirá em relação à referência, enquanto estiver ocorrendo o processo. Similarmente, quando o evento é exotérmico, a temperatura de aquecimento da amostra aumentará em relação à referência. Convencionou-se para o DTA que os picos situados abaixo da linha de base estão relacionados a fenômenos endotérmicos e os picos acima da linha de base a eventos exotérmicos, (Figura 1C).

O material de referência deve ter as seguintes características:

- (i) não apresentar eventos térmicos na faixa de temperatura de operação.
- (ii) não reagir com o material, do qual o compartimento ou o termopar é feito.
- (iii) apresentar condutividade térmica e capacidade calorífica similares às da amostra.

A alumina (Al_2O_3) e o carborundun (SiC) têm sido muito usados para amostras inorgânicas. Enquanto para compostos orgânicos, especialmente polímeros, a referência de maior uso é o ftalato de dioctila e o óleo de silicona [12].

1.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na tentativa de correlacionar o sinal obtido no DTA, ΔT , várias teorias foram propostas para associar o sinal obtido no DTA às variações ocorridas, como as transições e às reações ocorridas durante o aquecimento com a capacidade calorífica e a entalpia, mas nenhuma foi inteiramente satisfatória.

Em 1964 Watson *et al.* [13] anunciou a calorimetria diferencial de varredura (DSC) para medidas quantitativas.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica na qual a diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência é monitorada em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura média da amostra, em atmosfera específica, é controlada.

Medidas no DSC relacionam fluxo de calor com transições em materiais dando informações qualitativas e quantitativas sobre variações químicas e físicas associadas a processos exotérmicos e endotérmicos e sobre a capacidade calorífica [9, 14].

Dois tipos de equipamentos de DSC são reconhecidos [9 - 11]:

- DSC por compensação de potência
- DSC por fluxo de calor

No DSC por compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas separadamente e a diferença na potência elétrica, necessária para manter as temperaturas da amostra e da referência aproximadamente iguais, é medida. A diferença de potência é proporcional ao calor envolvido em processos endotérmicos e exotérmicos e à medida de capacidade calorífica [9].

O DSC por compensação de potência dispõe de sensores de temperatura, resistências termométricas de platina, ligadas a uma ponte de Wheatstone. Variações na capacidade calorífica da amostra e liberação ou absorção de calor devido a processos que ocorram na amostra fazem com que ΔT seja diferente de zero. Para compensar a diferença de temperatura, o aquecedor elétrico é ligado, na amostra ou referência, restabelecendo o equilíbrio térmico [9, 12]

O DSC por fluxo de calor utiliza um único forno, onde a amostra e a referência são aquecidas e a diferença de temperatura, devido aos processos ocorridos na amostra, é medida por termopares. A diferença de temperatura é proporcional à variação no fluxo de calor. A estrutura do DSC por fluxo de calor ou DTA quantitativo é mostrada na Figura 2. A constituição do forno é diferente do DTA clássico (Figura 1A). Os termopares são ligados à base, onde se localizam a amostra e a referência, composta de um disco termoeletrico, de Constantan (liga de cobre e níquel), cuja função é conduzir calor. Uma segunda série de termopares mede a temperatura do forno e da placa condutora de calor. Durante um processo térmico, calor é absorvido ou liberado pela amostra, alterando o fluxo de calor através do disco termoeletrico. A variação de calor entre amostra e referência causa um aumento na diferença de temperatura a ser medida entre o forno e o disco termoeletrico [9, 12].

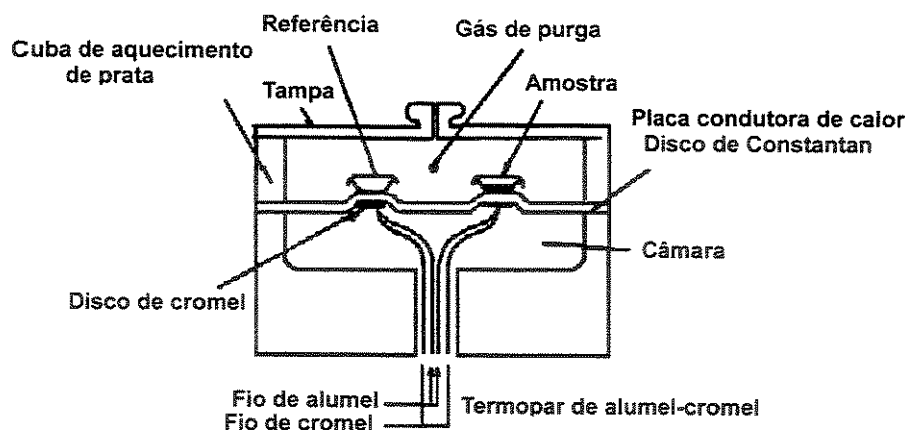


Figura 2. Diagrama esquemático do DTA quantitativo ou DSC por fluxo de calor [9, 12].

Os termopares estão ligados à base onde se localizam a amostra e a referência e medem a diferença de temperatura que é convertida em fluxo de calor usando o equivalente térmico da lei de Ohm [9, 12]:

$$\frac{dQ}{dt} \approx \frac{\Delta T}{R_D} \quad (1)$$

onde: dQ/dt = Fluxo de calor

ΔT = Diferença de temperatura entre amostra e referência

R_D = Resistência térmica do disco termoeletrônico

Como na calorimetria diferencial de varredura as medidas são relativas, a calibração do instrumento é essencial para a obtenção de dados quantitativos. A calibração é necessária para a medida da temperatura, T (K ou $^{\circ}\text{C}$), para a amplitude do sinal, expressa como a diferença de temperatura, ΔT (K) ou como o fluxo de calor, dQ/dt (J/s ou W). Para a obtenção de resultados precisos, a célula deve ser calibrada periodicamente ou quando houver variação de alguns dos fatores:

- variação da taxa de aquecimento
- troca do gás de purga
- utilização de diferentes acessórios de resfriamento
- variação da pressão (em experimentos de pressão controlada)

Para o DSC por fluxo de calor são necessários três tipos de calibrações, as quais serão descritas a seguir:

A. Correção da linha base ou correção de *offset*:

Esta calibração envolve aquecer a célula vazia, na faixa de temperatura que se pretende trabalhar. Teoricamente, o sinal de fluxo de calor teria que ser zero quando nenhuma amostra ou porta amostra estivesse na célula. Para esta condição, existiria uma inclinação mínima na curva de fluxo de calor em função da temperatura. O programa de calibração do equipamento deverá então calcular a inclinação e o valor de *offset* necessário para deixar a linha base com inclinação nula e zerar o sinal do fluxo de calor [9 - 11].

B. Calibração da constante de célula:

Esta calibração é baseada em um experimento no qual um padrão é aquecido até a fusão. O calor de fusão obtido para o padrão é comparado ao valor apresentado na literatura. A constante de célula é a razão entre o valor do calor de fusão obtido durante o experimento de calibração e o valor da literatura. A fusão se manifesta como um pico, conforme representação na Figura 3. Uma substância pura funde a temperatura constante, no entanto, no DSC observa-se uma faixa de temperatura de fusão, que é consequência do gradiente de temperatura estabelecido entre a amostra e o termopar. O inverso da resistência térmica entre estes dois pontos é calculada na curva de fluxo de calor em função da temperatura, como a inclinação da reta tangente do pico de fusão [9, 12].

O valor da inclinação é usado em cálculos cinéticos e de pureza. Para a calibração da entalpia de fusão são utilizados padrões como por exemplo o ácido benzóico, a uréia, o índio ou o antraceno [9].

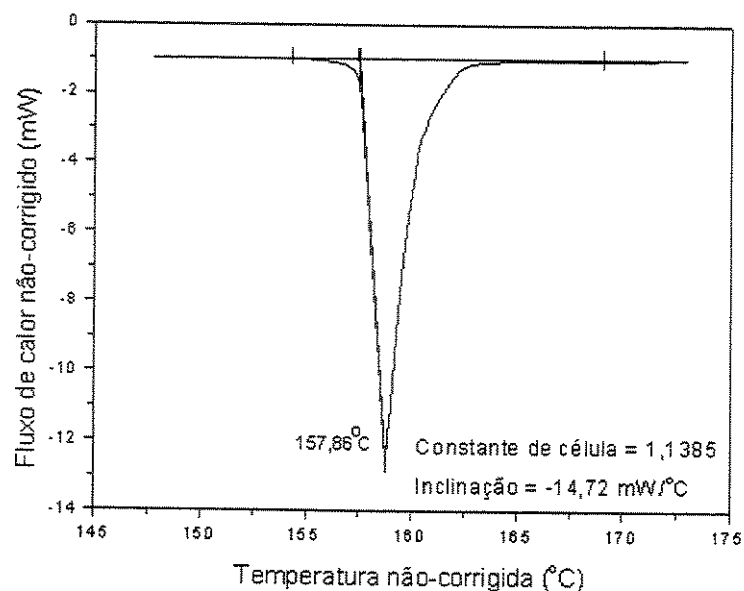


Figura 3. Curva de DSC para o índio, usada para a calibração da constante de célula.

C. Calibração da Temperatura:

Esta calibração é baseada em um experimento no qual um padrão é aquecido até a fusão. O ponto de fusão deste padrão é comparado ao ponto de fusão conhecido na literatura e a diferença é calculada para a calibração da temperatura. A calibração efetuada para a constante de cela pode ser usada também para esta calibração. O uso de múltiplos pontos de temperatura é mais preciso do que um único ponto de calibração [9, 10].

O uso da calorimetria diferencial de varredura apresenta muitas vantagens em relação à calorimetria padrão, as quais têm contribuído para a sua grande utilização. Entre as vantagens estão: o menor tempo de análise, a fácil preparação da amostra, a aplicabilidade para sólidos e líquidos e a ampla faixa de temperatura em que os experimentos podem ser realizados. Algumas das muitas aplicações da análise térmica diferencial (DTA) e da calorimetria diferencial de varredura (DSC) para polímeros estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Algumas aplicações do DTA e DSC para polímeros [10].

Determinação	Avaliação ou Estudo
Pureza	Análises de blendas e copolímeros
Taxas de cristalização	Estabilidade térmica e oxidativa
Grau de cristalinidade	Armazenamento de energia
Temperaturas de fusão	Relaxação de tensão
Entalpias de transições	Diagramas de fase
Temperatura de transição vítrea	Cinética de cristalização
Capacidade calorífica	Propriedades físico-químicas
Identificação - impressão digital	Controle de qualidade
Transições mesofásicas	Catálises
Condutividade térmica	Fenômenos de nucleação

Apesar de apresentar muitas vantagens e aplicações, o uso da calorimetria diferencial de varredura apresenta algumas limitações, as quais podem ser compreendidas nas seguintes situações:

1. Múltiplos processos: A calorimetria diferencial de varredura apresenta algumas dificuldades quanto à avaliação de processos simultâneos. Como exemplo, tem-se o fenômeno de relaxação entálpica associada à transição vítrea de um material. Como o processo de relaxação entálpica é endotérmico e pode variar de magnitude dependendo da história térmica do material, a transição vítrea pode apresentar o aspecto de um pico de fusão. Um outro exemplo é o processo de cristalização e fusão simultânea, os quais dificultam a determinação da cristalinidade do material.

2. Sensibilidade adequada: A habilidade para detectar transições de baixa magnitude depende de dois aspectos: ruído e variações na forma da linha base do sinal de fluxo de calor. Os ruídos podem ser eliminados de forma efetiva usando uma média do sinal do fluxo de calor, no entanto, a limitação deste processo está na reprodutibilidade da detecção de transições fracas, as quais podem variar com a linearidade da linha base. Este aspecto está associado também com a própria

construção da célula do DSC, que pode ocasionar desvios na linha base [14]. Na prática, um aumento da taxa de aquecimento proporcionaria maior sensibilidade.

3. Resolução: Para obtenção de alta resolução, ou seja, maior capacidade para separar transições muito próximas, associam-se amostras com pequenas massas, à taxas de aquecimento baixas. Entretanto, a magnitude do sinal do fluxo de calor diminui com a redução da massa da amostra e da taxa de aquecimento. Isto significa que qualquer aumento na resolução, implica na redução da sensibilidade e vice versa [14].

4. Limitações para realizar experimentos complexos: Algumas medidas no DSC, como a determinação da capacidade calorífica e da condutividade térmica, exigem múltiplos experimentos ou modificações na célula do DSC. Estes procedimentos aumentam a probabilidade de erro, assim como aumentam o tempo do experimento.

1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura Modulada

Nos últimos anos foi introduzido no DSC a possibilidade de modulação da temperatura com o objetivo de diminuir as limitações da técnica e fornecer subsídios para a interpretação de eventos térmicos. Surgiu, então, a calorimetria diferencial de varredura modulada, cujos trabalhos científicos publicados têm apresentado variações na forma de abreviar o nome da técnica: MDSC, MT-DSC, TM-DSC ou DSC modulado, etc. [10]. Neste trabalho será descrito o DSC modulado que opera sob o princípio do fluxo de calor.

A calorimetria diferencial de varredura no modo modulado é uma extensão do DSC que fornece informações sobre as características reversíveis e irreversíveis de eventos térmicos [10]. Um evento térmico ou qualquer outro processo é dito reversível, do ponto de vista termodinâmico, quando é possível o retorno à condição anterior.

A idéia de modulação à uma razão de aquecimento constante no DSC foi conceituada por Reading *et al.* [15 - 17] e patenteada pela TA Instruments como Modulated Differential Scanning Calorimetry-MDSC [18].

Seguindo a mesma idéia outros equipamentos têm sido comercializados com algumas variações, envolvendo diferenças nos métodos de modulação e análise de resultados. Estes equipamentos incluem o DSC dinâmico (dynamic DSC ou DDSC) da Perkin-Elmer, o DSC alternado (alternating DSC ou ADSC) da Mettler Toledo e o DSC oscilante (oscillating DSC ou ODSC) da Seiko Instruments. Todos estes equipamentos aplicam transformadas de Fourier para a análise dos dados de variação periódica da taxa de aquecimento e do fluxo de calor [19].

A modulação na temperatura nada mais é do que a combinação de uma rampa de aquecimento linear com uma perturbação do tipo senoidal. Como resultado desta combinação, tem-se uma taxa de aquecimento modulada, onde é possível distinguir porções nos ciclos relativos ao resfriamento e ao aquecimento, embora a resultante seja sempre o aquecimento, Figura 4 [20, 21].

A resposta normal do DSC é uma combinação de dois fatores: 1. Fator termodinâmico, o qual está associado a processos reversíveis, chamado de componente da capacidade calorífica. 2. Fator cinético, associado a processos irreversíveis (componente cinética). A fração das duas contribuições varia dependendo da transição que está sendo avaliada e da história térmica da amostra. Após o tratamento matemático, aplicação da transformada de Fourier aos sinais modulados, os eventos cinéticos e termodinâmicos são separados. O fluxo de calor total é decomposto em fluxo de calor reversível, associado à componente termodinâmica, e em fluxo de calor irreversível, associado à componente cinética [16].

A separação destes sinais auxilia na interpretação dos processos endotérmicos e exotérmicos quando algum material é submetido à variação de temperatura ou em processos que ocorrem em temperaturas fixas.

Três variáveis experimentais determinam a modulação na temperatura: a taxa linear de aquecimento, também usada no DSC convencional; a amplitude de modulação e o período (ou frequência) de modulação.

Normalmente, a taxa de aquecimento pode ser variada na faixa de 0,1 a 10 °C/min, usando períodos entre 10 a 100 s (0,1 a 0,01 Hertz) e amplitude entre 0 a ± 10 °C, embora seja recomendado que a amplitude não exceda a ± 3 °C [10, 15].

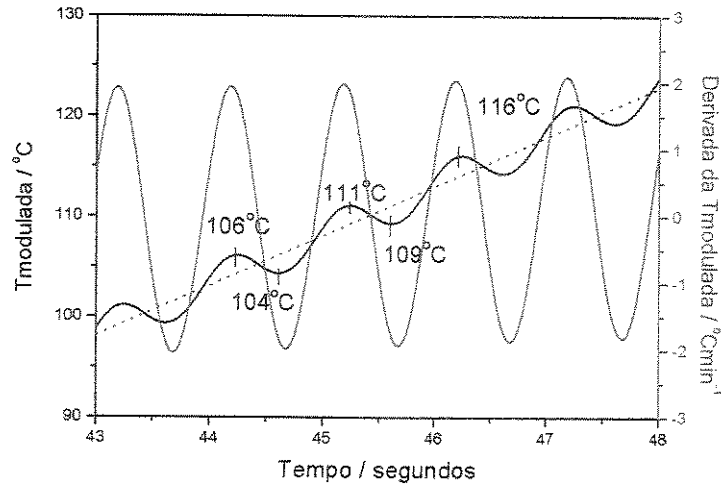


Figura 4. Rampa de aquecimento do DSC modulado (MDSC): (—) Sinal de modulação da temperatura, $T_{modulada}$, (—) derivada da $T_{modulada}$ e (---) taxa de aquecimento linear em função do tempo.

1.3.1. Princípio da técnica DSC modulado

A descrição matemática para a modulação da temperatura no MDSC da TA Instruments [22 - 25], parte do princípio de que a modulação da temperatura é aplicada no bloco de temperatura, $T_b(t)$, segundo uma função senoidal, a qual é governada, como no DSC convencional, pela temperatura média da amostra (Figura 2). No experimento de modulação da temperatura, a temperatura no bloco de aquecimento (T_b), na amostra (T_a) e na referência (T_r), no tempo t , pode ser expressa como:

$$T_b(t) = T_o + \frac{dT}{dt}t + A_{T_b} \sin(\omega t) \quad (2)$$

$$T_a(t) = T_o + \frac{dT}{dt} \left(t - \frac{C_{pa}}{K} \right) + A_{T_a} \sin(\omega t - \varepsilon) \quad (3)$$

$$T_r(t) = T_o + \frac{dT}{dt} \left(t - \frac{C_{pa}}{K} \right) + A_{T_r} \sin(\omega t - \varphi) \quad (4)$$

Onde:

T_o = temperatura inicial

$\frac{dT}{dt}$ = taxa de aquecimento linear

A_T = amplitude de oscilação

$\omega = 2\pi/p$ corresponde à frequência de oscilação, com p sendo o período dado em s (ou minutos).

ε e ϕ = referem-se ao ângulo de fase da temperatura da amostra e referência, respectivamente, à pressão constante.

C_{p_a} e C_{p_r} = capacidade calorífica da amostra e da referência, respectivamente.

K = constante da lei de Newton ($J s^{-1} K^{-1}$).

A_{Tr} = amplitude da modulação da temperatura na referência

O fluxo de calor total em um experimento em que a temperatura é modulada pode ser descrito pela Equação 5 [16, 26]:

$$\frac{dQ}{dt} = C_{p_a} \left(\frac{dT}{dt} + B_T \omega \cos(\omega t) \right) + f''(t, T) + A_K (\sin(\omega t)) \quad (5)$$

$\frac{dQ}{dt}$ = fluxo de calor

$\frac{dT}{dt}$ = taxa de aquecimento

C_{p_a} = capacidade calorífica da amostra

t = tempo

T = temperatura

$C_p \left(\frac{dT}{dt} + B_T \omega \cos(\omega t) \right)$ = componente cinética do fluxo de calor

$f''(t, T)$ = componente termodinâmica do fluxo de calor

A_K = amplitude da resposta cinética da modulação da temperatura

A equação 5 mostra que o fluxo de calor compreende duas contribuições, o fluxo de calor irreversível, o qual é dependente do tempo e da temperatura [$f(t, T)$] e o fluxo

de calor reversível que é dependente da taxa de aquecimento $[C_p(dT/dt)]$. As transições reversíveis dependentes da taxa de aquecimento tendem a ser mais intensas quando avaliadas à taxas de aquecimento maiores. As transições dependentes da temperatura absoluta, uma vez iniciado o ciclo não podem ser revertidas pela oscilação aquecimento e resfriamento, e por isso são consideradas irreversíveis [22 - 24].

A Tabela 3 resume algumas propriedades físicas e químicas de transições de materiais que podem ser determinadas por DSC modulado, bem como a sua natureza, reversível ou irreversível.

Tabela 3. Propriedades físicas e químicas de materiais e características quanto à reversibilidade no DSC modulado [10].

Propriedade	Característica
Capacidade calorífica	Reversível
Transição vítrea	Depende da frequência
Fusão	Depende da frequência e da amplitude
Cristalização a frio	Irreversível
Relaxação Entálpica	Irreversível
Cura	Irreversível
Evaporação	Irreversível
Decomposição	Irreversível

As transições de fases puras estão entre as transições que apresentam características reversíveis, ou seja, processos quase-estáticos onde se pode retornar ao estado inicial pelo mesmo caminho, mantendo-se as variáveis do processo constantes. Durante uma mudança de fase, como a fusão, realizada quase estaticamente e a pressão constante, a temperatura do sistema permanece constante (processo isotérmico) e o sistema troca calor com o ambiente, enquanto as quantidades relativas de cada fase variam. O processo de fusão em sistemas monoméricos é considerado um processo reversível, já que ocorre em uma temperatura fixa. Porém,

em sistemas macromoleculares, devido à diversidade de tamanhos de cadeias, o processo de cristalização leva a formação de cristalitos e esferulitos com espessuras diferentes, que fundem em temperaturas diferentes, caracterizando parte do processo como irreversível.

Com o estímulo da modulação na temperatura obtém-se como resposta uma função do tipo senoidal, isto é, um fluxo de calor modulado, cuja amplitude é utilizada no cálculo para obtenção de uma curva de capacidade calorífica. A curva de capacidade calorífica é calculada continuamente dividindo-se a amplitude média do fluxo de calor modulado, $\langle A_{HF}(t_a) \rangle$, pela amplitude média da taxa de aquecimento modulada $\langle A_T(t_a) \rangle$ multiplicado pela constante de calibração da capacidade calorífica, K_{Cp} , [23]. Os símbolos $\langle \rangle$ representam o valor médio:

$$C_p(t_a) = \left[\frac{K_{C_p} \times \langle A_{HF}(t_a) \rangle}{\langle A_T(t_a) \rangle} \cdot \omega \right] / \text{mJK}^{-1} \quad (6)$$

Determinada a capacidade calorífica, o fluxo de calor reversível é calculado multiplicando a taxa de aquecimento linear média, $\langle dT/dt(t_a) \rangle$, por $-C_p$ (Equações 4 e 5). O sinal negativo simplesmente inverte o sinal do fluxo de calor, de forma que os picos endotérmicos aparecem abaixo da linha de base, de acordo com a convenção adotada no equipamento. Desta forma, a capacidade calorífica e o fluxo de calor reversível são obtidos livres de qualquer efeito entálpico [14, 27].

$$HF_{\text{reversível}} = -C_p(t_a) \cdot \left\langle \frac{dT}{dt}(t_a) \right\rangle / \text{mW} \quad (7)$$

O fluxo de calor total é calculado como sendo a média do fluxo de calor modulado, refletindo, portanto, todos os efeitos, similarmente ao DSC convencional.

O fluxo de calor irreversível é calculado como a diferença aritmética entre o fluxo de calor total e o fluxo de calor reversível (Equação 8).

$$HF_{\text{Irreversível}} = \langle HF(t_a) \rangle + C_p(t_a) \left\langle \frac{dT}{dt}(t_a) \right\rangle / \text{mW} \quad (8)$$

Na caracterização das relaxações em polímeros, geralmente, as curvas mais usadas são: curva do fluxo de calor total, do fluxo de calor reversível, do fluxo de calor irreversível e da capacidade calorífica.

A avaliação da estabilidade de modulação da temperatura é feita através do sinal da temperatura modulada e do fluxo de calor modulado. A qualidade deste sinal depende dos parâmetros de modulação utilizados. Estes sinais podem apresentar diferenças de fase e distorções acentuadas, em relação à modulação, causados por fatores como: inadequação dos parâmetros utilizados (taxa de aquecimento, amplitude e período de modulação), problemas de calibração do equipamento ou ainda pelo uso de um sistema de resfriamento inadequado [22].

1.3.2. Calibração

Os procedimentos de calibração do DSC modulado são basicamente os mesmos utilizados para o DSC convencional [13, 28 - 30], exceto que uma constante extra é necessária para calibração do sinal de capacidade calorífica. Esta calibração deve ser realizada usando os mesmos parâmetros experimentais que serão usados nas análises subsequentes [23, 31].

Geralmente, os diferentes tipos de equipamentos de DSC com modulação permitem um único valor de constante de capacidade calorífica, K_{Cp} , para uma ampla faixa de temperatura. Esta constante é calculada dividindo a capacidade calorífica de um material padrão, tal como o óxido de alumínio, pela capacidade calorífica obtida experimentalmente. A temperatura escolhida para a determinação de K_{Cp} deve estar no centro da faixa de temperatura usada no experimento, de forma a ser representativa de toda a curva ou em temperatura próxima de uma transição particular da amostra. Este método tem a vantagem de ser mais rápido e simplificar o cálculo, mas apresenta a desvantagem de não considerar a dependência de K_{Cp} com a temperatura. Em

particular tem sido encontrado que valores de K_{Cp} diminuem rapidamente em temperaturas abaixo de 300 K [23]. Portanto, para a obtenção de dados precisos de capacidade calorífica a calibração dependente da temperatura poderá ser utilizada [32].

Em experimentos realizados utilizando o método quase-isotérmico, deve-se considerar o valor de C_p , após aproximadamente 20 min de modulação, tempo necessário para a estabilização da modulação da temperatura [32].

1.3.3. Fatores que alteram os resultados no DSC modulado

A importância em se determinar a influência dos parâmetros experimentais nos resultados obtidos, principalmente na capacidade calorífica está relacionado principalmente com o uso destes valores nos cálculos do fluxo de calor reversível, que por sua vez é utilizado para o cálculo do fluxo de calor irreversível. Medidas de capacidade calorífica realizadas sem qualquer critério podem levar a artefatos neste sinal os quais levam a erros nos demais sinais [14].

A exatidão dos resultados obtidos, conforme observado por Hill *et al.* [32] e Schawe [33], depende das condições experimentais, como a adequação dos parâmetros experimentais (taxa de aquecimento, amplitude e frequência de modulação), o gás de purga utilizado, a massa da amostra, a forma na qual a amostra se encontra (filme, pó ou líquido), a massa do porta amostra e referência, e o encapsulamento.

Gás de purga:

Um gás é passado através da célula de DSC para fornecer a atmosfera desejada, retirar a umidade do meio, prevenir a contaminação dos componentes do forno, prolongando a vida útil deste, e promover um aquecimento uniforme. A condutividade térmica do gás de purga é um fator importante, uma vez que um mau condutor de calor leva a um aquecimento não uniforme do forno e, conseqüentemente, da amostra. Os dois gases mais utilizados são o hélio e o nitrogênio. O nitrogênio é o

gás economicamente mais viável, quando comparado ao hélio. Sua faixa de operação vai de $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $725\text{ }^{\circ}\text{C}$ [34].

O hélio tem maior condutividade térmica (Tabela 4), portanto a condução de calor entre a fonte e a amostra é mais eficaz, favorecendo a modulação da temperatura para uma faixa mais ampla de amplitude. A utilização do hélio resulta na redução da curvatura na linha base, o que possibilita a detecção de transições de baixa magnitude [14]. A faixa de operação de temperatura do forno quando se utiliza o hélio é mais restrita ($-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$) [34].

Tabela 4. Condutividade térmica dos gases usados para purga no DSC [34].

Gás	Condutividade Térmica mW / Kcm		
	270 K	300 K	370K
Hélio	1,4110	1,5200	1,7660
Nitrogênio	0,2374	0,2598	0,3065

Acessório de resfriamento

Para criar uma rápida oscilação da temperatura é necessário o uso de um acessório de resfriamento. Alguns acessórios utilizam nitrogênio líquido para o resfriamento, cuja faixa de resfriamento pode chegar a $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Um outro tipo de acessório, similar a geladeira, opera com um líquido refrigerante tendo menor eficiência tanto para o resfriamento como para a estabilização da modulação da temperatura. Segundo Hill *et al.* [32] diferenças nos valores de capacidade calorífica podem ser obtidos quando os dois acessórios são avaliados, sugerindo-se também que a condutividade térmica da amostra altera estes resultados, uma vez que a amplitude da temperatura máxima alcançada depende tanto do sistema de resfriamento como das características da amostra.

Preparação da amostra:

Quando se utiliza o DSC convencional, é recomendável para a determinação da capacidade calorífica o uso de uma maior quantidade de amostra, a qual causará uma maior variação de temperatura e aumento da magnitude do sinal de fluxo de calor. Tal procedimento não pode ser aplicado ao DSC modulado, pois massas grandes podem levar a baixos valores de capacidade calorífica [22], principalmente no caso de amostras que apresentam baixa condutividade térmica. Neste caso, estabelece-se um gradiente térmico através da amostra causando perturbação na modulação da temperatura. Um outro aspecto a ser observado é a forma na qual a amostra se encontra (sólida, líquida ou em pó), que pode afetar a transferência de calor.

Avaliação da estabilidade de modulação:

Para avaliar a estabilidade de modulação, dois métodos têm sido apresentados na literatura. Um dos métodos baseia-se na observação dos ciclos de modulação em função do tempo ou temperatura.

A Figura 5 apresenta um exemplo no qual alguns ciclos de modulação aparecem. Distorções próximas aos máximos ou mínimos dos ciclos indicam a não adequação dos parâmetros experimentais. Porém, pequenas perturbações na modulação da temperatura não são facilmente identificadas por este método.

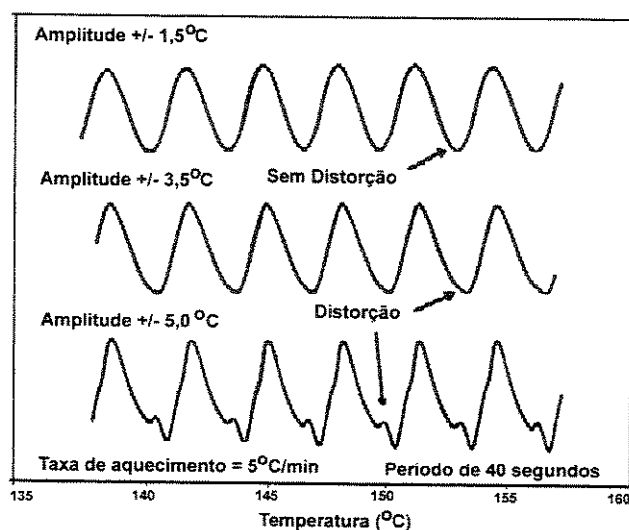


Figura 5. Sinal da derivada primeira da temperatura modulada em função do tempo [36].

O segundo método utilizado para avaliar a adequação dos parâmetros experimentais baseia-se na obtenção de figuras de Lissajous [37].

As figuras de Lissajous são gráficos, notadamente utilizados em eletrônica e em mecânica, para detectar diferenças de fase entre duas propriedades que tenham dependência temporal, como dois movimentos harmônicos simples (MHS). Considere as seguintes equações paramétricas:

$$x(t) = A \cos \omega t \quad (9)$$

$$y(t) = B \cos(\omega t + \varphi) \quad (10)$$

Onde ω é a frequência angular e φ é o ângulo de fase ou a defasagem entre as componentes x e y . Como $-A \leq x \leq A$ e $-B \leq y \leq B$, a trajetória, do movimento resultante, pode ser descrita por uma equação de 2º grau que por esta inscrita em um retângulo, representa geralmente uma elipse [35].

Representando graficamente essas equações paramétricas, em um plano xy , obtém-se diferentes figuras (Figura 6), dependendo do ângulo de fase e da frequência angular. Para exemplificar podemos considerar: quando a defasagem é nula ou igual a π ($\varphi = 0$ ou π), a elipse degenera num seguimento de reta (Figura 6A). Quando $\varphi = \pi/2$ e $3\pi/2$ os eixos principais da elipse coincidem com os eixos coordenados; para outros valores de defasagem, $\varphi = \pi/4, 3\pi/4$, a elipse é inclinada em relação aos eixos coordenados (Figura 6B e 6C). Quando há diferença de frequências e estas são comensuráveis, a trajetória é periódica e apresenta a forma mostrada na figura 6D [35].

Nos experimentos com o DSC modulado, as figuras de Lissajous são obtidas a partir das curvas do fluxo de calor modulado e da temperatura modulada, as quais são perpendiculares e apresentam ângulo de defasagem entre si, porém têm a mesma frequência. Os experimentos com modulação da temperatura podem ser realizados de forma isotérmica ou com uma certa razão de aquecimento (modo dinâmico). Quando os experimentos são realizados no modo dinâmico, as figuras de Lissajous devem ser

obtidas sem a interferência da razão de aquecimento, nestes casos utiliza-se a derivada da curva da temperatura modulada [31, 32].

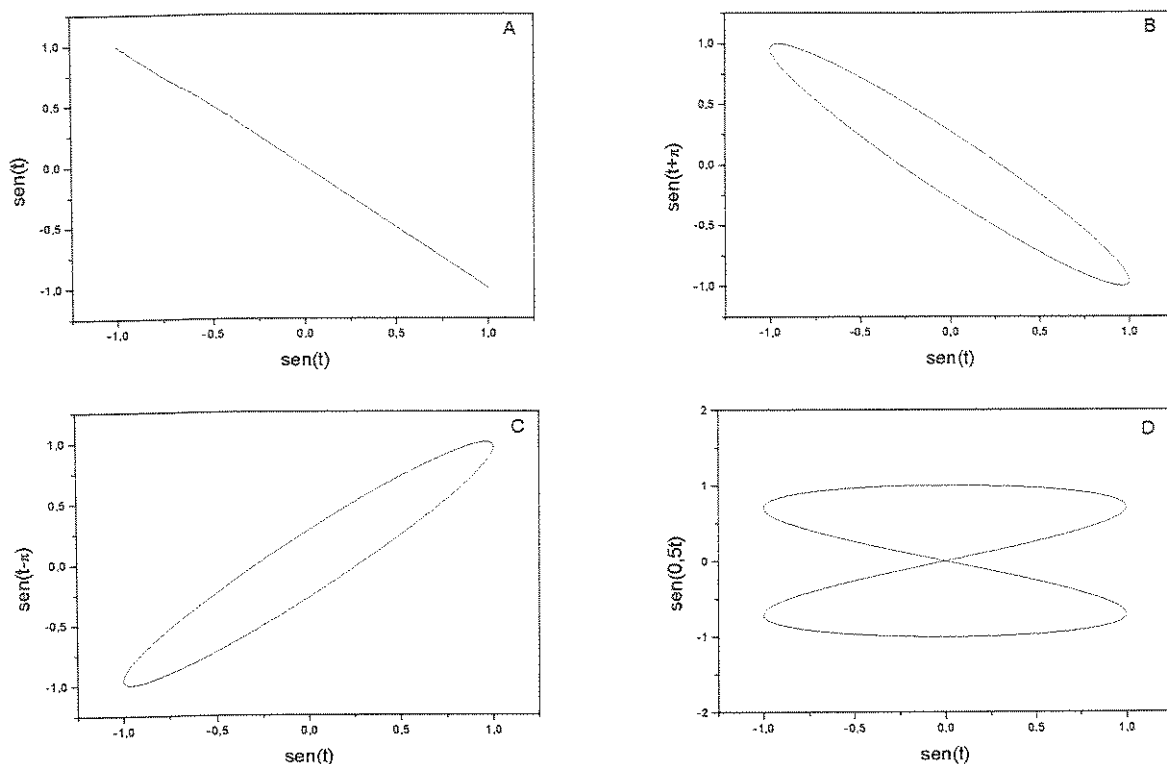


Figura 6. As figuras de Lissajous A, B e C são originadas pela superposição de dois movimentos harmônicos simples (MHS), de mesma frequência e direções perpendiculares, com diferentes ângulos de defasagem, $\varphi = \pi, 3\pi/4, \pi/4$, respectivamente. Na figura D, os MHS apresentam diferentes frequências e defasagem de $\pi/2$.

Normalmente, existe uma pequena diferença de fase, ou defasagem, entre a temperatura modulada (x) e o fluxo de calor modulado (y), gerando uma figura de Lissajous em forma de elipse. A dimensão da elipse (diâmetro maior e menor) e a inclinação da elipse pode ser associada as propriedades intrínsecas dos materiais, como a variação de massa molar e do grau de hidrólise, e que geralmente causam variações na capacidade calorífica de um material [36].

A estabilidade da modulação é considerada adequada quando existe uma boa sobreposição das elipses em uma estreita faixa de temperatura e estas encontram-se centradas nos dois eixos [32, 37].

Quando uma faixa extensa de temperatura é explorada observa-se através das figuras de Lissajous que a inclinação da elipse varia, refletindo o comportamento do material (Figura 7A).

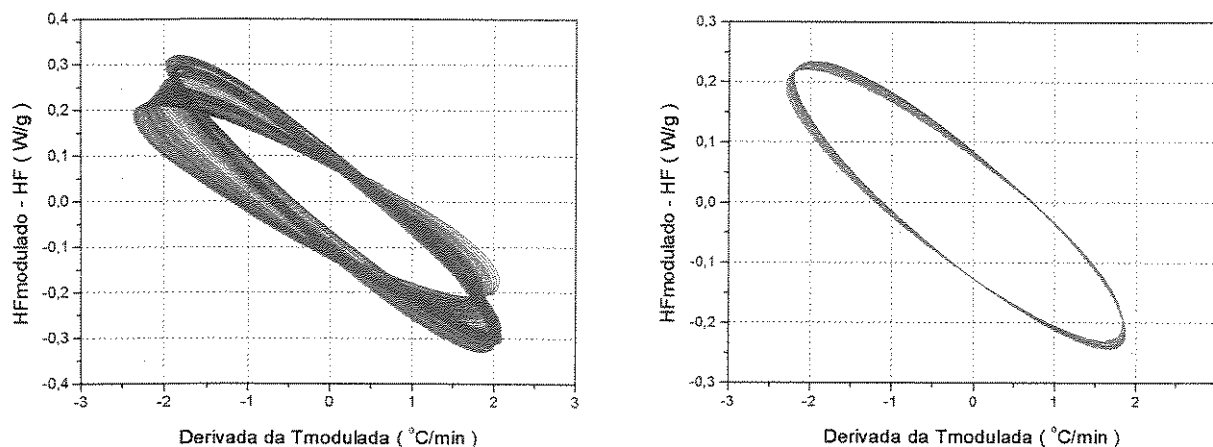


Figura 7. Figuras de Lissajous obtidas em diferentes faixas de temperatura para uma blenda de PVAL/PVP. Faixas de temperatura: (A) de 0 °C a 237 °C e (B) de 50 °C a 75 °C.

Além da estabilidade de modulação, a adequação dos parâmetros de modulação deve ser avaliada através do número de ciclos de modulação na faixa de temperatura em que ocorre a transição. A contagem destes ciclos de modulação é feita a partir da curva da temperatura modulada e do fluxo de calor reversível em função da temperatura [32, 37].

O número de ciclos na faixa de temperatura da transição está associado ao valor de capacidade calorífica. Quando existem poucos ciclos de modulação na faixa de temperatura da transição, os dados para a transformação matemática são insuficientes para uma boa resolução, alterando o tamanho e a forma do pico, relativo à transição que está sendo avaliada [32]. Wunderlich e Varma-Nair [37] recomendam para uma boa precisão da capacidade calorífica pelo menos de 4 a 6 ciclos de modulação na faixa de temperatura da transição, enquanto Hill *et al.* [32] recomendam um mínimo de seis ciclos de modulação.

A Figura 8 apresenta o sinal do fluxo de calor reversível e da derivada primeira da temperatura modulada em função da temperatura. Usando este gráfico é possível visualizar os ciclos de modulação que ocorre na faixa de temperatura da transição vítrea. Neste exemplo ocorrem 6 ciclos de modulação na faixa de temperatura da transição vítrea em (A) e apenas 3 ciclos na faixa de temperatura da transição vítrea em (B).

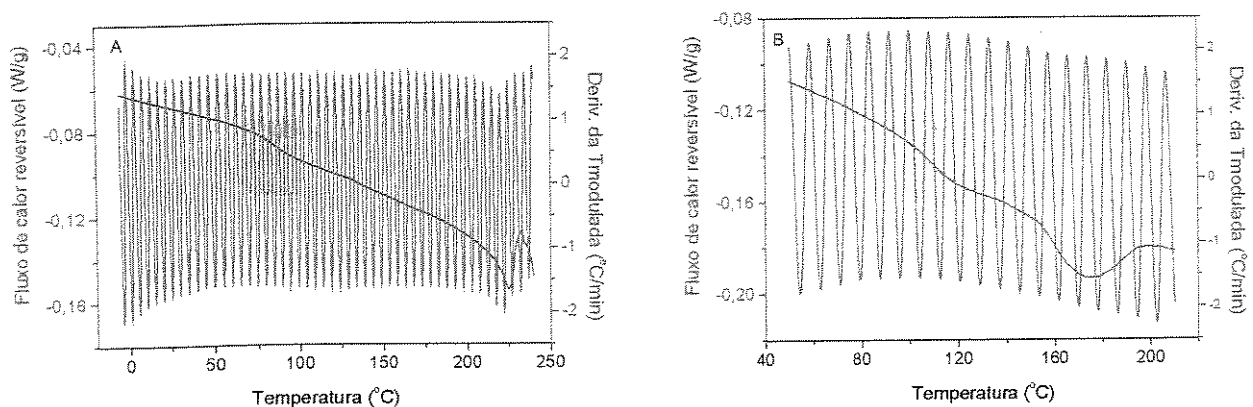


Figura 8. Gráficos obtidos a partir das curvas do fluxo de calor reversível e da derivada primeira da temperatura modulada em função da temperatura. Avaliação do número de ciclos de modulação na região de transição vítrea para uma blenda de PVAL/PVP. Neste exemplo ocorrem 6 ciclos de modulação na faixa de temperatura da transição vítrea em (A) e apenas 3 ciclos na faixa de temperatura da transição vítrea em (B).

Um outro aspecto que pode alterar os resultados da transformada de Fourier é o tempo de aquisição dos pontos durante o experimento. O tempo de 0,02 s/ponto (5 pontos/s) é o recomendado pelo fabricante dos equipamentos da TA Instruments para experimentos no modo modulado.

As figuras de Lissajous, na Figura 9, representam experimentos realizados com diferentes números de pontos adquiridos por segundo, 3 pontos/s, e o outro com 5 pontos/s (Figura 9A e 9B, respectivamente). O efeito da redução no número de dados adquiridos por tempo pode ser visualizado pela forma da elipse, para a qual se observa a formação de ângulos nas pontas das elipses (Figura 9A). Uma das consequências deste procedimento é a perda de resolução de transições de baixa magnitude [23].

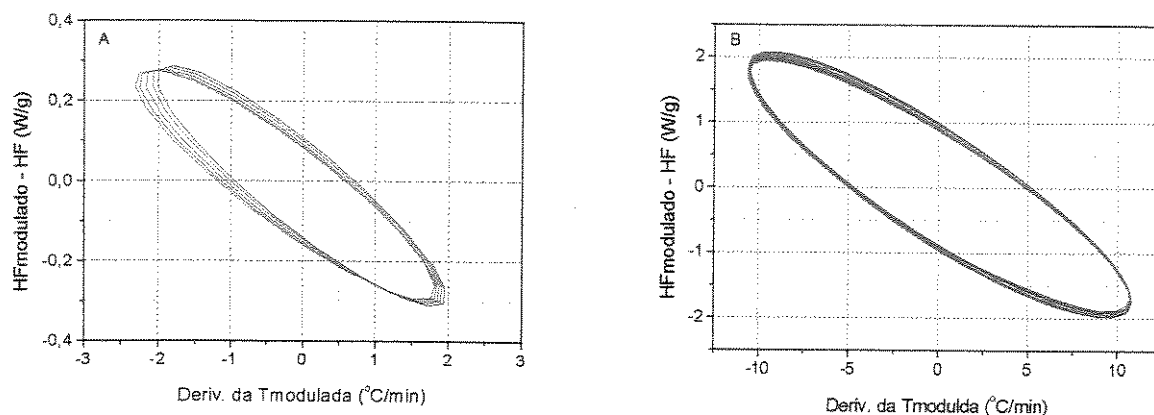


Figura 9. Figura de Lissajous obtidas a partir de dados de um experimento no DSC modulado, para blendas de PVAL/PVP, no qual a taxa de aquisição de dados foi variado. No experimento (A) a taxa de aquisição dos dados foi de 3 pontos/s e em (B) foi de 5 pontos/s.

1.3.4. Algumas aplicações do DSC modulado no estudo de sistemas poliméricos

Algumas aplicações do DSC modulado serão apresentadas, com o objetivo de mostrar o uso geral desta técnica como ferramenta na caracterização de sistemas poliméricos.

Reading *et al.* [15] estudaram o comportamento do poli(tereftalato de etileno), PET, através do DSC modulado. Para o estudo foi utilizada uma amostra de PET resfriada rapidamente a partir do estado fundido até temperaturas inferiores à transição vítrea. A curva do fluxo de calor total mostrada na Figura 10 é similar à curva obtida no DSC convencional.

A curva de fluxo de calor total para o PET exhibe três transições: a transição vítrea, à qual está associada um pico de relaxação em 85 °C, a cristalização exotérmica em 135 °C, e a fusão endotérmica em 250 °C. A relaxação associada à transição vítrea e a cristalização associada com o rearranjo de uma estrutura interna amorfa para uma

estrutura cristalina mais estável, são processos irreversíveis. Este fato foi observado na curva de processos irreversíveis. A transição vítrea por outro lado, é uma transição reversível, portanto, foi observada na curva reversível do fluxo de calor.

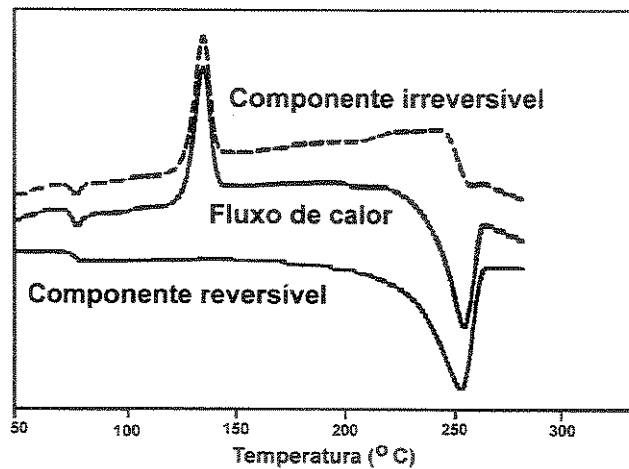


Figura 10. Curvas de DSC modulado para amostras de PET [15].

A fusão pode conter ambas as componentes, reversível e irreversível [10]. Portanto, o fenômeno de fusão observado no DSC convencional nem sempre é idêntico ao observado na curva da componente reversível no DSC modulado, particularmente nos estágios onde a transição torna-se irreversível. O comportamento irreversível se deve à presença de muitos cristaltos em estágios iniciais de crescimento. Estes cristaltos ou sítios de cristalização fundem e cristalizam durante os ciclos de modulação. Posteriormente, todos fundem e a recristalização pode ou não durante a realização do experimento. O comportamento da fusão e a fração relativa de reversibilidade dependem dos parâmetros de modulação utilizados.

Através deste exemplo *Reading et al.* [15] demonstraram que o DSC modulado pode ser utilizado para melhorar o entendimento de aspectos cinéticos e termodinâmicos dos fenômenos de cristalização e fusão.

Para a determinação da cristalinidade inicial de polímeros, *Sauerbrunn e Thomas* [38] utilizaram o método de comparação das entalpias de cristalização e fusão. Através da separação da curva de fluxo de calor total em componentes associadas com transições reversíveis (fusão) e com transições irreversíveis (cristalização), foi possível comparar as entalpias obtidas para fusão e cristalização, e calcular a diferença. O

resultado apresentou a cristalinidade inicial de amostras do PET, sugerindo que estas podem ser obtidas e avaliadas usando os sinais reversíveis e irreversíveis do DSC modulado.

Marcus e Blaine [39] descreveram um novo método para medidas de condutividade térmica de materiais condutores na faixa de 0,1 a 1,5 W / °C m, faixa na qual estão incluídos os vidros, as cerâmicas e os polímeros. O método é baseado em medidas realizadas no DSC modulado, sem a necessidade de incluir no equipamento qualquer aparato especial. Uma calibração adicional é requerida para compensar a perda de calor que ocorre entre a amostra e o forno. Através da modulação da temperatura medidas de capacidade calorífica específica, C_p , e de capacidade calorífica aparente, C , são determinados, sob condições específicas, possibilitando o cálculo da condutividade térmica.

O DSC modulado foi usado para estudar simultaneamente a evolução de fluxo de calor e de capacidade calorífica durante a cura isotérmica de sistemas termofixos [40]. A vitrificação é um processo de transformação que ocorre do estado líquido ou elástico para um estado vítreo. Este processo ocorre quando a temperatura de transição vítrea coincide com a temperatura de cura, temperatura de reação, T . Durante o processo de vitrificação ocorrem variações na mobilidade do sistema, o qual pode ser relacionado diretamente com a evolução de capacidade calorífica. Com base na variação de capacidade calorífica foi proposto um fator de mobilidade o qual foi calculado usando o sinal de capacidade calorífica e comparado ao fator de difusão obtido a partir da curva de fluxo de calor, usando um modelo cinético. Para as resinas orgânicas estudadas, resina epóxi-amino curada (tetrafuncional araldite MY 720) e resina epóxi-anidrido curada (bifuncional DGEBA), ambos os fatores coincidem. Para este sistema o fator de mobilidade foi proposto como uma medida direta do fator de difusão. Com base nestes experimentos o DSC modulado tem se mostrado promissor para estudar o efeito da micro-estrutura e mecanismos de reações na inter-relação entre a vitrificação e a diminuição na taxa de reação devido a restrições na mobilidade do sistema [40].

A literatura apresenta muitos estudos, usando o DSC, sobre a miscibilidade de blendas poliméricas. Estes estudos geralmente são efetuados com o intuito de

determinar a transição vítrea. A presença de uma única transição vítrea para as misturas está associada à miscibilidade [41, 42]. Hourston *et al.* [43, 44] utilizando o DSC modulado avaliaram a miscibilidade de algumas blends através da derivada da capacidade calorífica em função da temperatura para as diferentes composições. Como a capacidade calorífica obtida no DSC modulado é livre de qualquer efeito entálpico a avaliação da largura e do deslocamento da transição vítrea é simplificado, proporcionando maior clareza e precisão dos resultados obtidos [43, 44].

O estudo de envelhecimento de polímeros [45] usando o DSC modulado pode ser efetuado avaliando-se a variação total da entalpia de relaxação. No estudo do envelhecimento para amostras de poliestireno mostrou-se que existe uma temperatura de envelhecimento físico característica, na qual a entalpia de relaxação alcança um máximo.

Medidas de variação de capacidade calorífica, ΔC_p , na região da transição vítrea, podem ser usadas para determinar a extensão de interface para sistemas poliméricos multicomponentes [46, 47]. O método assume que a interface e o resto do sistema pode ser modelado como uma série de frações discretas, cada qual possuindo uma temperatura de transição vítrea específica.

Usando o DSC modulado, Wunderlich e Varma-Nair [37] fizeram medidas no modo não isotérmico de capacidade calorífica e avaliaram a degradação termo-oxidativa de aditivos poliméricos de baixa massa molar, como óleos minerais. Para avaliar a exatidão da capacidade calorífica determinada, alguns fatores foram considerados: o período e a amplitude de modulação, a massa e a condutividade térmica da amostra e o tipo de porta-amostra. Da avaliação realizada eles concluíram que o uso do DSC modulado fornece dados de boa qualidade, desde que seja realizada uma calibração apropriada do instrumento e que se utilize uma combinação correta dos parâmetros experimentais.

Segundo Hill *et al.* [32], para se obter dados com boa precisão e livres de artefatos, os parâmetros experimentais devem ser escolhidos de forma que a amostra possa seguir o programa de modulação. Para avaliar a adequação dos parâmetros escolhidos eles utilizaram alguns critérios. Um dos critérios avalia o número de ciclos de modulação que ocorrem na faixa de temperatura da transição, já mencionado no

item 1.3.3. Outro fator discutido é a necessidade de se efetuar uma calibração ponto a ponto para a determinação de capacidade calorífica e não assumir um valor médio para toda a região. Para monitorar as distorções nos ciclos de modulação, em análises de lactose seca, estes autores utilizaram as figuras de Lissajous.

O DSC modulado tem se apresentado como uma técnica promissora para a caracterização de sistemas poliméricos. Com base na maior facilidade de interpretação dos diferentes eventos térmicos que ocorrem em um material, quando submetido à variação de temperatura, o DSC modulado será utilizado neste trabalho para estudar as relaxações que ocorrem nas blendas de poli(álcool vinílico) e polivinilpirrolidona.

Nos próximos tópicos serão abordadas as relaxações em polímeros, as blendas poliméricas e as propriedades do poli(álcool vinílico) e da polivinilpirrolidona e de suas blendas.

1.4. Relaxações em polímeros

As relaxações em polímeros ocorrem como consequência de movimentos da cadeia principal, de segmentos da cadeia ou de grupos laterais, resultando em conformações de cadeias mais energéticas, as quais retornam a conformações de menor energia depois de algum tempo, dissipando energia principalmente na forma de calor [48, 49].

Estas relaxações estão relacionadas a movimentos cooperativos de segmentos ou da cadeia como um todo e são fortemente influenciadas por fatores cinéticos e termodinâmicos [10, 50].

1.4.1. Mecanismos de Relaxações Associadas com as Transições

Segundo Heijboer [51, 52] as relaxações são classificadas como:

- a. Transição vítrea, que envolve movimentos cooperativos entre um grande número de segmentos da cadeia, incluindo interações com cadeias vizinhas;
- b. Movimentos locais da cadeia principal, isto é, movimentos intramoleculares da cadeia principal do tipo rotacional, em segmentos contendo de 4 a 6 átomos. Estes

movimentos moleculares causam transições secundárias em polímeros que não possuem grupos laterais. As relaxações locais podem ser do tipo não-cooperativo, ou podem envolver um certo grau de cooperatividade molecular;

- c. Movimentos de grupos laterais com alguma cooperação da cadeia principal;
- d. Movimentos internos de grupos laterais, que podem levar a uma relaxação não-cooperativa ou envolver movimentos cooperativos entre segmentos do grupo lateral (ocorrem sem interferência da cadeia principal);
- e. Movimentos de uma pequena molécula ou diluente dissolvido no polímero (geralmente um plastificante).

A caracterização das relaxações é feita a partir da determinação da fase ou da região onde o processo se originou, da descrição do processo molecular, de sua relação com as propriedades macroscópicas do material e com as suas aplicações.

Os polímeros são geralmente divididos em duas grandes classes: os polímeros completamente amorfos e os semicristalinos. No material amorfo a estrutura molecular não apresenta simetria ou regularidade espacial, o que impossibilita a cristalização do material. A transição mais estudada em polímeros amorfos é a transição vítrea (ou relaxação α). A temperatura em que a transição vítrea ocorre é dita temperatura de transição vítrea e é representada por T_g . Esta relaxação apresenta características de transição de segunda ordem, isto é, o volume e a entalpia são funções contínuas na faixa de temperatura em que ocorre a transição [50].

Tem sido demonstrada a existência de transições entre a transição vítrea e a fusão de polímeros parcialmente cristalinos. Sugeriu-se que estas transições seriam de quatro tipos: (1) transições de primeira ordem; (2) transição da fase amorfa; (3) transições envolvendo interações entre regiões amorfas e cristalinas e (4) fenômenos de pré-fusão [50].

Nos polímeros amorfos e na fase amorfa de polímeros semicristalinos, além da relaxação α , outras relaxações são observadas. Geralmente estas relaxações ocorrem a temperaturas abaixo da fusão ou da transição vítrea, para polímeros semicristalinos e

amorfo, respectivamente, e podem ser designadas por β , γ e δ . Estas relaxações não são tão pronunciadas quanto a transição vítrea e nem todos os polímeros manifestam todos os tipos de relaxações [50].

Para polímeros semicristalinos são encontradas as relaxações β , γ e δ , na faixa de temperatura que compreende a fusão e a temperatura de liquefação do nitrogênio líquido (-196 °C). A relaxação α geralmente está relacionada à fração cristalina, por isso ocorre em temperaturas altas. A relaxação β , nestes polímeros, está relacionada à fase amorfa e usualmente representa a transição vítrea. Em baixas temperaturas, considera-se que o processo γ origina-se na fase amorfa, mas pode também possuir uma componente associada à fase cristalina [50].

A transição vítrea geralmente torna-se observável quando a escala de tempo do arranjo experimental é comparável ao tempo de relaxação do processo molecular responsável pela transição [50].

A maioria dos movimentos moleculares em cadeias poliméricas pode ser estudada por técnicas dinâmico-mecânicas, dielétricas, correntes termoestimuladas, de análise térmica, por ressonância magnética nuclear ou por técnicas de fluorescência. Cada um destes métodos afeta de forma diferente as moléculas, o que implica em respostas diferentes dos sistemas. Medidas dielétricas, por exemplo, requerem que as cadeias poliméricas tenham grupos polares ou polarizáveis, enquanto que medidas mecânicas podem revelar relaxações em polímeros apolares, porém não conseguem detectar movimentos que levam a posições completamente equivalentes na molécula. Tais movimentos, particularmente os rotacionais, podem ser detectados por RMN, mas não o são por técnicas dinâmico-mecânicas [50]. Utilizando sondas fluorescentes como o antraceno, a auramina e a fluoresceína, ou fosforescentes, como a benzofenona, é possível estudar as relaxações em polímeros em função da temperatura [53].

Nos últimos anos os métodos de análise térmica têm sido bastante utilizados na indústria de polímeros, principalmente para se avaliar a transição vítrea e a fusão. Estes métodos incluem medidas calorimétricas, como a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a análise térmica diferencial (DTA), a análise dinâmico-mecânica, a análise dinâmico dielétrica e os métodos “estimulados termicamente” [48].

1.5. Blendas Poliméricas

Blenda polimérica é uma mistura de polímeros ou copolímeros, cujas propriedades físico-químicas são diferentes daquelas apresentadas pelos seus componentes [54, 55]. As propriedades de uma blenda são determinadas pela miscibilidade dos componentes e pelo comportamento de fases. Em alguns casos, as propriedades de uma blenda miscível são intermediárias às dos componentes. Entretanto, as blendas mais interessantes são aquelas em que há um efeito sinérgico, tal que as propriedades da blenda sejam superiores, em qualidade, às dos componentes. Portanto, a preparação de blendas poliméricas constitui-se em uma alternativa, mais rápida e de custo menor, à síntese de novos polímeros com as propriedades desejadas.

As blendas podem ser preparadas por diversos métodos [55], dentre os quais podemos citar: (1) mistura mecânica, sob fusão; (2) dissolução dos polímeros em um co-solvente, e posterior evaporação para obtenção de um filme; (3) mistura de látex; (4) polimerização *in situ*, onde um monômero é polimerizado na presença do outro componente; (5) mistura de polímeros finamente pulverizados.

Um importante critério para classificar as blendas é segundo a miscibilidade dos componentes: blendas miscíveis que apresentam apenas uma fase e blendas imiscíveis, para as quais mais de uma fase faz-se presente [55, 56]. Assim, o estudo das propriedades das blendas envolve a questão da miscibilidade dos componentes, a qual pode ser abordada, sob o ponto de vista termodinâmico, a partir da energia livre de mistura ($\Delta G_{\text{mist.}}$). A energia livre de mistura pode ser escrita em função da entalpia ($\Delta H_{\text{mist.}}$) e da entropia ($\Delta S_{\text{mist.}}$) de mistura. À temperatura (T) e pressão (P) constantes, a relação entre essas grandezas é dada pela seguinte equação:

$$\Delta G_{\text{mist.}} = \Delta H_{\text{mist.}} - T \cdot \Delta S_{\text{mist.}} \quad (11)$$

Uma condição necessária, mas não suficiente, para ocorrer a miscibilidade é que a energia livre de mistura seja negativa: $\Delta G_{\text{mist}} < 0$. Quando duas substâncias são

misturadas, há um aumento na entropia do sistema, devido ao maior número de possibilidades de rearranjo das moléculas no espaço. No caso dos polímeros, as restrições impostas pela conectividade das longas cadeias poliméricas, fazem com que a entropia de mistura seja pequena. Conclui-se, então, que a energia livre da mistura de polímeros é determinada principalmente pela entalpia de mistura, ΔH_{mist} , deve ser negativa ou muito próximo de zero. Para a entalpia de mistura ser negativa, deve haver interações fortes entre os polímeros, sejam elas: (1) ligações de hidrogênio; (2) forças de dispersão do tipo dipolo-dipolo; (3) Interações eletrostáticas [10, 57].

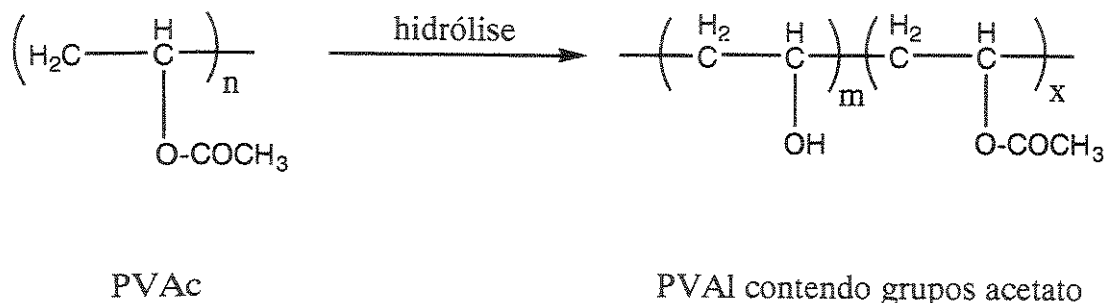
A miscibilidade polímero-polímero é usualmente caracterizada por investigações sobre a aparência óptica, a morfologia, a temperatura de transição vítrea ou o comportamento de fusão de um material [56]. O critério mais utilizado para caracterizar a miscibilidade em blendas poliméricas é pela determinação da temperatura de transição vítrea.

Na blenda miscível somente uma temperatura de transição vítrea é identificada, ocorrendo em temperaturas intermediárias à dos componentes puros. A blenda imiscível apresenta apenas as transições vítreas de seus componentes. Um terceiro tipo de blenda é classificado como parcialmente miscível e apresenta duas ou mais transições vítreas intermediárias a dos componentes puros. Existe ainda a blenda de estrutura multifásica, na qual se observa apenas uma transição vítrea, porém ocorrendo a uma faixa de temperatura mais ampla que aquelas observadas em sistemas de uma única fase [56].

1.5.1. Poli(álcool vinílico), PVAL

A excelente resistência química e as propriedades físicas do PVAL têm levado a sua grande utilização na indústria. O PVAL é um excelente adesivo, possuindo alta resistência a solventes, óleos e graxas. Por apresentar baixa tensão superficial possui ótimas propriedades como agente emulsificante. Além desta aplicação o PVAL é muito aplicado em fibras, em material de construção, filmes solúveis em água para lavanderias de hospitais, embalagens para pesticidas, herbicidas e fertilizantes, etc [58].

O PVAL é obtido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila) (PVAc), onde este é convertido para o correspondente PVAL por hidrólise direta (esquema abaixo) ou alcoólise catalisada. A reação pode ser catalisada por ácido forte, como o ácido sulfúrico ou clorídrico, ou por uma base forte, tais como o hidróxido de sódio ou de potássio ou o alcoolato de sódio. Em escala industrial geralmente a alcoólise alcalina é usada [58].



As propriedades finais do PVAL estão relacionadas às condições de polimerização do precursor, o PVAc, de hidrólise, de secagem e trituração [58].

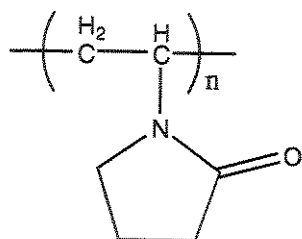
Os efeitos de hidrólise e da massa molar possibilitam atribuir algumas características ao PVAL. Com a massa molar constante, um aumento no grau de hidrólise leva a obtenção de um material mais rígido, sensível a água e de fácil solvatação. Com o aumento da massa molar e mantendo-se o grau de hidrólise constante, o polímero apresenta maior viscosidade, resistência a tensão, a água e a solventes [58].

O PVAL é um polímero semicristalino, cujo grau de hidrólise afeta diretamente a cristalinidade [59]. A temperatura de fusão (T_f) depende da perfeição e do tamanho dos cristais, variando de 220 °C a 267 °C, no caso do PVAL completamente hidrolisado. A exata determinação da T_f do PVAL, por técnicas de análise térmica, torna-se difícil devido a degradação deste, que se inicia por volta de 130 °C [58].

A temperatura de transição vítrea (T_g), do PVAL completamente hidrolisado e de alta massa molar, ocorre por volta de 85 °C, enquanto para o PVAL de menor grau de hidrólise (87-89 %) a T_g ocorre em aproximadamente 58 °C [58].

1.5.2. Poli(vinilpirrolidona), PVP

As polivinilamidas e as polivinilimidas são altamente polares e anfóteras, sendo conhecidas desde 1930. A poli(N-vinil-2-pirrolidona), também conhecida como polivinilpirrolidona, povidona ou PVP, é o único disponível em quantidades comerciais, tendo sido comercializada a partir de 1939 [60].



PVP

A polivinilpirrolidona exibe uma combinação única de propriedades, incluindo solubilidade em água e em solventes orgânicos, baixa toxicidade, alta capacidade de complexação, boas características para formar filmes e capacidade de aderência em um grande número de substratos. Como resultado o PVP é utilizado em uma grande variedade de aplicações industriais. A excelente propriedade de adesão e formação de filmes leva a sua aplicação na indústria de sprays de cabelos, adesivos e filmes fotográficos e litográficos. A capacidade de proteção coloidal viabiliza seu uso na indústria farmacêutica e agrícola. É usado na indústria têxtil como agente complexante para fixação de corantes. Sua aplicação em elastômeros, plásticos e borrachas confere maior capacidade de processamento a estes materiais [60].

A polivinilpirrolidona se encontra na forma de um pó branco (ou fracamente amarelo), higroscópico, formando filmes claros e duros. Este polímero interage fortemente por interações dipolo-dipolo, ou ainda por interações do tipo ligação de hidrogênio, já que é uma base de Lewis forte, podendo atuar como receptor de prótons. Esta característica permite a miscibilidade desse polímero com polímeros doadores de prótons ou que possuam grupos polares capazes de interações dipolo-dipolo, como o poli(álcool vinílico), o poli(fluoreto de vinilideno), poli(vinilbutiral), poli(éter de bisfenol A), poli(metacrilato de hidroxipropila), copolímero de estireno-álcool alílico, etc [60, 61].

A polivinilpirrolidona é constituída de grupos metilênicos hidrofóbicos e grupos imida fortemente hidrofílicos, o que confere a este fácil solubilidade em um grande número de solventes orgânicos, sendo também altamente higroscópica [60].

O PVP possui baixa sensibilidade ao calor, sendo estável até 130 °C, por curto período de tempo. A 150 °C na presença de ar, a solubilidade é reduzida e há o aparecimento de uma coloração amarelada e depois de um extenso período de tempo o material torna-se insolúvel. A polivinilpirrolidona é um polímero altamente amorfo [60].

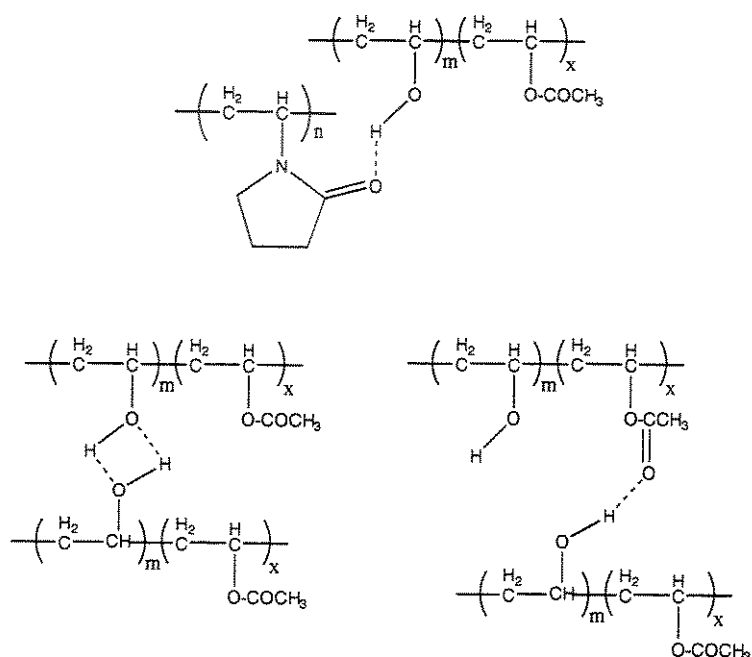
1.5.3. Blendas de poli(álcool vinílico) e poli(vinilpirrolidona)

Recentemente foi estudada a influência do grau de hidrólise do PVAL, e da massa molar do PVP sobre a miscibilidade, a cristalinidade e as relaxações nas blendas PVAL/PVP, através de calorimetria diferencial de varredura e de análise dinâmico-mecânica. A avaliação da dependência da largura (Δw) e da variação de capacidade calorífica (ΔC_p) associada à transição vítrea com a composição das blendas e com a microestrutura dos polímeros possibilitou a atribuição das transições observadas para as blendas à relaxações em diferentes microambientes, envolvendo a fase amorfa, a fase vítrea e a interface [41, 62, 63]. Utilizando também a calorimetria diferencial de varredura Nishio *et al.* [64] analisaram as blendas de PVAL (99,7% hidrolisado e

$\overline{M}_w = 78.000$ g/mol) e PVP ($\overline{M}_w = 24.500$ g/mol) identificando uma única transição vítrea em temperaturas intermediárias às dos homopolímeros puros e cuja temperatura aumenta com o aumento do teor de PVP nas blendas.

Eguiazábal *et al.* [57] estudaram a miscibilidade das blendas de PVAL ($\overline{M}_w = 99.000$ g/mol) e PVP ($\overline{M}_w = 40.000$ g/mol) em função do grau de hidrólise do PVAL por DSC. Eles verificaram a miscibilidade completa para as blendas que continham o PVAL com 70% ou mais de hidrólise, enquanto que os sistemas com o PVAL de menor grau de hidrólise foram parcialmente miscíveis ou imiscíveis.

Em dois de seus trabalhos Ping *et al.* [65, 66] descreveram que as blendas de PVAL/PVP são miscíveis em qualquer proporção na região amorfa das blendas, devido à ligação de hidrogênio entre o grupo doador do PVAL (OH) e o grupo receptor do PVP (C=O). Como consequência, a fração da fase cristalina, constituída de PVAL, diminuiu com o aumento da quantidade de PVP na blenda. Através da espectroscopia de infravermelho eles identificaram que o sistema PVAL/PVP contém regiões organizadas, as quais foram atribuídas à ligação hidrogênio entre as cadeias do PVAL-PVAL e do PVAL-PVP (conforme esquema abaixo):



Feng *et al.* [67] estudaram as blendas de PVAL (98,5% hidrolisado e $\overline{M}_w = 25.000$ g/mol) e PVP ($\overline{M}_w = 360.000$ g/mol) por RMN, de sólido usando a técnica de rotação da amostra, no ângulo mágico com polarização cruzada de ^{13}C , CP/MAS. Eles observaram que as blendas são miscíveis em toda a faixa de composição e que a interação entre o PVAL e o PVP ocorre através ligações de hidrogênio [67].

Blendas de PVAL, com diferentes graus de hidrólise (88 e 99 %), e PVP, com diferentes massas molares, foram avaliadas usando a análise dinâmico-mecânica [63]. Os resultados mostraram que as blendas foram miscíveis em toda a faixa de composição estudada. A curva do módulo de perda apresentou uma relaxação abaixo

da temperatura de transição vítrea para todas as blendas, a qual sugeriu a presença de microambientes. Estes microambientes foram associados à ligação de hidrogênio entre PVAL-PVAL na fase cristalina e amorfa, PVAL-PVP na fase amorfa e na interface amorfa-cristalina. O módulo de armazenamento mostrou a dependência das propriedades mecânicas com a composição das blendas. Foi sugerido que a fase cristalina do PVAL e as cadeias do PVP 360 agem como reforço nas propriedades mecânicas e que as cadeias de PVP 10, por sua vez, facilitam o fenômeno de reptação [63].

A variação da massa molar do PVP e do grau de cristalinidade do PVAL, resulta em blendas com diferentes graus de cristalinidade e transições vítreas com diferentes magnitude e largura. Portanto, estas blendas, além de serem bem caracterizadas com relação ao comportamento de fases e as relaxações, constituem um sistema rico para a avaliação, o entendimento e o desenvolvimento da técnica de modulação da temperatura no DSC.

2. Objetivos

Experimentos realizados com o DSC convencional freqüentemente apresentam dificuldades de interpretação na curva de fluxo de calor versus temperatura quando múltiplos processos estão envolvidos na mesma faixa de temperatura, ou se as transições analisadas são de baixa magnitude e muito próximas uma da outra, exigindo alta sensibilidade e resolução.

O DSC modulado tem se apresentado como uma técnica com maior habilidade para estudar transições térmicas em materiais. Os exemplos apresentados na literatura incluem como benefícios: a separação de fenômenos sobrepostos, tais como a fusão e a cristalização em materiais semicristalinos; a variação de capacidade calorífica e a relaxação entálpica associada à transição vítrea e a separação das transições dos diferentes componentes de misturas poliméricas. Dados experimentais livres dos efeitos cinéticos propiciam valores mais precisos de capacidade calorífica, o que tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, principalmente na área de polímeros.

As blendas de poli(álcool vinílico) e poli(vinilpirrolidona) já foram bastante estudadas na literatura. No entanto, variando-se o grau de hidrólise do PVAL e a massa molar do PVP, obtém-se um sistema complexo, com diferentes graus de cristalinidade, tornando complexa a interpretação dos resultados obtidos por DSC convencional.

O uso da calorimetria diferencial de varredura modulada para o estudo das blendas PVAL/PVP tem como objetivos:

- ✓ Estudar o comportamento de fases de blendas de PVAL e PVP em função da massa molar do PVP, do grau de hidrólise do PVAL e da composição das blendas.

- ✓ Avaliar os efeitos da variação da taxa de aquecimento, da amplitude de modulação e do período de modulação, bem como da adequação destes com base na estabilidade da modulação e do critério do número de ciclos de modulação que ocorrem na faixa de temperatura da transição.

3. Parte Experimental

3.1. Material Utilizado

Para a preparação das blendas PVAL/PVP foram utilizados polímeros comerciais, cujas propriedades estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5. Polímeros usados e algumas de suas propriedades.

Código	Grau de Hidrólise (%)	$\overline{M}_w$ (g/mol) (a)	Origem	T_g (°C) (b)	χ_c (%) (c)	T_f (°C) (d)
PVAL 99	99	124.000	ALDRICH	74	29	228
PVAL 88	88	127.000	RHODIA	59	21	179
PVP 10	-	10.000	SIGMA	124	-	
PVP 360	-	360.000	SIGMA	185	-	

(a) Fornecidos pelo fabricante, (b) Temperatura de transição vítrea, T_g , (c) Grau de cristalinidade e (d) Temperatura de fusão, determinados por Cassu e Felisberti [41, 62], através de experimentos por DSC.

3.2. Método de Preparação das Blendas

As blendas PVAL/PVP foram obtidas a partir de soluções aquosas dos polímeros a 5% em massa. Após homogeneização por 15 minutos, a temperatura ambiente, a mistura foi transferida para placas de Petri, seguindo-se a evaporação da água a 80 °C, por 5 horas, em estufa. Desta forma foram obtidos filmes transparentes, os quais foram mantidos em estufa a vácuo a 110 °C, por oito horas para a completa eliminação da água e, então, estocados em dessecador.

As blendas foram obtidas variando-se o grau de hidrólise do PVAL (88 % e 99 %), a massa molar do PVP ($\overline{M}_w = 10.000$ g/mol e 360.000 g/mol) e a composição na faixa de 10 a 90 % em massa dos polímeros.

A Tabela 6 sumariza o conjunto de amostras obtidas e os correspondentes códigos, que serão utilizadas no texto.

Tabela 6. Blendas obtidas e seus correspondentes códigos.

Blendas obtidas	Códigos
PVAL com 88 % de Hidrólise	PVAL 88
PVAL com 99 % de Hidrólise	PVAL 99
PVP com $\overline{M}_w = 10.000$ g/mol	PVP 10
PVP com $\overline{M}_w = 360.000$ g/mol	PVP 360
Blenda de x % PVAL 88 com (100-x) % PVP 10	x PVAL 88/PVP 10
Blenda de x % PVAL 88 com (100-x) % PVP 360	x PVAL 88/PVP 360
Blenda de x % PVAL 99 com (100-x) % PVP 10	x PVAL 99/PVP 10
Blenda de x % PVAL 99 com (100-x) % PVP 360	x PVAL 99/PVP 360
x = varia de 10 a 90 % em massa de PVAL.	

3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura Modulada

A caracterização do PVAL, PVP e das blendas PVAL/PVP por DSC modulado foi realizada no instrumento MDSC – TA Instruments, modelo 2910 utilizando o programa *Thermal Solution: 1.2J* para aquisição e tratamento dos dados.

Durante as medidas foi mantido um fluxo de argônio de 50 mL/min. O resfriamento e a modulação da temperatura durante os experimentos foram realizados com o acessório à base de nitrogênio líquido, LNCA, da TA Instruments.

A calibração do instrumento envolveu a correção da linha base, determinação da constante de célula e a correção da temperatura, usando o Índio como padrão [68]. Uma calibração adicional foi efetuada para a obtenção da capacidade calorífica,

utilizando-se o óxido de alumínio, na forma de safira [68]. Os valores de capacidade calorífica da safira, obtidos experimentalmente, foram então comparados com a literatura [69], obtendo-se um fator de correção. Esta calibração foi realizada sob a mesma taxa de aquecimento, amplitude e período de modulação dos demais experimentos. Todas as curvas de DSC apresentadas neste trabalho foram normalizadas com respeito a massa.

3.3.1. Preparação dos porta-amostras e programa de aquecimento

Os polímeros e suas blendas, na forma de filmes com espessura de aproximadamente 0,1 mm, foram cortados em forma circular com diâmetro aproximado de 3 mm, com a massa variando de 10 a 15 mg, e acondicionadas em porta-amostras de alumínio. Os porta-amostras foram selados e furados com uma agulha e colocados em estufa à vácuo para eliminação de água residual, por cerca de 8 horas a 110 °C. Este procedimento também auxiliou a acomodação da amostra no porta-amostra, aumentando o contato entre ambos e facilitando a transferência de calor.

As análises dos polímeros e suas blendas seguiram um programa padrão:

1. Aquecimento até 110 °C;
2. Isoterma por 10 min;
3. Resfriamento até -20 °C a taxa de 40 °C/min;
4. Isoterma por 10 min;
5. Aquecimento até 250°C, à taxa de aquecimento linear variável. A amplitude e o período de modulação também foram variados sistematicamente.

As primeiras duas etapas do programa foram realizadas com o objetivo de eliminar a história térmica das amostras e eliminar possíveis traços de água.

As curvas de DSC apresentadas na próxima seção correspondem à 5ª etapa do programa.

3.3.2. Ajuste dos parâmetros de modulação

O ajuste dos parâmetros experimentais de modulação da temperatura foi realizado escolhendo-se uma blenda constituída por uma fase amorfa, com composição o mais próxima possível de 50 % em massa de cada componente, para garantir que as características individuais pudessem ser detectadas pela técnica, e por uma fase cristalina. Para tanto, foram utilizadas as blends PVAL/PVP com 60 % em massa do PVAL, para as quais a fase amorfa contém de 40 a 57 % em massa de PVAL, dependendo do grau de hidrólise do PVAL e da massa molar do PVP. Esta estimativa de composição da fase amorfa das blends foi feita com base no grau de cristalinidade [41, 62], determinado por DSC, e na composição global da blenda.

O estudo do efeito dos parâmetros experimentais sobre a resolução e sensibilidade da técnica foi dividido em três conjuntos de experimentos:

- ✓ variação da taxa de aquecimento entre 2 °C/min e 5 °C/min, mantendo-se fixos: a amplitude de modulação em 2 °C e o período de modulação em 60 segundos.
- ✓ variação da amplitude de modulação de 0,5 °C a 2 °C, nas taxas de aquecimento de 5 °C/min ou 3 °C/min e o período de modulação de 60 segundos
- ✓ variação do período de modulação entre 40 e 100 segundos, mantendo-se a taxa de aquecimento em 5 °C/min e a amplitude de modulação em 2 °C para as blends que contém o PVAL 88 e 1,7 °C para as blends que contém o PVAL 99.

Os polímeros PVAL 88 e PVAL 99 e as blends com composição de 70 % em massa de PVAL, foram submetidas a aquecimento seguido de resfriamento com modulação da temperatura, mantendo-se a taxa de aquecimento fixa em 5 °C/min, período de modulação de 60 s e a amplitude de modulação em 1,7 °C.

O programa consistiu de aquecimento e resfriamento, seguindo o mesmo programa mencionado no item 3.3.1, acrescentando-se apenas uma 6ª etapa, relativa ao resfriamento, onde foram mantidos fixos os mesmos parâmetros do aquecimento.

4. Resultados e Discussão

Os experimentos de DSC modulado envolvem o ajuste dos seguintes parâmetros: taxa de aquecimento, amplitude de modulação e período de modulação da temperatura. A adequação destes três parâmetros resultam em estabilização da modulação da temperatura, condição necessária para a resolução das transições do material em análise.

Neste trabalho, inicialmente são apresentados os resultados do estudo da influência da taxa de aquecimento, da amplitude e do período de modulação na estabilidade de modulação da temperatura a detecção e resolução das transições em blendas de PVAL/PVP contendo 60 % em massa de PVAL. Em uma segunda etapa do trabalho o comportamento térmico dos homopolímeros PVAL e PVP e de suas blendas com composições variadas são avaliados sob condições experimentais otimizadas.

O comportamento térmico das blendas é avaliado utilizando-se as duas componentes do fluxo de calor: o fluxo de calor reversível e o fluxo de calor irreversível. O fluxo de calor reversível ou componente termodinâmica contém informações suficientes para quantificar a transição vítrea livre de outros processos irreversíveis, tais como a cristalização e a relaxação entálpica [16, 70, 71]. O fluxo de calor irreversível ou componente cinética é utilizada para comparar a fração relativa da fusão, cujo caráter é irreversível, com a fração reversível obtida na componente termodinâmica, e também para avaliar a cinética de cristalização e a fusão na etapa de resfriamento [72 - 75].

As principais transições que ocorrem nos homopolímeros PVAL e PVP e em suas blendas (PVAL/PVP) são avaliadas e correlacionadas com as propriedades intrínsecas das blendas. Estas transições incluem a transição vítrea e a fusão.

A transição vítrea é um fenômeno relacionado à relaxações moleculares, ocorrendo em temperaturas para as quais a energia térmica é suficiente para que as moléculas ou segmentos de moléculas relaxem. Para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) foram usadas tangentes a linha de base para delimitar o início e o fim da transição (*onset* e *endset*), sendo tomada como T_g a temperatura correspondente à meia largura entre o *onset* e o *endset*. Este método é denominado "meia largura". A largura da transição vítrea (ΔL) foi definida como a "distância",

expressa em °C, entre o início e o final da transição. A variação da capacidade calorífica (ΔC_p) foi calculada pela diferença entre os C_p correspondentes ao *onset* e o *endset*, usando a curva de capacidade calorífica obtida durante o experimento.

A entalpia de fusão (ΔH_f) da fase cristalina do PVAL e das blendas foi calculada utilizando o programa de análise do MDSC 2910, de acordo com a equação 12 [34, 68]:

$$\Delta H = \frac{A}{m \cdot v} \quad (12)$$

Onde: A = área do pico, em mW °C

m = massa da amostra, em mg

v = Taxa de aquecimento, °C/s

ΔH = calor de fusão, em J/g

Para facilitar a interpretação dos resultados, foi realizado o cálculo do teor de PVAL na fase amorfa da blenda que contém 60 % em massa de PVAL, a qual é constituída por uma mistura homogênea de PVAL e PVP [41, 62]. O cálculo da fração de material amorfo na blenda foi feito com base na composição global de cada blenda e na entalpia de fusão (Tabela 7). Conhecendo-se a entalpia experimental e a entalpia de fusão do material 100 % cristalino (PVAL - $\Delta H_{f\ 100\ \%} = 163\text{ J/g}$) é possível estimar a fração do PVAL puro ou na blenda que cristalizou e, portanto, a composição da fase amorfa.

Tabela 7. Fração amorfa para a blenda contendo 60 % em massa de PVAL.

Blendas	ΔH_f (J/g)	Fração da fase amorfa (%)
60 PVAL 88/PVP 10	1,29	57 %
60 PVAL 88/PVP 360	1,93	56 %
60 PVAL 99/PVP 10	10,72	38 %
60 PVAL 99/PVP 360	6,93	46 %

4.1. Influência dos parâmetros de modulação da temperatura

No DSC convencional os principais parâmetros usados para descrever um experimento são a taxa de aquecimento e as temperaturas inicial e final. Para descrever um experimento no DSC modulado são necessários, além da taxa de aquecimento, parâmetros adicionais, tais como a amplitude e o período de modulação [15 - 17].

Em experimentos realizados utilizando-se o DSC modulado a sensibilidade é determinada pela taxa de aquecimento instantânea, enquanto que a resolução é determinada pela taxa de aquecimento linear. A taxa de aquecimento instantânea pode ser aumentada ou diminuída variando-se a amplitude de modulação. Adequando-se a taxa de aquecimento à amplitude de modulação é possível, portanto melhorar a sensibilidade e também a resolução para a determinação das transições presentes. No entanto, para otimizar as condições de análise é necessário investigar os efeitos dos diferentes parâmetros [14, 32, 33].

Neste estudo foram avaliados os efeitos da taxa de aquecimento, da amplitude de modulação e do período de modulação sobre as respostas obtidas para a blenda contendo 60 % em massa de PVAL, assim como a estabilidade de modulação.

As figuras relativas aos sinais obtidos no DSC modulado, apresentadas a seguir, foram normalizadas com respeito à massa e deslocadas, uma em relação à outra, para melhorar a sua visualização.

4.1.1. Influência da taxa de aquecimento

A adequação da taxa de aquecimento à amplitude e ao período de modulação deve permitir que a modulação de temperatura resultante seja estável. A estabilidade de modulação depende também do sistema de resfriamento utilizado [27, 32, 33].

Os experimentos realizados para avaliar a influência da taxa de aquecimento foram realizados, com as blendas contendo 60 % em massa de PVAL, variando a taxa de aquecimento entre 3 °C/min e 5 °C/min, enquanto a amplitude de modulação foi mantida fixa em 2 °C e o período de modulação em 60 s.

Nas Figuras 11 e 12 encontram-se, respectivamente, as curvas do fluxo de calor reversível e do fluxo de calor total, em função da temperatura, para as blendas 60 PVAL 88/PVP 10, 60 PVAL 88/PVP 360, 60 PVAL 99/PVP 10 e 60 PVAL 99/PVP 360.

Para todas as blendas analisadas observou-se um “degrau” na linha de base (em destaque na Figura 11A) em torno de 100 °C, o qual foi atribuído à transição vítrea da blenda e um pico endotérmico, atribuído à fusão da fase cristalina. O aparecimento de uma única transição vítrea, nas curvas, indica a miscibilidade entre os componentes.

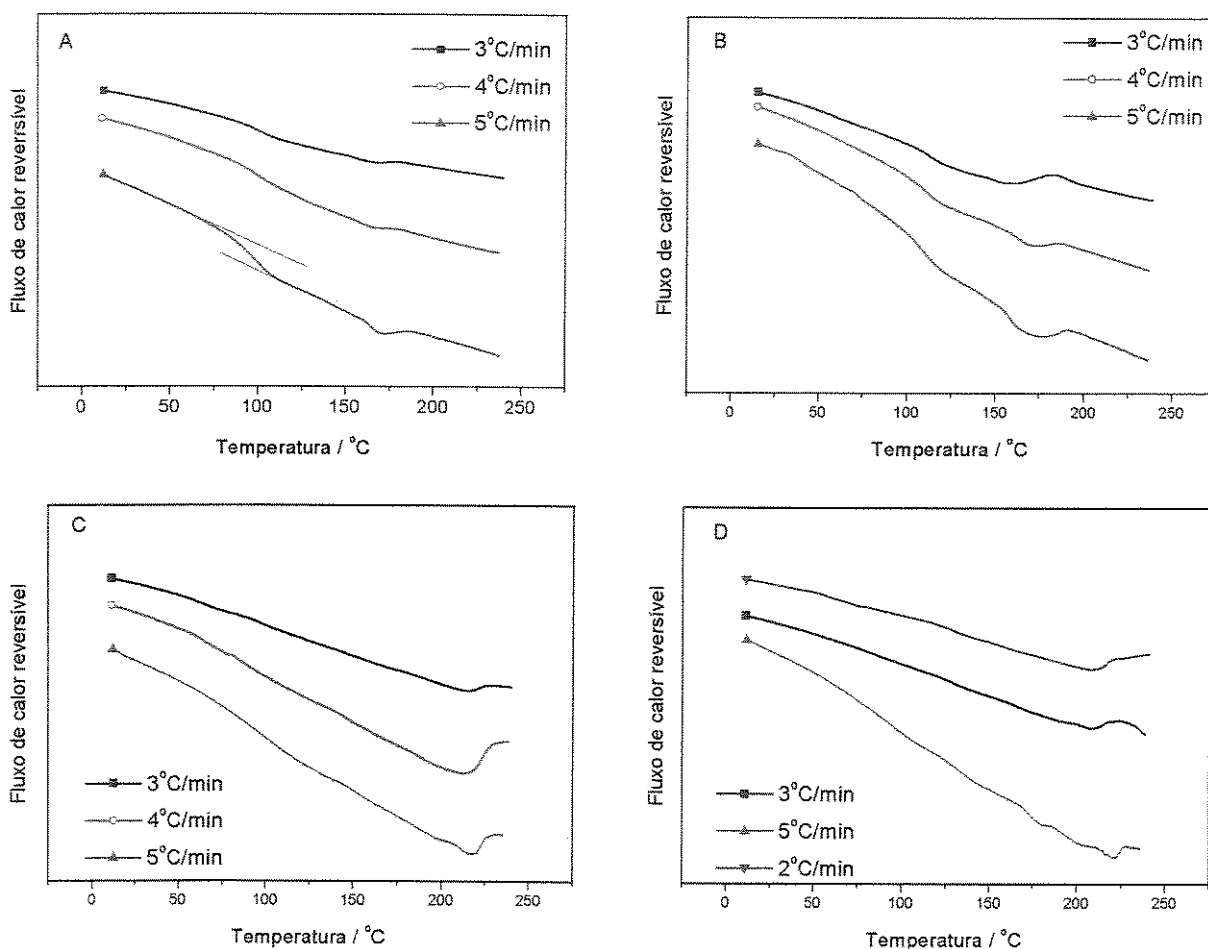


Figura 11. Fluxo de calor reversível em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL: 60 PVAL 88/PVP 10 (A), 60 PVAL 88/PVP 360 (B), 60 PVAL 99/PVP 10 (C) e 60 PVAL 99/PVP 360 (D). Amplitude de modulação de 2 °C, período de modulação de 60 s e taxa de aquecimento variada.

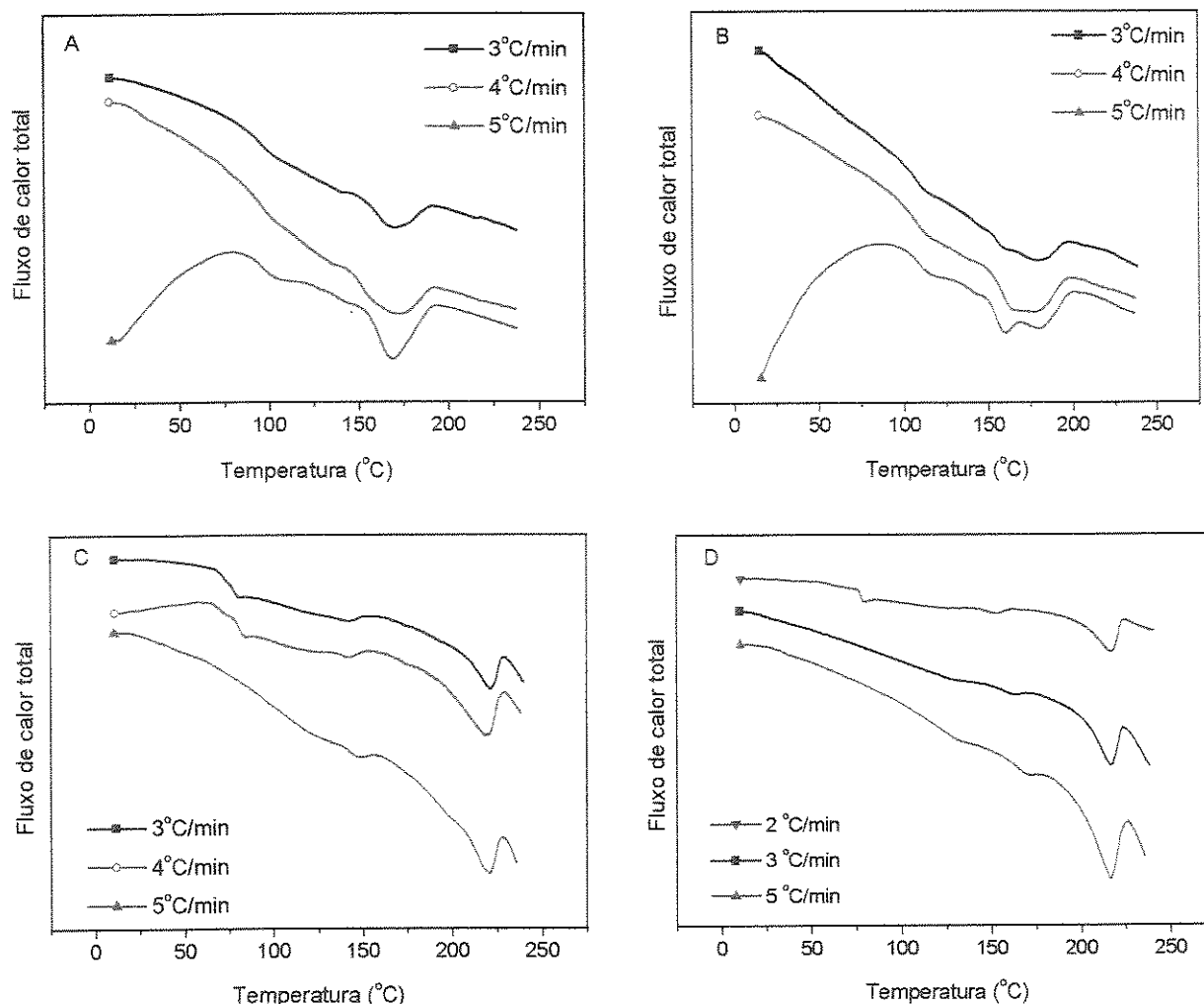


Figura 12. Fluxo de calor total em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL: 60 PVAL 88/PVP 10 (A), 60 PVAL 88/PVP 360 (B), 60 PVAL 99/PVP 10 (C) e 60 PVAL 99/PVP 360 (D). Amplitude de modulação de 2 °C, período de modulação de 60 s e taxa de aquecimento variada.

Para as blendas em estudo, observou-se através das curvas de fluxo de calor reversível (Figura 11) e do fluxo de calor total (Figura 12) que a utilização de uma taxa de aquecimento mais alta resultou em uma maior sensibilidade para a detecção da transição vítrea, principalmente para as blendas que contém o PVAL 99 (Figuras 12C e 12D), cuja fração amorfa é menor (40 % e 46 % para a blenda com PVP 10 e PVP 360,

respectivamente) e portanto a transição vítrea é de baixa magnitude. No entanto, para a região de fusão, o uso da taxa de aquecimento de 5 °C/min provocou o alargamento do pico de fusão, como pode ser observado nas Figuras 11 e 12.

Comparando-se os quatro sistemas de blendas estudados (60 PVAL 88/PVP 10, 60 PVAL 88/PVP 360, 60 PVAL 99/PVP 10 e 60 PVAL 99/PVP 360) verifica-se que a transição vítrea para as blendas contendo o PVAL 88 é facilmente identificada nas curvas do fluxo de calor reversível (Figuras 11A e 11B) e do fluxo de calor total (Figuras 12A e 12B). Enquanto que a transição vítrea para as blendas contendo o PVAL 99 (Figuras 11C e 11D, 12C e 12D) apresenta-se alargada e de baixa intensidade, provavelmente devido ao maior grau de cristalinidade destes materiais e conseqüente diminuição da fração amorfa nas blendas (38 % e 46 % para a blenda com PVP 10 e o PVP 360, respectivamente).

O maior grau de cristalinidade pode ser identificado qualitativamente nas curvas do DSC modulado comparando-se as intensidades dos picos de fusão. Nas curvas do fluxo de calor reversível (Figura 11) observa-se um pico endotérmico de baixa intensidade para os dois conjuntos de blendas (para o par que contém o PVAL 99 e o par que contém o PVAL 88), porém para as blendas que contém o PVAL 88 o pico de fusão apresenta menor intensidade, indicando o menor grau de cristalinidade.

As blendas de PVAL 99 apresentam um pico de fusão e um de cristalização a temperatura menor que a fusão, conforme pode ser observado nas curvas de fluxo de calor total (Figura 12).

Avaliação da estabilidade de modulação da temperatura

A estabilidade de modulação da temperatura foi avaliada usando as figuras de Lissajous. A modulação foi considerada estável quando ocorreu sobreposição das elipses em uma estreita faixa de temperatura e estas se encontravam centradas nos eixos do fluxo de calor modulado e da temperatura modulada nas coordenadas (0,0). As Figuras 13 e 14 apresentam as figuras de Lissajous obtidas dos experimentos realizados com taxas de aquecimento de 5 °C/min e 3 °C/min, respectivamente, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360.

A faixa de temperaturas de 50 °C a 75 °C precede a região de transição vítrea,

enquanto que a faixa de temperaturas de 75 °C a 125 °C engloba a região de transição vítrea para esta composição. Para a primeira faixa de temperaturas, observa-se a melhor sobreposição das elipses para o experimento realizado a 3 °C/min (Figura 14A), comparativamente ao experimento realizado a 5 °C/min (Figura 13A). Entretanto, para ambas as taxas de aquecimento não se observam uma exata centralização das elipses na origem, sendo o maior deslocamento em relação à abscissa, ou seja, referente ao sinal de modulação da temperatura.

As Figuras 13A, 13D, 14A e 14D, sendo A e D correspondentes às regiões abaixo da transição vítrea e acima da fusão, respectivamente, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, possibilitam avaliar que a diminuição da taxa de aquecimento não leva a uma mudança significativa na inclinação das elipses, mas sim das suas dimensões, sendo o comprimento do diâmetro menor da elipse o mais afetado. No experimento com a menor taxa de aquecimento ocorre um aumento do comprimento do diâmetro menor da elipse, indicando que ocorreu uma maior defasagem entre a temperatura modulada e o fluxo de calor modulado. Portanto, a utilização da menor taxa de aquecimento, 3 °C/min, permite que haja um maior tempo para que a amplitude de modulação seja executada com maior eficiência, em um período de 60 segundos.

Para as mesmas condições experimentais a defasagem varia de material para material, de acordo com as propriedades viscoelásticas. Em princípio, a defasagem é nula quando a escala de tempo do experimento (determinada pela taxa de aquecimento, amplitude e período de modulação) é da mesma ordem de grandeza que os tempos de relaxação do material.

A maior diferença de fase (defasagem), observada para o experimento realizado com taxa de aquecimento de 3 °C/min, para as blendas 60 PVAL 88/PVP 360, está associada à escala de tempo do experimento. Como o tempo necessário para que ocorram as relaxações nesta blenda é maior, ocorre uma maior dissipação de calor. Estas relaxações são mais lentas em comparação com as que ocorrem para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10.

Para a faixa de temperatura que compreende a transição vítrea e a fusão (75 °C a 125 °C e 140 °C a 200 °C, Figuras 13B, 13C, 14B e 14C) observa-se que a sobreposição das elipses é menor, devido à sistemática mudança de inclinação em função de mudanças nas propriedades térmicas do material, como a capacidade calorífica e a condutividade térmica.

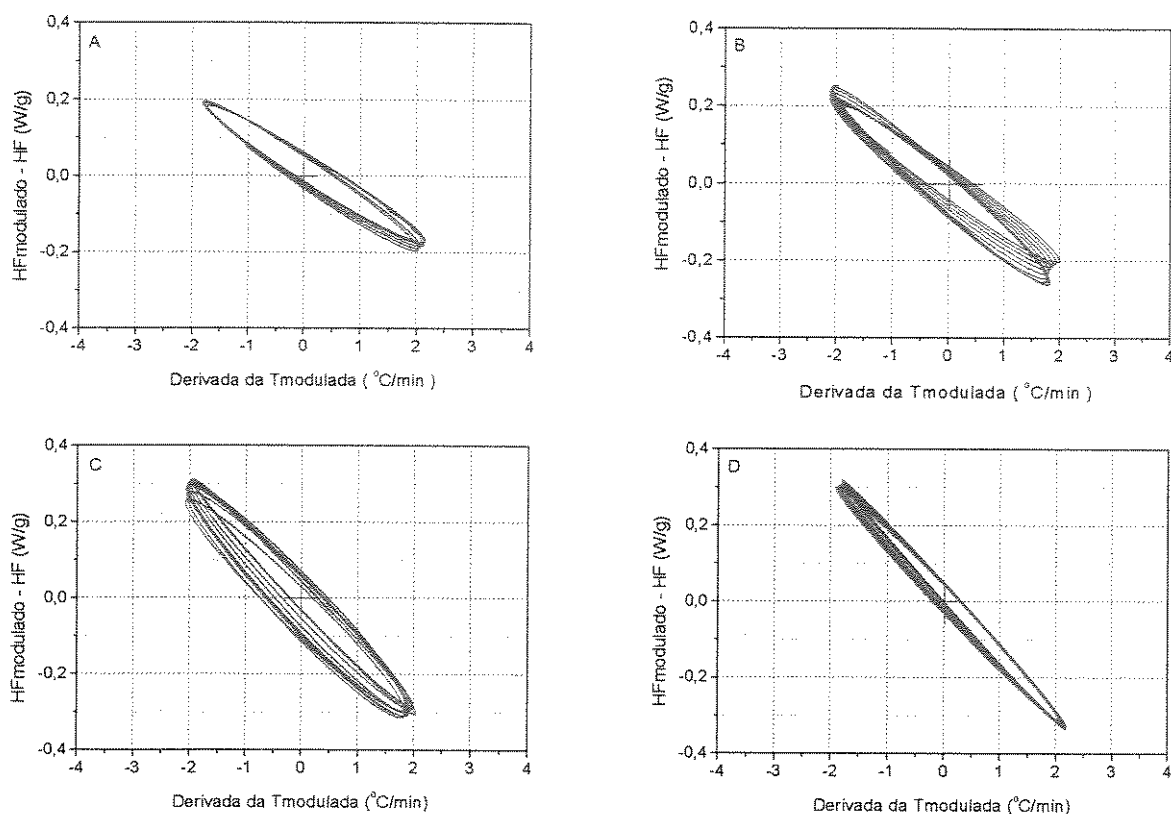


Figura 13. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

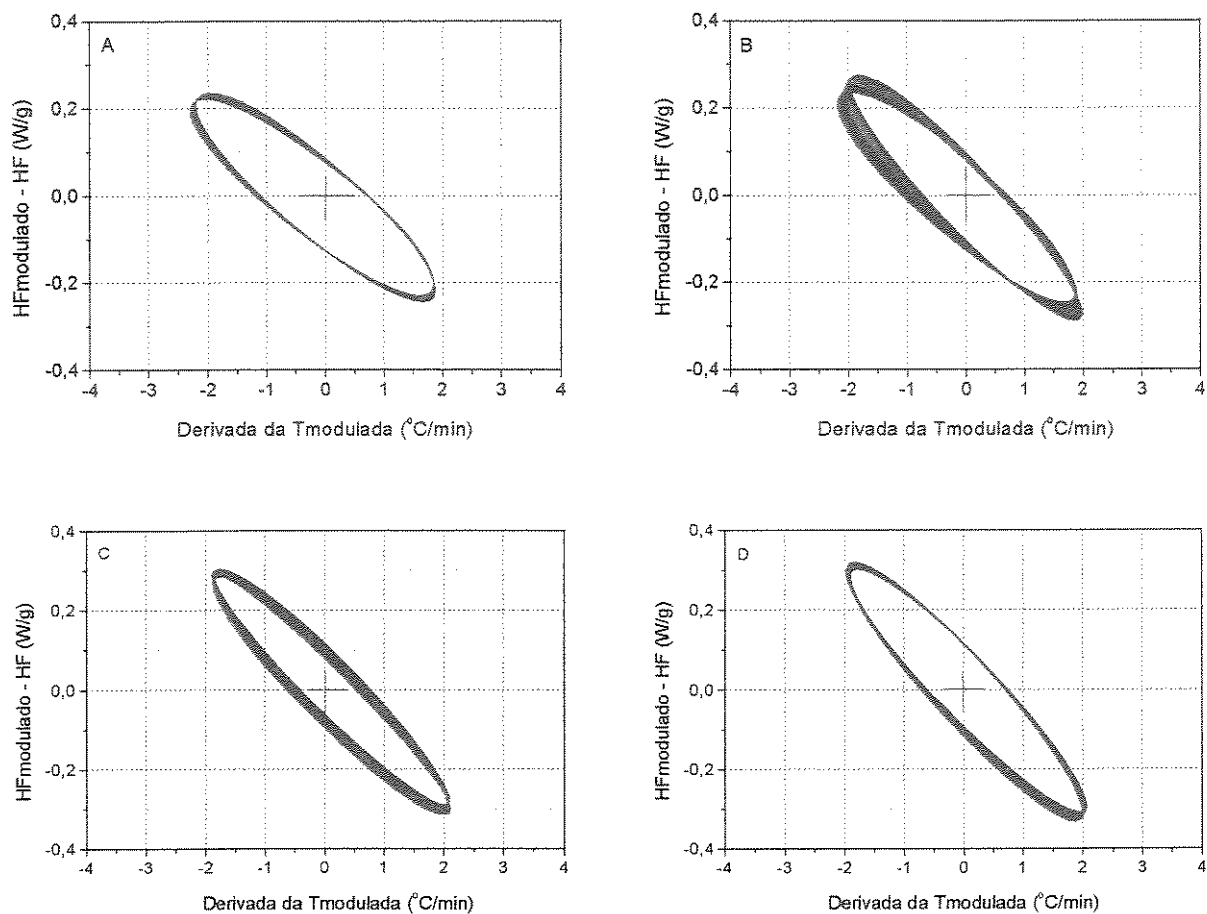


Figura 14. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 3 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

Nas Figuras 15 e 16 estão mostradas as figuras de Lissajous obtidas para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10, nas taxas de 5 °C/min e 3 °C/min, respectivamente. O experimento realizado com taxa de 3 °C/min resultou em elipses com diâmetro superior, o que pode estar associado a maior dissipação de calor. Observou-se para a região de transição vítrea e de fusão que houve uma pequena variação na inclinação das elipses (Figuras 15A e 16A), revelando mudanças nas propriedades do material (como a maior cristalinidade), a qual pôde ser observada pela não sobreposição das elipses em uma pequena faixa de temperaturas.

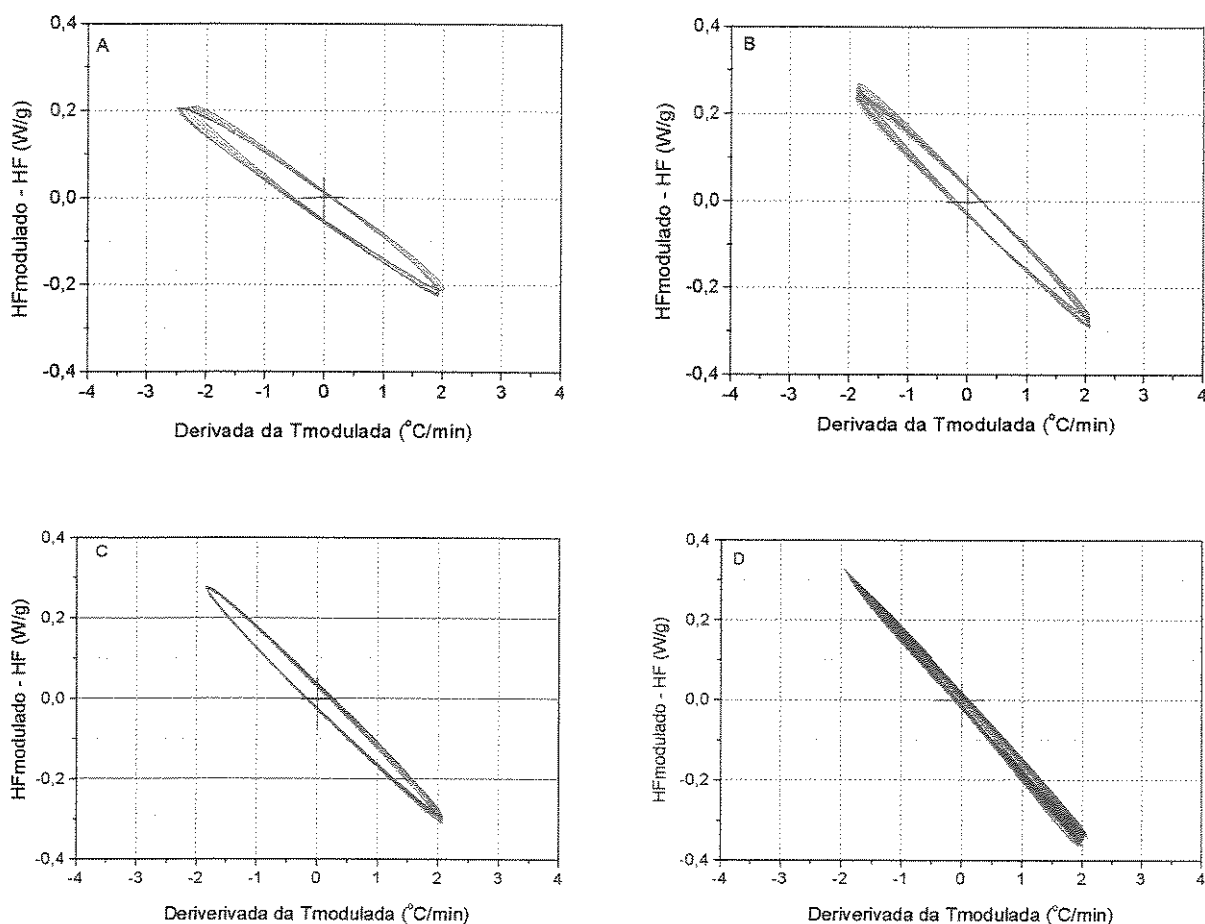


Figura 15. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

É possível observar que na faixa de temperatura de 140 °C a 200 °C (Figuras 15C e 16C), que compreende a fusão, que as elipses apresentam-se relativamente bem centralizadas, com razoável sobreposição, considerando-se a natureza endotérmica da fusão, que acarreta em desequilíbrio térmico durante o evento. Não houve mudança significativa da inclinação das elipses na fusão, mas foi observada uma variação significativa no diâmetro da elipse, o qual foi maior para a menor taxa de aquecimento. O aumento na dimensão da elipse pode está associado a resposta do material (fluxo de calor modulado) e à forma como é feita o aquecimento (parâmetros experimentais).

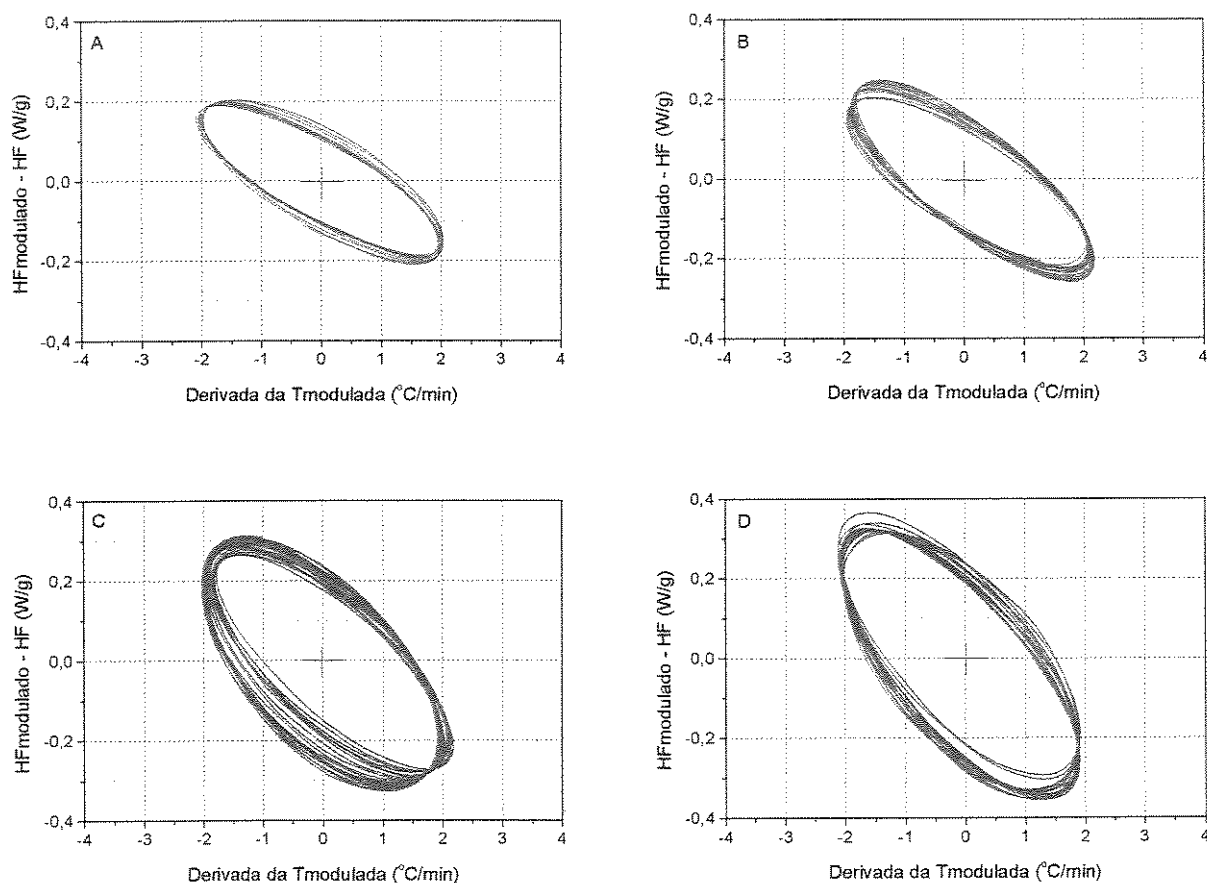


Figura 16. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 3 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

O número de ciclos de modulação que ocorrem na região da transição depende dos parâmetros utilizados para o experimento e da largura da transição avaliada. Do ponto de vista dos parâmetros experimentais é possível aumentar o número de ciclos na faixa de temperatura da transição variando a taxa de aquecimento ou o período de modulação.

As Figuras 17 e 18 apresentam o fluxo de calor reversível e a derivada da temperatura modulada em função da temperatura para as blendas 60 PVAL 88/PVP 360 e 60 PVAL 99/PVP 10, respectivamente. A associação destas duas curvas em um mesmo gráfico possibilita a contagem do número de ciclos de modulação que ocorrem na faixa de temperatura de uma transição.

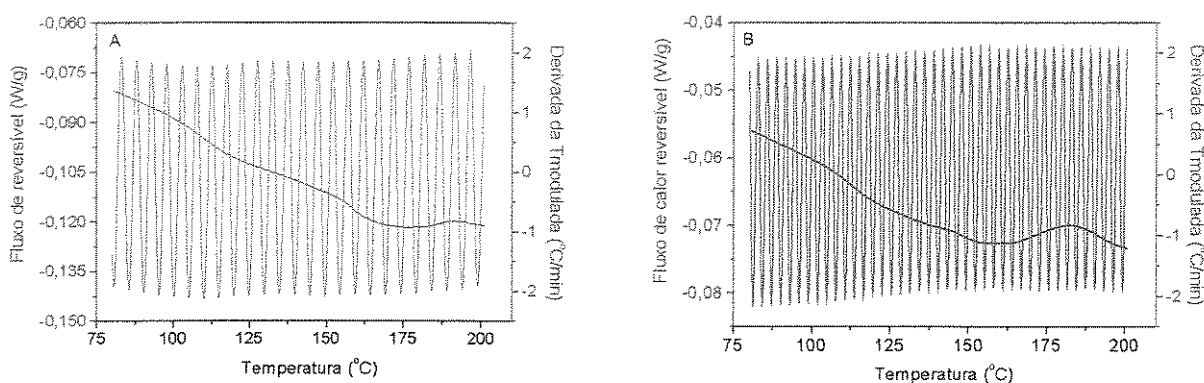


Figura 17. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min (A) e 3 °C/min (B). Amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

As duas taxas de aquecimento 5 °C/min e 3 °C/min apresentadas nas Figuras 17A e 17B, resultaram em 4 e 6 ciclos de modulação na faixa de temperatura da transição, respectivamente. Assim a taxa de aquecimento de 5 °C/min resultou em modulação que satisfaz o critério adotado por Wunderlich e Varma-Nair [37], o qual recomenda um mínimo de 4 ciclos de modulação, enquanto que a taxa de 3 °C/min satisfaz o critério adotado por Hill *et al.* [32], que recomenda um mínimo de 6 ciclos de modulação.

Similarmente à blenda 60 PVAL 88/PVP 360, obteve-se para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10 um número de ciclos de modulação na região de transição vítrea o qual foi considerado adequado (Figura 18). Com relação à fusão, observou-se mais que seis ciclos de modulação, de forma que ambas as taxas de aquecimento mostraram-se adequadas para o estudo do sistema em questão.

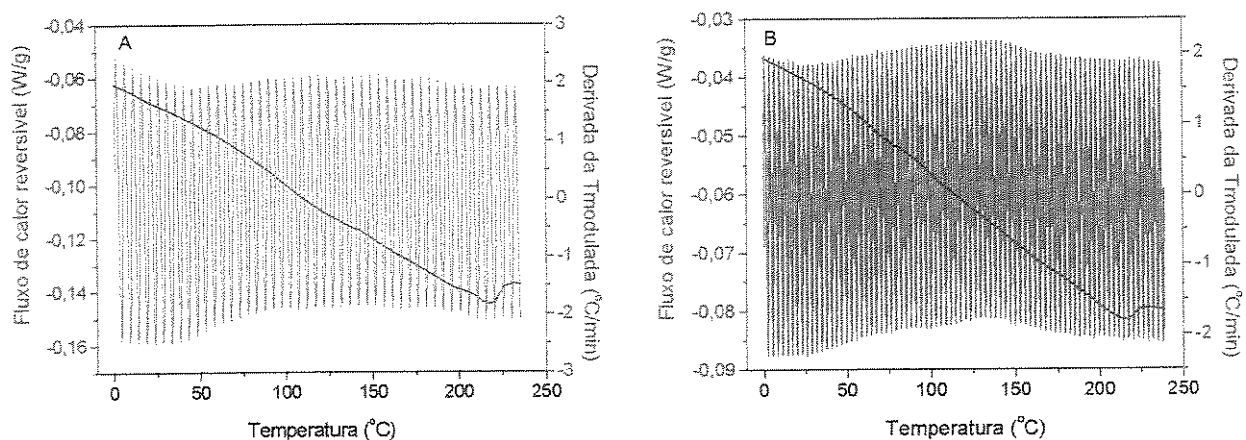


Figura 18. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min (A) e 3 °C/min (B). Amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

Nas Tabelas 8, 9, 10 e 11 estão apresentados os resultados relativos à transição vítrea (T_g , ΔC_p , ΔL), à temperatura de fusão (T_f) e à entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos das curvas de fluxo de calor reversível e fluxo de calor total (Figuras 12 e 13, respectivamente) para os quatro conjuntos de blendas que contém 60 % em massa de PVAL, quando a taxa de aquecimento foi variada, mantendo a amplitude de modulação em 2 °C e o período de modulação de 60 s.

Tabela 8. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10. Amplitude de modulação de 2 °C, período de 60 s e taxa de aquecimento variável.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
5	96	0,14	17	169	0,6	169	15
4	100	0,12	18	169	0,4	165	13
3	100	0,10	16	166	0,4	166	10

Tabela 9. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360. Amplitude de modulação de 2 °C, período de 60 s e taxa de aquecimento variável.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
5	110	0,11	14	170	2	160; 180	12
4	111	0,11	15	171	1	166; 177	16
3	111	0,10	13	163	1	178	11

Tabela 10. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10. Amplitude de modulação de 1,7 °C, período de 60 s e taxa de aquecimento variável.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
5	96	0,031	5	218	2	148; 220	9
4	97	0,082	13	214	5	166	16
3	97	0,034	6	213	1	158; 176	17

Tabela 11. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinadas a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360. Amplitude de modulação de 1,7 °C, o período de 60 s e taxa de aquecimento variável.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
5	132	0,11	16	222	0,5	170; 216	19
4	130	0,09	16	209	4	164; 216	19
3	130	0,10	18	163	6	153; 216	23

A variação da taxa de aquecimento, nos experimentos com os dois pares de blendas, praticamente não afeta a transição vítrea, porém observa-se uma maior influencia na temperatura de fusão. Em geral, a T_g aumenta com o aumento da taxa de aquecimento, porém, o efeito da taxa de aquecimento sob a temperatura da transição vítrea é difícil de se avaliar quando se usam taxas de aquecimento tão próximas (Tabelas 8, 9, 10 e 11). No DSC convencional, o aumento na T_g é da ordem de

10 a 15 °C quando se usam taxas de aquecimento que variam de 1 a 80 °C/min, tendo este fato sido demonstrado para vários polímeros estudados, tais como o poli(estireno), o poli(acetato de vinila) e o poli(carbonato de vinila) [76 - 78].

Para os polímeros a fusão não ocorre de forma isotérmica, como no caso das moléculas pequenas, por isso observa-se, para as macromoléculas, uma faixa de temperatura de fusão, definindo-se a T_f como a temperatura na qual a maior fração das lamelas funde. Para as blendas em questão observa-se o aumento da temperatura de fusão com o aumento da taxa de aquecimento, situação esta descrita como fusão em condições de superaquecimento. Este fenômeno é consequência da baixa mobilidade das cadeias poliméricas, comparativamente à moléculas pequenas.

Diferenças significativas entre os valores de entalpia de fusão foram obtidas das curvas do fluxo de calor reversível (Figura 11) e do fluxo de calor total (Figura 12). A menor entalpia de fusão observada nas curvas de fluxo de calor reversível tem sido explicada na literatura como proveniente da fusão de cristais preexistentes. Estes cristais após a fusão podem recrystalizar resultando em cristais com espessuras de lamelas maiores e, que portanto, irão se fundir a temperaturas maiores.

O fenômeno de recrystalização pode ser visualizado nas curvas do fluxo de calor total das blendas que contém o PVAL 99 (Figuras 12C e 12D), o qual se manifesta como um pico exotérmico de baixa intensidade antes da fusão. A recrystalização é correspondente a cristalização em condições de superesfriamento, não sendo um fenômeno reversível nas condições em que os experimentos são realizados, bem como a fusão dos cristais resultantes [79]. Assim, a fusão é observada tanto nas curvas do fluxo de calor total como nas curvas fluxo de calor irreversível.

As curvas de fluxo de calor reversível e irreversível, obtidas em experimentos com taxa de aquecimento de 3 °C/min, apresentaram uma razão sinal / ruído menor, dificultando a detecção da transição vítrea para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360, cuja transição vítrea é de baixa magnitude. O aumento da taxa de aquecimento para 5 °C/min possibilitou identificar a transição vítrea sem a interferência do ruído. Porém, uma menor estabilidade de modulação foi observada, em comparação à taxa de 3 °C/min.

4.1.2. Influência da amplitude de modulação

A amplitude da modulação da temperatura é um parâmetro, cuja variação é limitada pela capacidade de aquecimento e resfriamento do instrumento. Um aspecto a ser observado para a escolha da amplitude é a magnitude do evento térmico a ser determinado. Para um evento de baixa magnitude a melhor condição deve levar a um aumento de sensibilidade.

A amplitude de modulação pode ser variada de 0 °C a 10 °C, porém amplitudes menores que 0,1 °C e maiores que 3 °C não são recomendadas [10]. Para estudar o efeito da amplitude de modulação sobre as transições na blenda PVAL/PVP foram realizados experimentos mantendo-se a taxa de aquecimento em 5 °C/min com período de modulação de 60 s, sendo a amplitude de modulação variada de 0,5 °C a 2 °C.

As Figuras 19 e 21 apresentam as curvas de fluxo de calor reversível e as Figuras 20 e 22 as curvas do fluxo de calor total obtidas a diferentes amplitudes de modulação para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL. A transição vítrea pode ser visualizada facilmente, nas curvas de fluxo de calor reversível, assim com a fusão, em todas as amplitudes de modulação estudadas. Entretanto, a amplitude de modulação de 0,5 °C resultou em curvas com mais ruído.

As curvas de fluxo de calor total para as blendas que contém o PVAL 88 apresentaram a região de fusão larga, com mais de um pico, sugerindo que a cristalização do PVAL 88 gerou lamelas com diferentes espessuras ou que houve recristalização durante o aquecimento. O PVAL 88 apresenta uma maior quantidade de grupos acetato que atuam como defeitos na cadeia, interferindo tanto na cinética de cristalização como na distribuição de espessura das lamelas. Efeito similar não foi observado para as blendas que contém o PVAL 99, cujas curvas de fluxo de calor total apresentaram um único pico de fusão indicando que os cristais formados apresentam maior uniformidade em relação à espessura das lamelas.

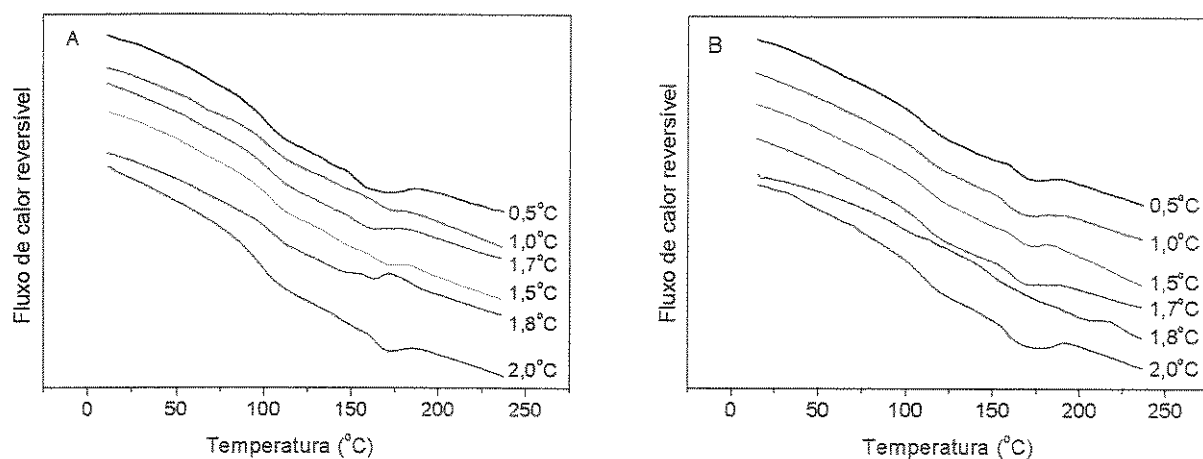


Figura 19. Fluxo de calor reversível em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL 88. 60 PVAL 88/PVP 10 (A) e 60 PVAL 88/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude variada.

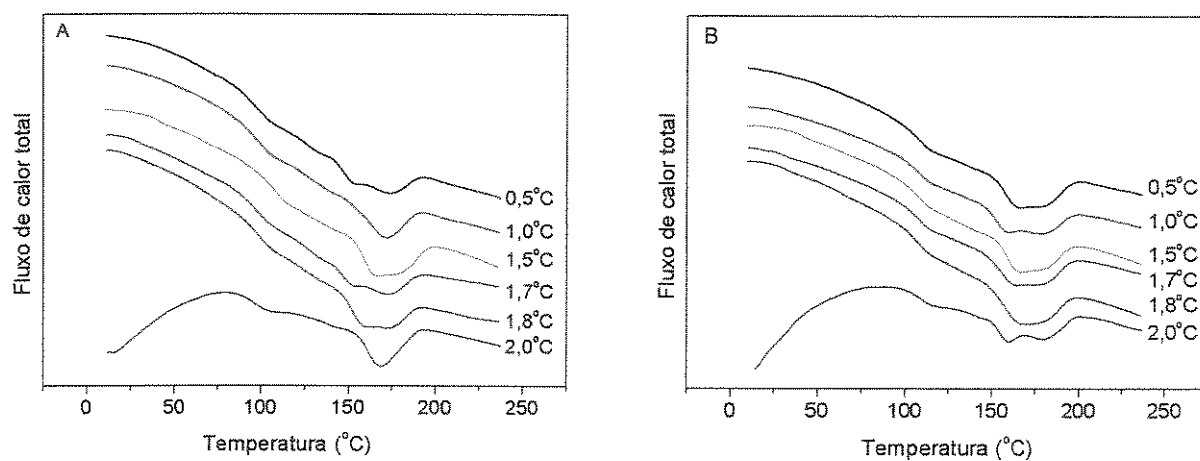


Figura 20. Fluxo de calor total em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL 88. 60 PVAL 88/PVP 10 (A) e 60 PVAL 88/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude variada.

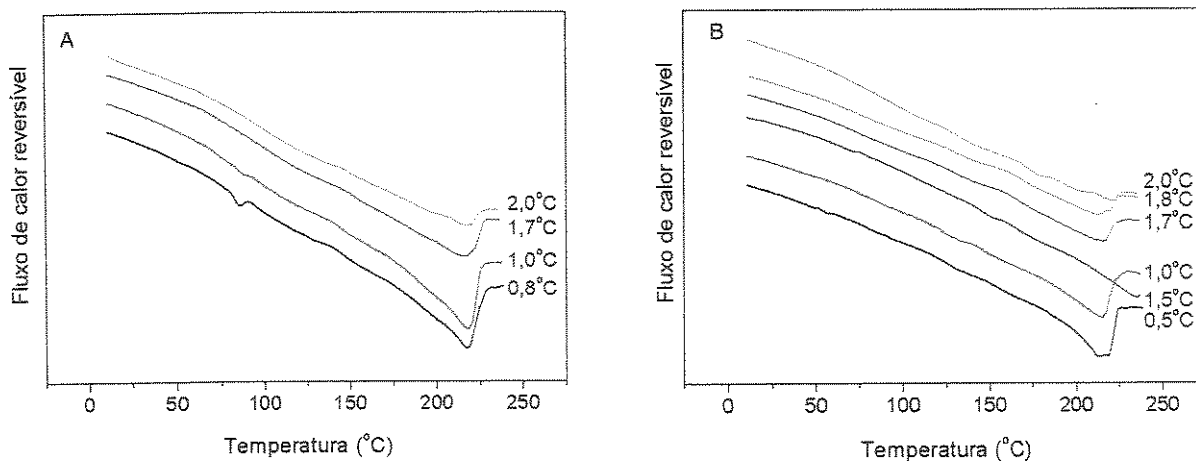


Figura 21. Fluxo de calor reversível em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL 99. 60 PVAL 99/PVP 10 (A) e 60 PVAL 99/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude variada.

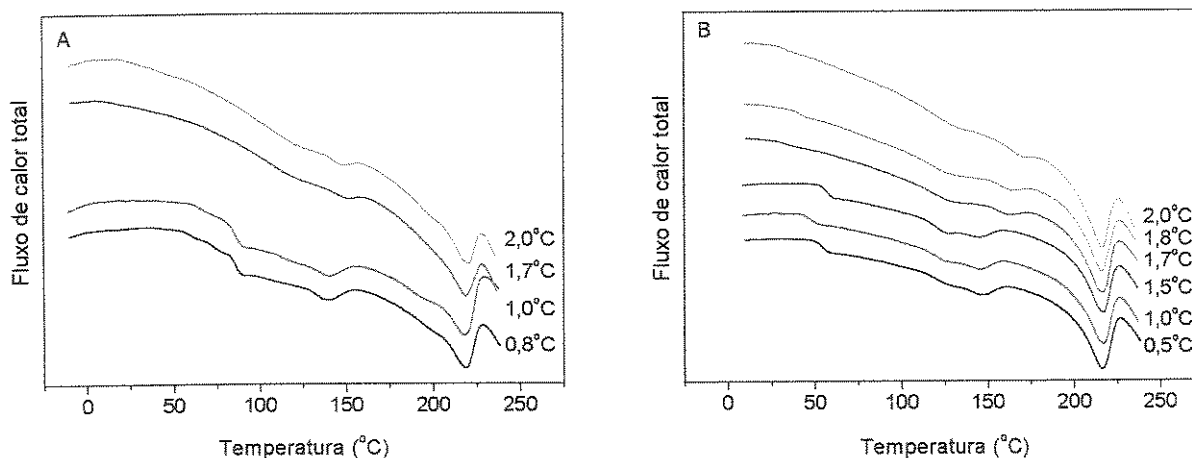


Figura 22. Fluxo de calor total em função da temperatura para as blendas contendo 60 % em massa de PVAL 99. 60 PVAL 99/PVP 10 (A) e 60 PVAL 99/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude variada.

Avaliação da estabilidade de modulação da temperatura

As Figuras 23 a 26 apresentam as figuras de Lissajous para as blendas 60 PVAL 88/PVP 360 e as Figuras 27 a 31 para as blendas 60 PVAL 99/PVP 360 com amplitude variando de 0,5 °C a 1,7 °C, para a faixa de temperatura que antecede a transição vítrea (50 a 75 °C), na região de transição vítrea (75 a 125 °C), durante a

fusão (150 °C a 200 °C) e após a fusão (200 °C a 240 °C). As elipses para a condição com 2,0 °C de amplitude para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360 encontram-se na Figura 13. Todas as figuras de Lissajous, elipses, foram colocadas na mesma escala para facilitar a avaliação do efeito da variação da amplitude, do grau de cristalinidade e da massa molar nas suas dimensões.

O aumento da amplitude de modulação, de 0,5 °C para 2,0 °C, resultou em aumento do diâmetro da elipse. Este fato indica que durante estes experimentos houve uma maior defasagem entre o sinal da temperatura modulada e o fluxo de calor modulado [36]. Esta defasagem pode ser associada a processos de absorção e liberação de calor durante o experimento.

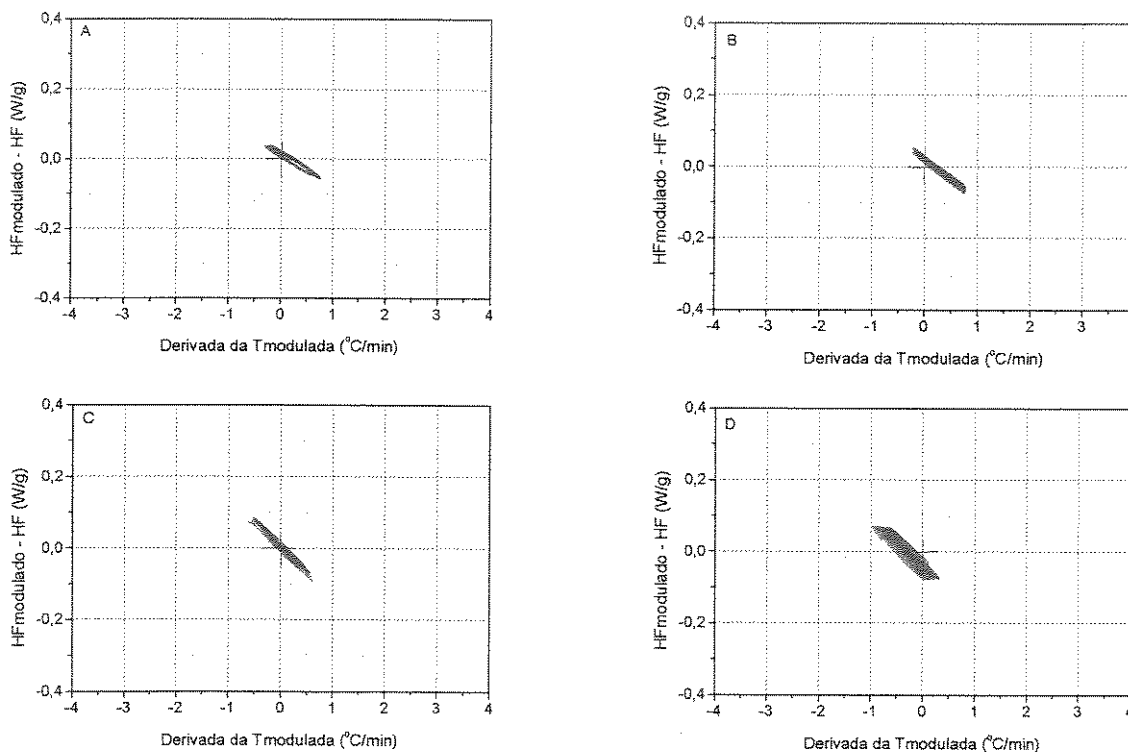


Figura 23. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 0,5 °C e período de modulação de 60 s.

O aumento da amplitude de modulação não implicou em menor estabilidade de modulação na região de temperatura entre 50 °C e 75 °C, porém para a região de

transição vítrea verificaram-se mudanças na inclinação das elipses, principalmente para as blendas que contém o PVAL 88 (Figuras 23 a 26), cuja transição vítrea tem maior magnitude do que a observada para as blendas que contém o PVAL 99. As mudanças de inclinação das elipses na região de transição vítrea, estão relacionadas as propriedades intrínsecas do polímero e deve refletir a variação de capacidade calorífica [36], a qual deve ser maior para as blendas que contém o PVAL 88, uma vez que estas apresentam uma maior fração de fase amorfa.

As elipses para as blendas que contém o PVAL 99 apresentam-se distorcidas e com menor estabilidade na região de fusão (Figuras 27D a 31D). A menor estabilidade de modulação na região de fusão para as blendas que contém o PVAL 99 é resultante da maior entalpia de fusão em função do maior grau de cristalinidade em relação às blendas que contém o PVAL 88. A endotermia do processo de fusão contribui para o “desequilíbrio” de temperatura no forno do DSC.

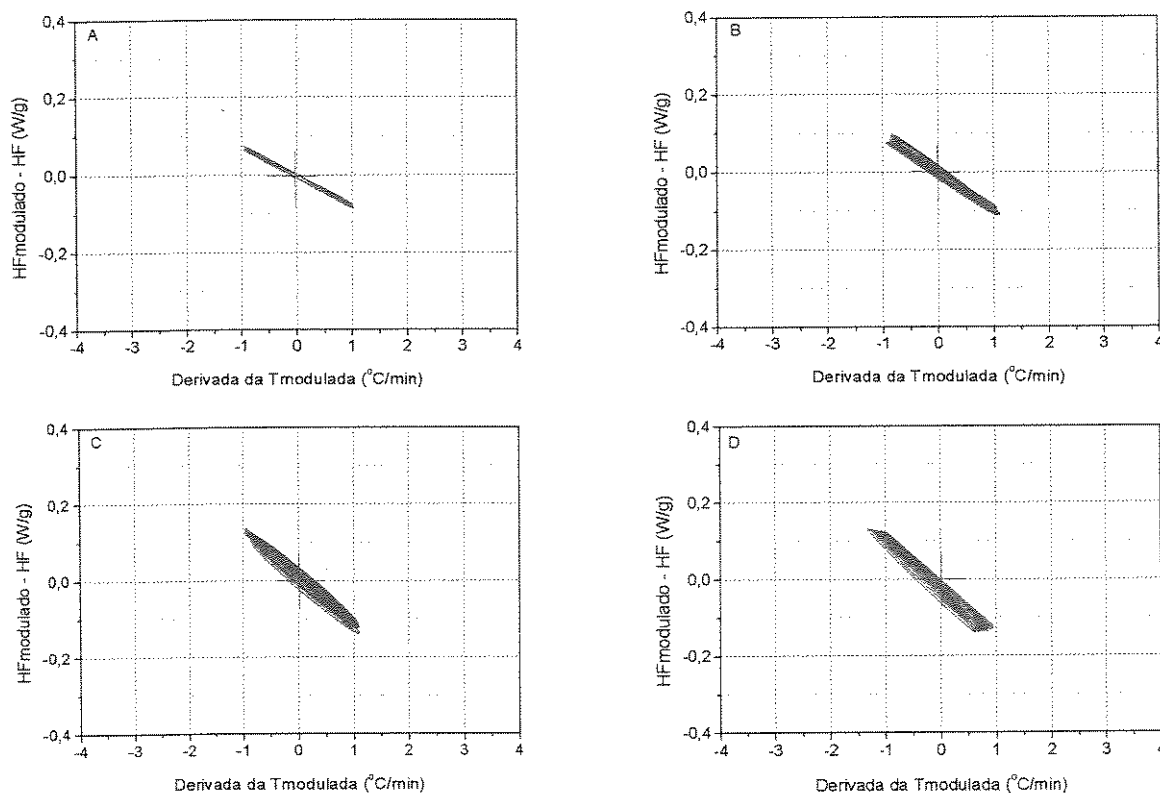


Figura 24. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,0 °C e período de modulação de 60 s.

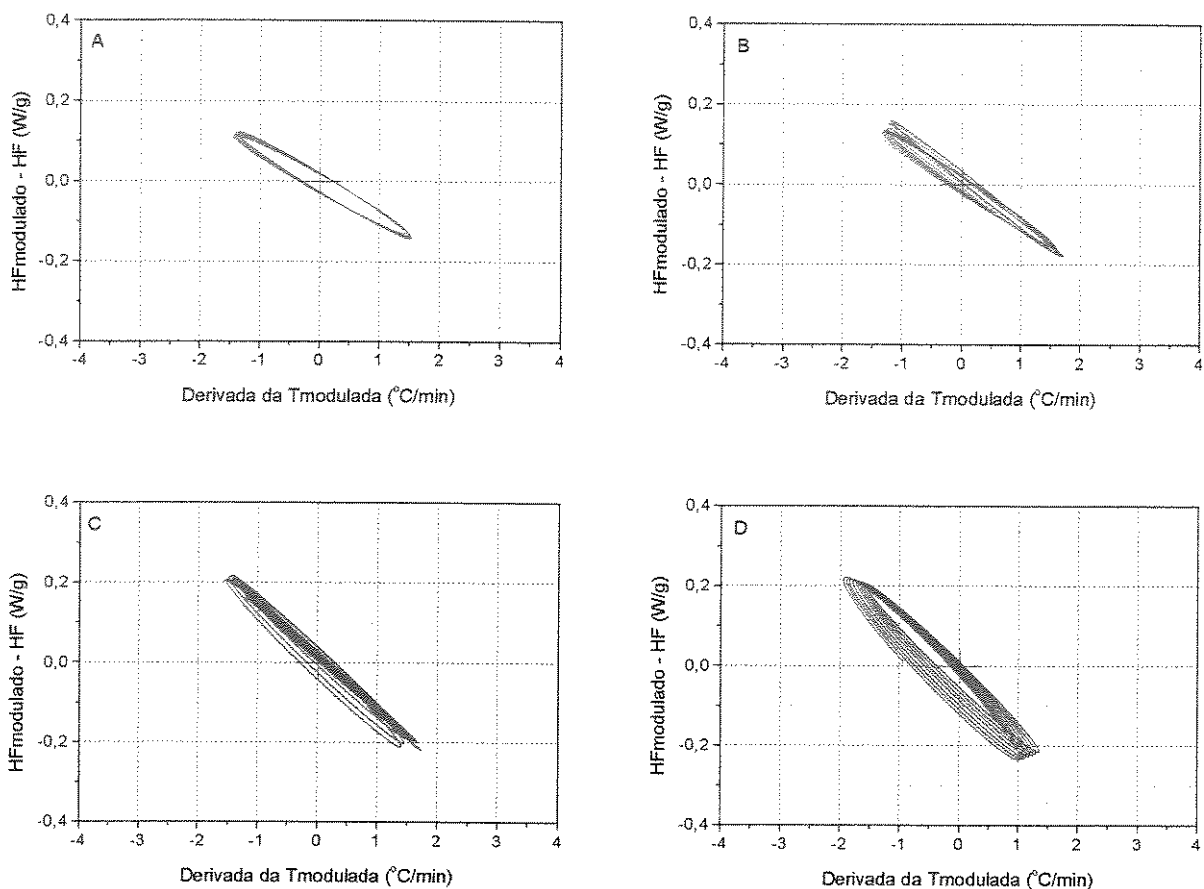


Figura 25. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,5 °C e período de modulação de 60 s.

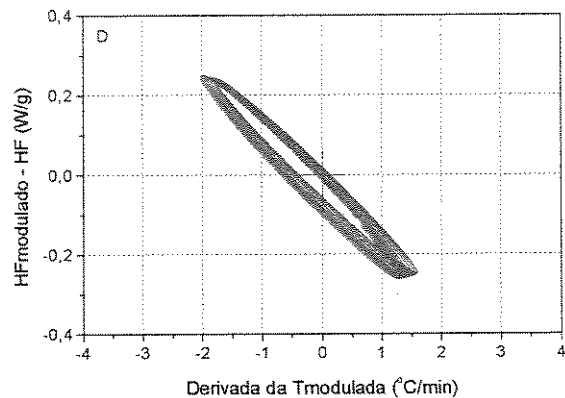
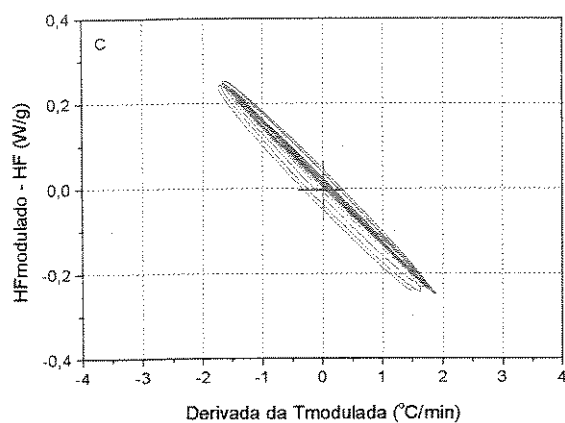
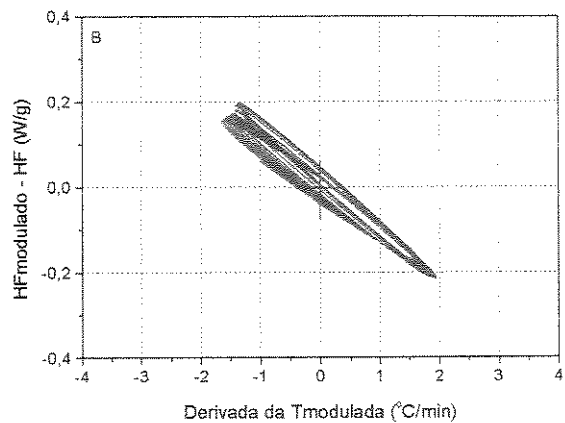
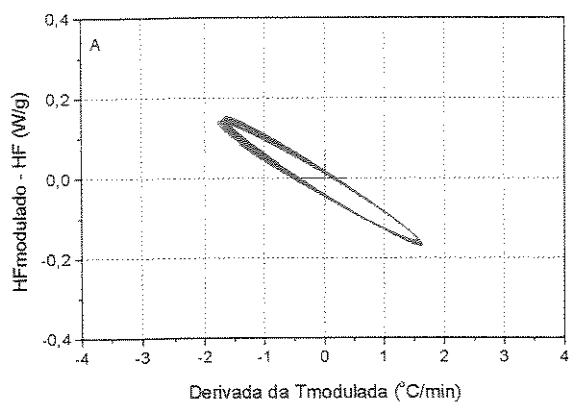


Figura 26. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

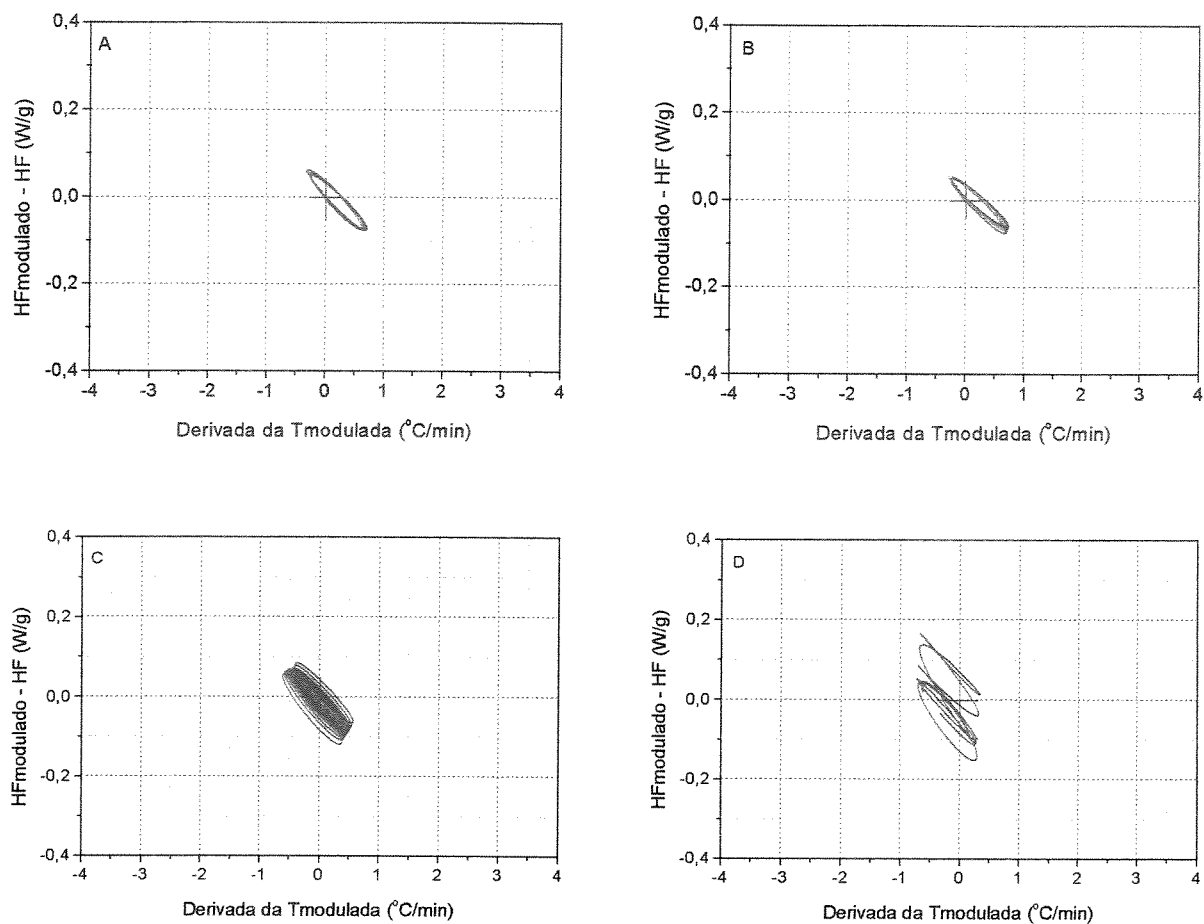


Figura 27. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 0,5 °C e período de modulação de 60 s.

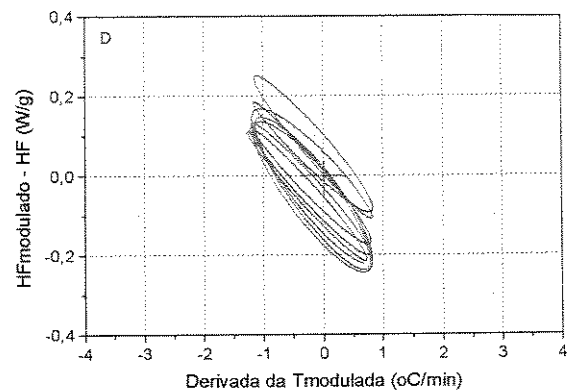
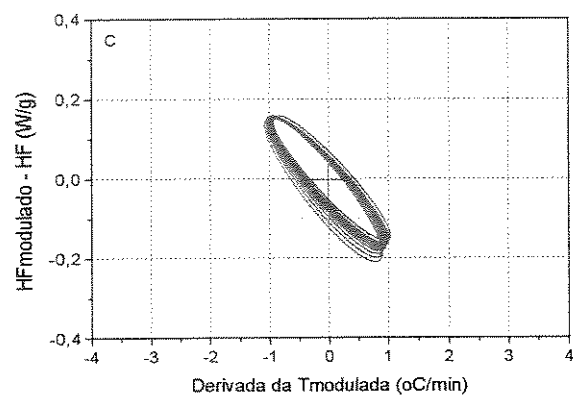
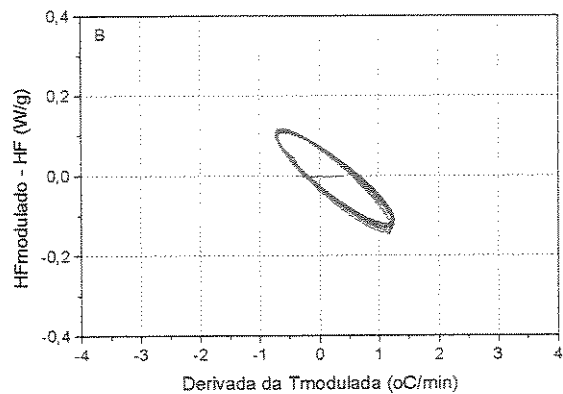
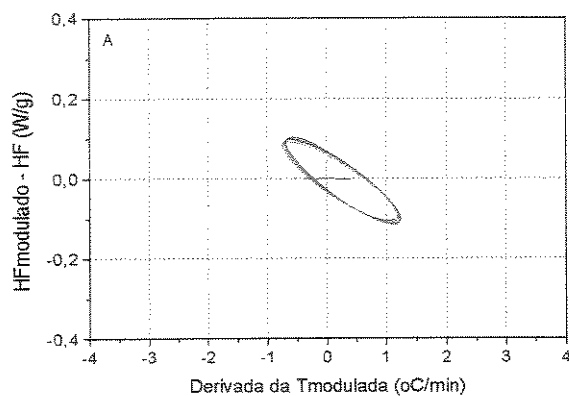


Figura 28. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,0 °C e período de modulação de 60 s.

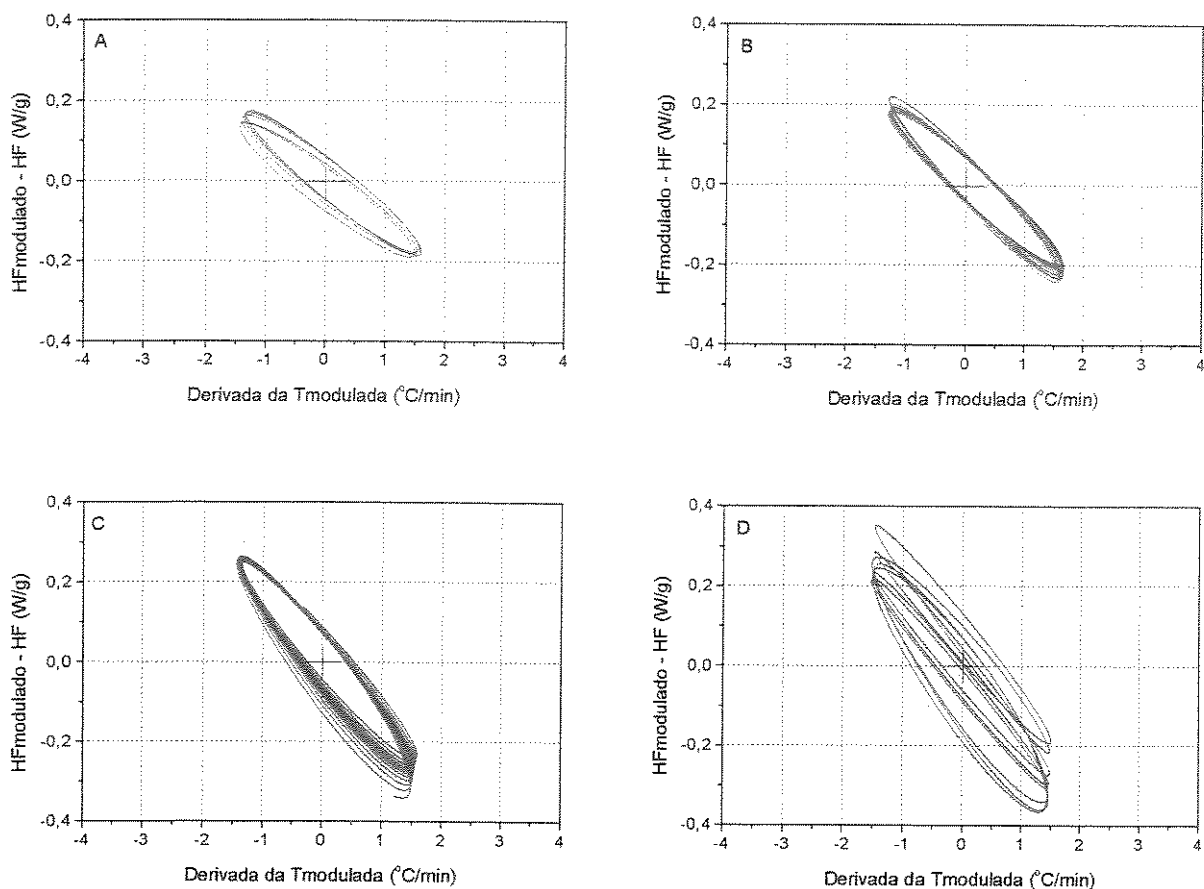


Figura 29. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,5 °C e período de modulação de 60 s.

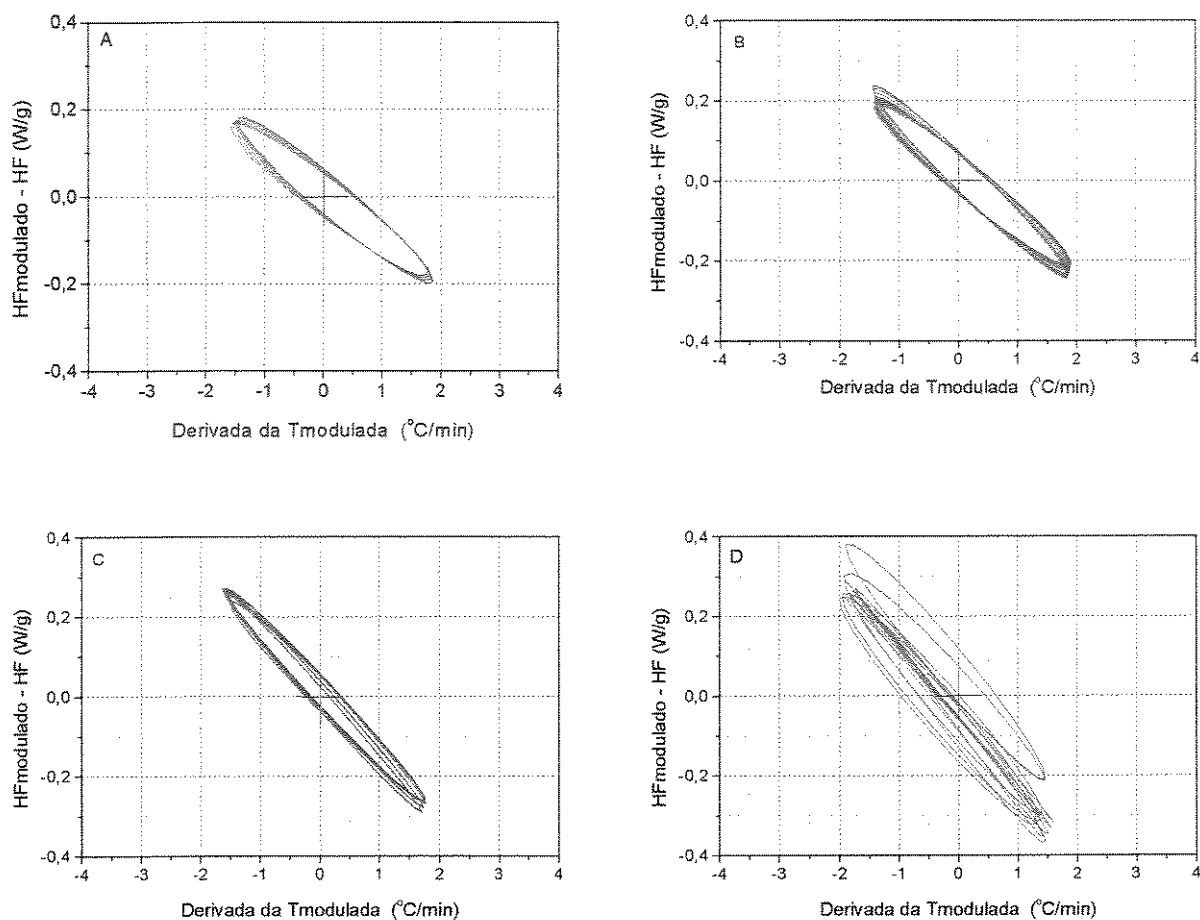


Figura 30. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

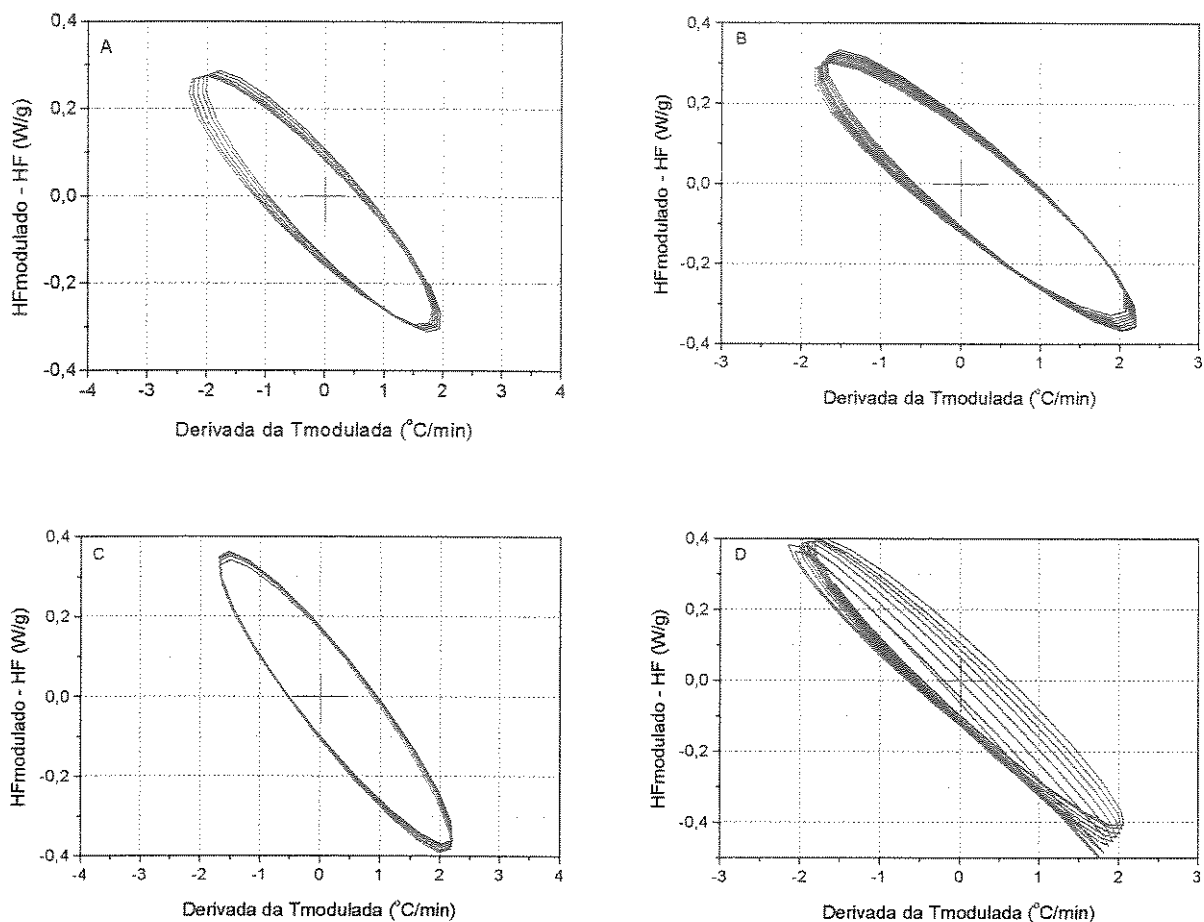


Figura 31. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

Comparando-se as elipses de Lissajous obtidas em experimentos com variação da amplitude de modulação observa-se que à medida que a amplitude de modulação aumenta ocorre um aumento na dimensão das elipses e também há uma diminuição gradual da estabilidade de modulação (menor sobreposição das elipses). A menor estabilidade de modulação da temperatura com o aumento da amplitude de modulação indica que o tempo necessário para que um ciclo de modulação seja executado à uma determinada taxa de aquecimento e período de modulação independe do material, no entanto, a escolha destes parâmetros deve ter como base as características da transição que está sendo avaliada (largura e intensidade).

Os resultados relativos à transição vítrea (T_g , ΔC_p , ΔL), à temperatura de fusão (T_f) e à entalpia de fusão (ΔH_f) obtidos das curvas de fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para todos os conjuntos de blendas que contém 60 % em massa de PVAL, quando a amplitude de modulação foi variada, mantendo a taxa de aquecimento em 5 °C/min e o período de modulação de 60 s, estão mostrados nas Tabelas 12, 13, 14 e 15.

Tabela 12. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinada a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de 60 s e amplitude de modulação variável.

Amplitude de modulação (°C)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0,5	100	0,13	17	159	1	156; 172	10
1,0	102	0,12	20	171	0,3	171	10
1,7	103	0,12	20	162	0,6	156; 172	11
1,8	104	0,10	16	162	0,2	160; 172	11
2,0	99	0,14	18	169	0,7	169	14

Tabela 13. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinada a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88 /PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de 60 s e amplitude de modulação variável.

Amplitude de modulação (°C)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0,5	110	0,11	18	171	0,7	167; 176	15
1,0	110	0,10	15	166	1	159; 178	13
1,7	111	0,10	16	169	1	164; 177	16
1,8	115	0,10	17	168	0,2	167	18
2,0	110	0,12	16	163	2	160; 180	10

Tabela 14. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinada a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99 /PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de 60 s e amplitude de modulação variável.

Amplitude de modulação (°C)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0,8	109	0,14	21	218	16	140; 218	3; 11
1,0	109	0,18	23	218	16	140; 218	27
1,7	96	0,27	43	215	12	153; 218	10
2,0	97	0,20	33	218	6	148; 220	11

Tabela 15. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinada a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de 60 s e amplitude de modulação variável.

Amplitude de modulação (°C)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0,5	126	0,11	17	215	7	140; 218	21
1,0	123	0,10	5	215	7	146; 217	20
1,7	128	0,27	19	215	7	163; 216	21
1,8	133	0,20	20	215	7	164; 216	20
2,0	133	0,19	16	222	1	170; 216	19

De acordo com os dados apresentados (Tabelas 12 a 15) há um ligeiro deslocamento da temperatura de transição vítrea para temperaturas mais altas com o aumento da amplitude de modulação, porém os valores de ΔH_f foram pouco afetados pela variação da amplitude de modulação. O deslocamento da T_g é consequência do aumento da taxa instantânea de aquecimento com o aumento da amplitude.

O aumento da amplitude de modulação associado a taxas de aquecimento altas resultou em maior sensibilidade para a detecção da transição vítrea, sendo este fato observado principalmente para as blendas que contém o PVAL 99 (Figura 22), cujo maior grau de cristalinidade afeta a mobilidade molecular, aumentando o tempo de relaxação. A sensibilidade é proporcional à taxa de aquecimento instantânea, com o aumento da amplitude de modulação uma maior taxa de aquecimento instantânea é alcançada, conferindo um aumento de sensibilidade, sem sacrificar a resolução [16].

Amplitudes de modulação altas são viáveis de serem executadas em taxas de aquecimentos baixas, no entanto quando não existe mais a possibilidade de variar a taxa de aquecimento deve-se variar o período de modulação, ou seja, diminuir a frequência com que a modulação é executada.

Para as blendas que contém o PVAL 99 recomenda-se o uso de amplitudes altas para a detecção da transição vítrea. Já para as blendas que contém o PVAL 88, pode-se usar amplitudes menores, uma vez que a transição vítrea destas blendas tem maior magnitude.

As amplitudes de modulação de 1,7 °C e 1,8 °C, associadas à taxa de aquecimento de 5 °C/min resultaram em experimentos com maior estabilidade de modulação quando comparadas ao experimento com 2 °C.

4.1.3. Influência do período de modulação

O período de modulação está relacionado ao número de ciclos de modulação que ocorrem em determinada faixa de temperatura.

Através das Figuras 32 e 33 é possível avaliar de forma qualitativa o efeito do período de modulação nas respostas obtidas para as blendas PVAL/PVP. Os experimentos foram conduzidos à taxa de 5 °C/min e amplitude de 2 °C para as blendas com o PVAL 88 e de 1,7 °C para as blendas contendo o PVAL 99. Os períodos de modulação avaliados foram: 40, 60, 80 e 100 s.

Para os experimentos realizados usando período de modulação de 40 s, associado com as amplitudes de 2 °C para a blenda contendo o PVAL 88, e de 1,7 °C para a blenda contendo o PVAL 99, verificou-se a supressão do pico de fusão, na curva do fluxo de calor reversível (Figura 32) enquanto que na curva do fluxo de calor total (Figura 33) a fusão aparece de forma bem definida.

A região de transição vítrea para as blendas que contém o PVAL 88 foi facilmente identificada em todos os períodos avaliados, porém para as blendas que contém o PVAL 99 a maior sensibilidade para identificar a transição vítrea foi alcançada em períodos acima de 60 s.

As curvas do fluxo de calor total (Figura 33) apresentaram as regiões de transição vítrea e de fusão de forma mais definida do que a observada na componente do fluxo de calor reversível, porém as curvas obtidas em experimentos usando período de 40 s apresentaram mais ruído, enquanto que nos experimentos com período de 100 s a fusão tornou-se muito larga, principalmente para as blendas que contém o PVAL 88 (Figura 33A e 33B).

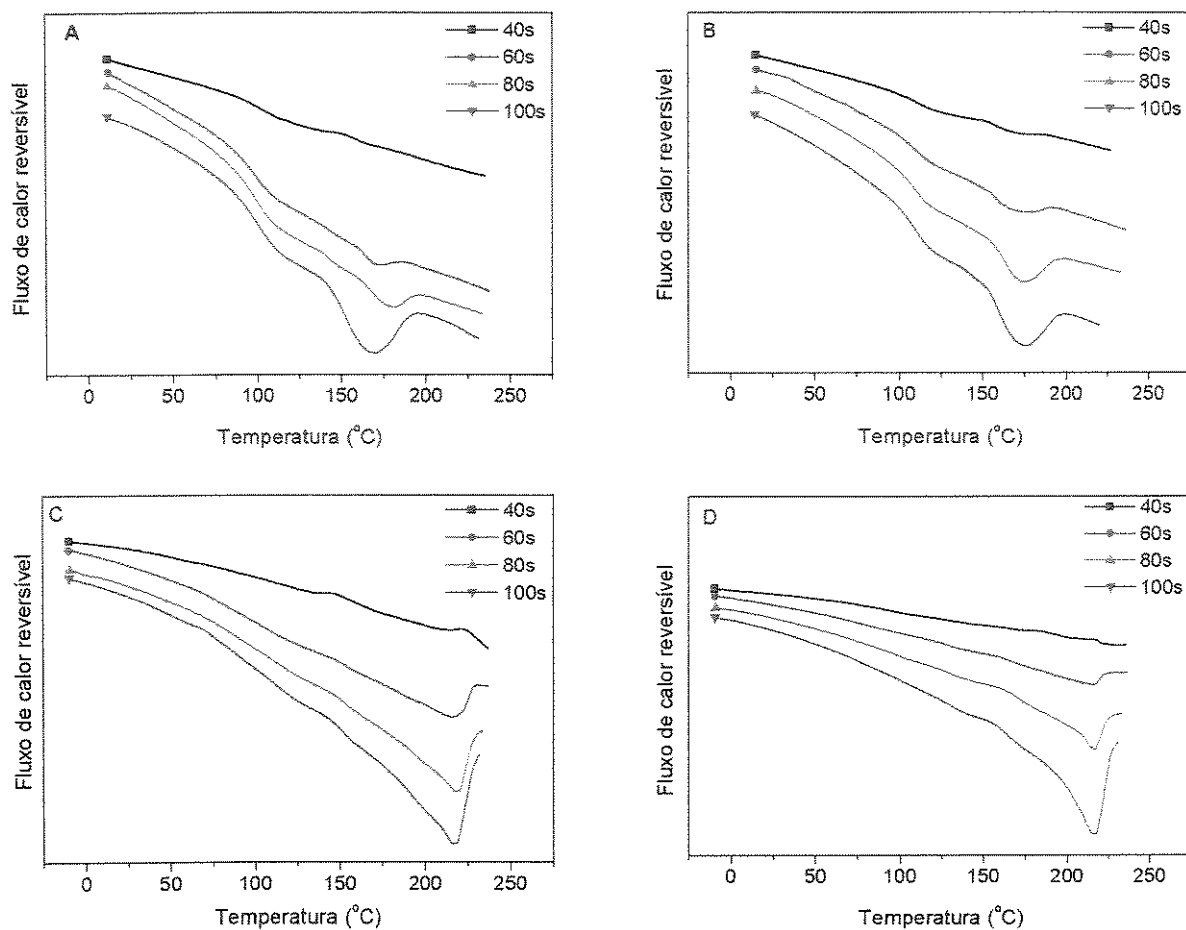


Figura 32. Fluxo de calor reversível em função da temperatura para as blendas contendo 60% em massa de PVAL. 60 PVAL 88/PVP 10 (A), 60 PVAL 88/PVP 360 (B), 60 PVAL 99/PVP 10 (C) e 60 PVAL 99/PVP 360 (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C (A e B) e 1,7 °C (C e D) e período de modulação variado.

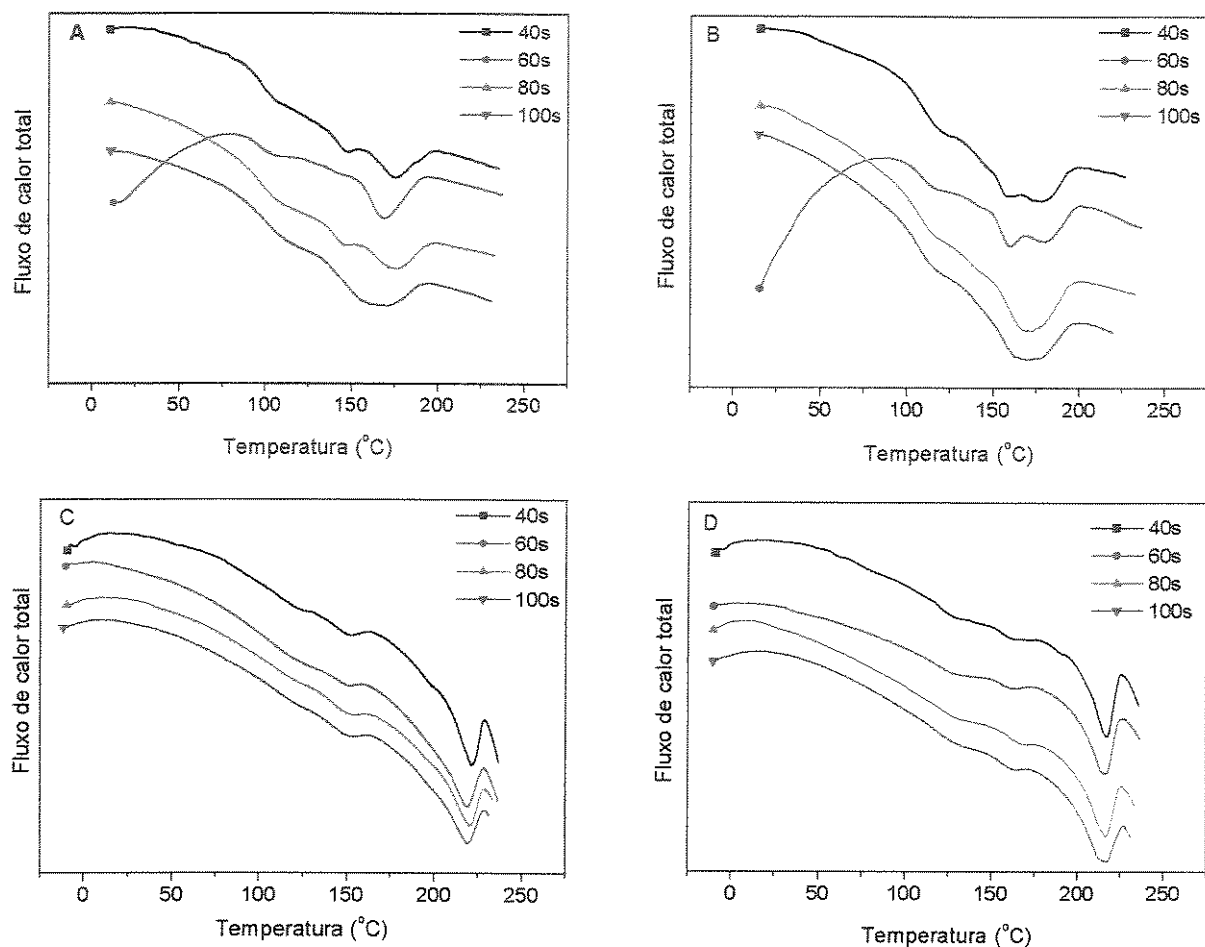


Figura 33. Fluxo de calor total em função da temperatura para as blendas contendo 60% em massa de PVAL. 60 PVAL 88/PVP 10 (A), 60 PVAL 88/PVP 360 (B), 60 PVAL 99/PVP 10 (C) e 60 PVAL 99/PVP 360 (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C (A e B) e 1,7 °C (C e D) e período de modulação variado.

Avaliação da estabilidade de modulação da temperatura

Nas Figuras 34 a 41 a qualidade de modulação da temperatura é avaliada para os experimentos realizados utilizando períodos de modulação de 40 s, 60 s, 80 s e 100 s, associados à taxa de aquecimento de 5 °C/min e amplitudes de 2 °C, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10 (Figuras 34 a 37) e de 1,7 °C, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360 (Figuras 38 a 41).

Para os períodos de modulação a partir de 60 s a estabilidade de modulação é melhor estabelecida, no entanto, nas regiões onde ocorrem as transições observa-se ocasional perda da estabilidade.

A forma das elipses de Lissajous com a variação do período de modulação também pode ser associada com a variação do grau de cristalinidade do PVAL e com a massa molar do PVP. A região de transição vítrea para as blendas que contém o PVAL 88 e o PVAL 99 apresenta mudança de inclinação das elipses, refletindo as mudanças nas propriedades, como a variação de capacidade calorífica nesta região. O diâmetro da elipse aumentou quando foi utilizado o PVP 360 (Figuras 38 a 41 e Figuras 6 a 9), indicando uma menor defasagem entre o fluxo de calor modulado e a temperatura modulada para estas blendas. No caso da blenda que contém o PVP 360 as relaxações são mais lentas como resultado do maior tamanho da cadeia polimérica.

Na região de fusão observa-se uma maior estabilidade de modulação da temperatura (elipses mais sobrepostas e centralizadas) para as blendas com menor grau de cristalinidade (Figuras 34C a 41C), em comparação com a estabilidade de modulação apresentada para as blendas que contém o PVAL 99. Esta maior estabilidade conferida às blendas que contém o PVAL 88, comparando-se as mesmas condições experimentais, reside no fato das blendas que contém o PVAL 88 apresentarem maior número de grupos acetato, os quais interferem na cristalização. Com o aumento do período de modulação as elipses, na região de fusão, apresentam menor distorção em sua forma, indicando melhor adequação dos parâmetros de modulação aos tempos de relaxação do material.

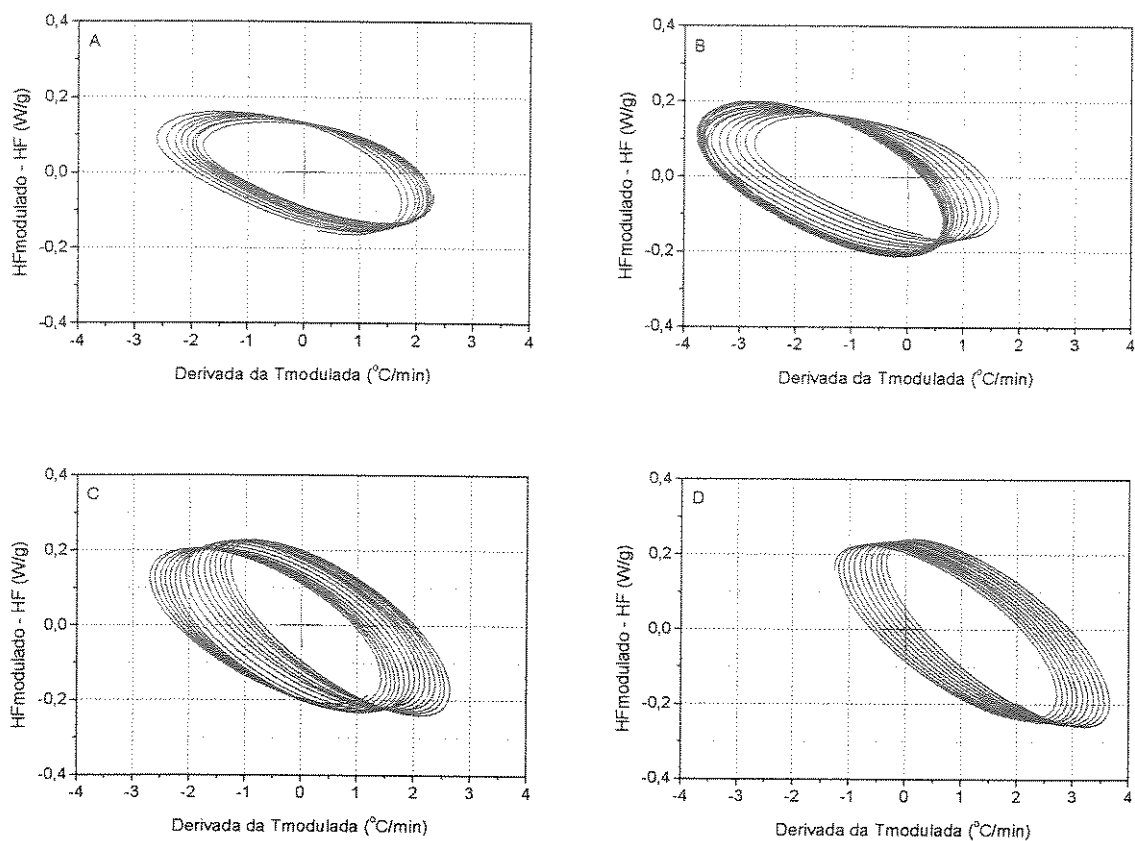


Figura 34. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 40 s.

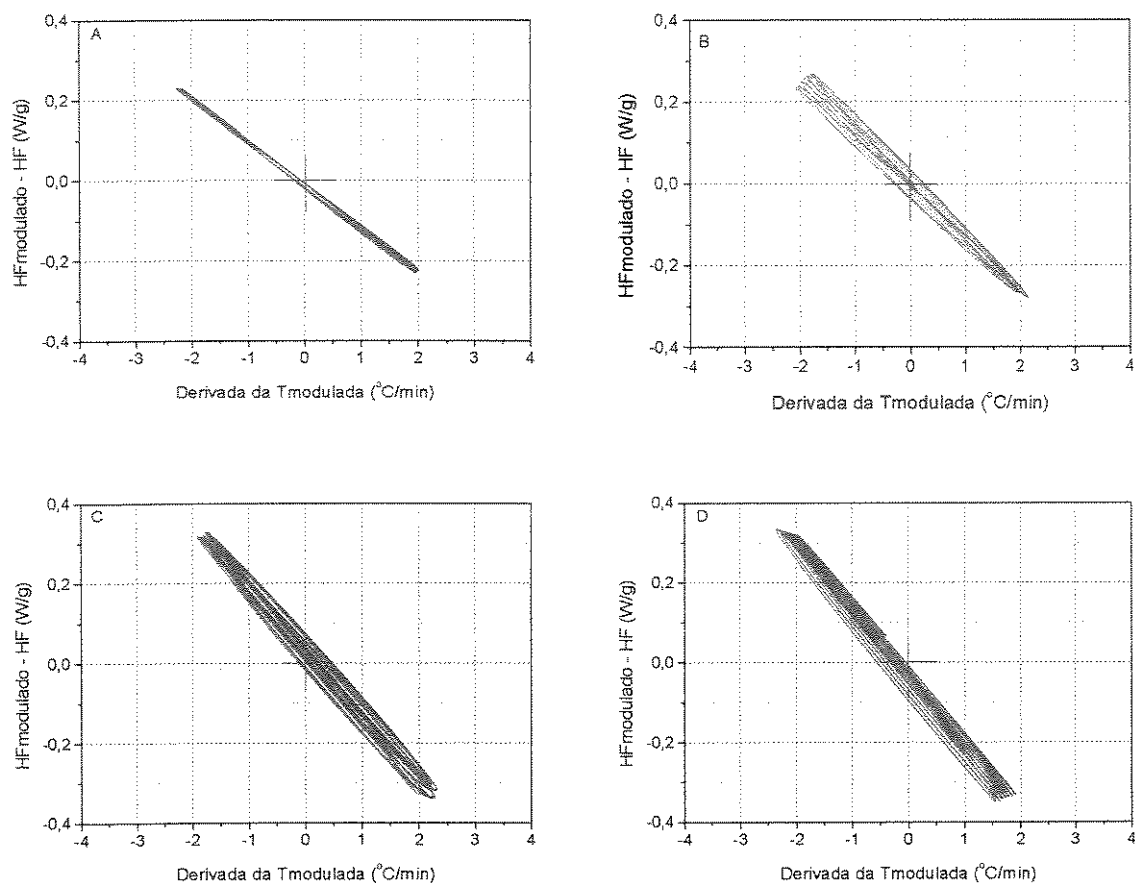


Figura 35. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

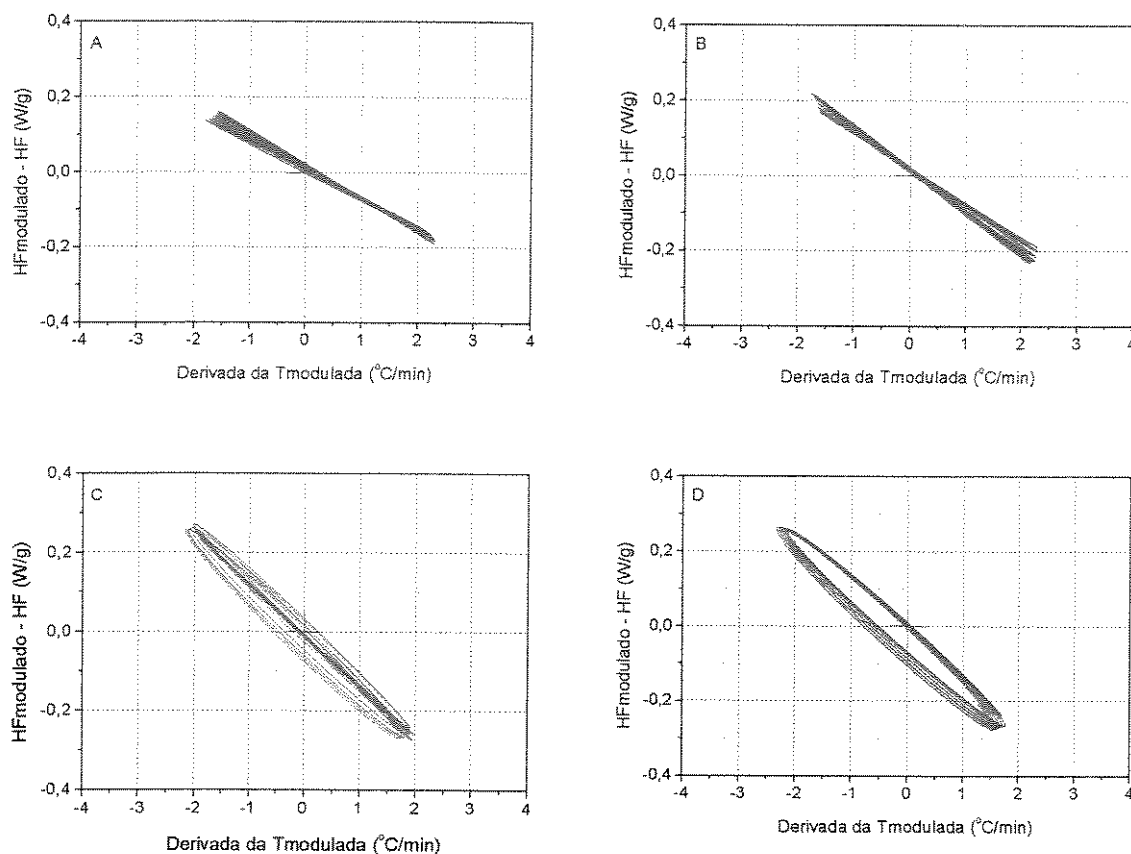


Figura 36. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 80 s.

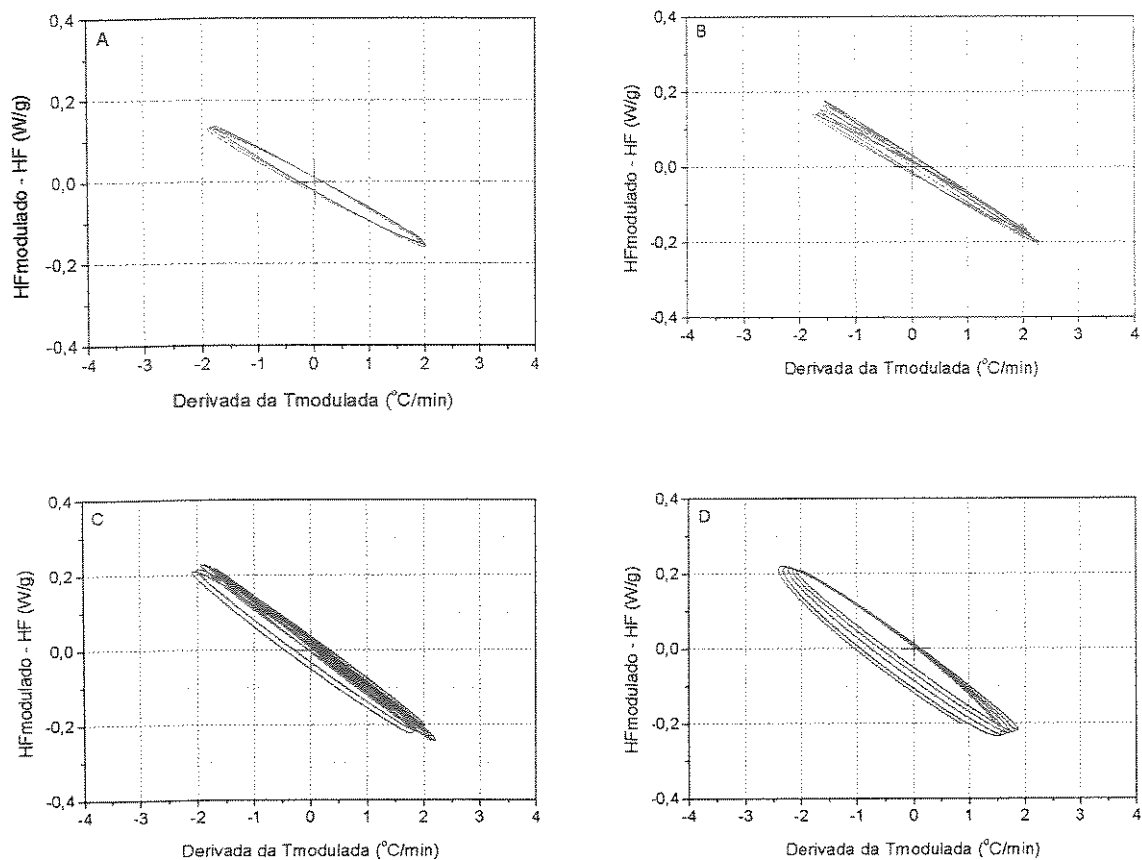


Figura 37. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 100 s.

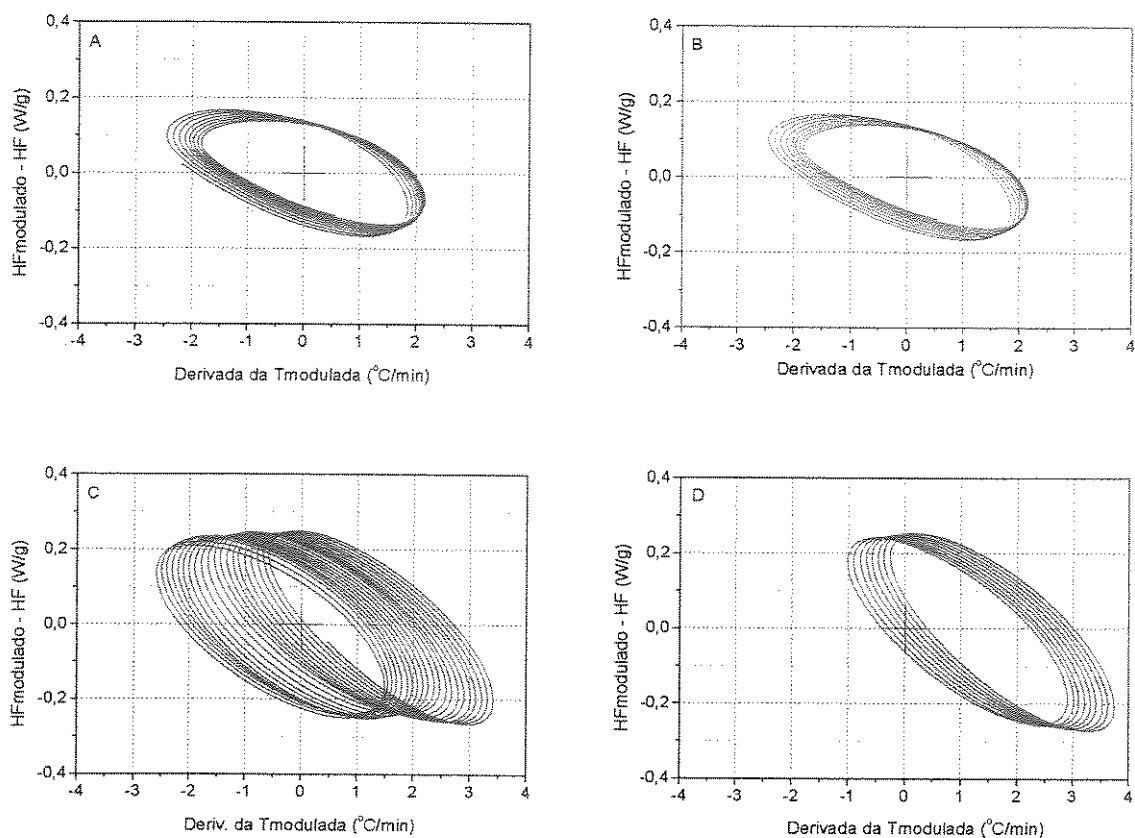


Figura 38. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 40 s.

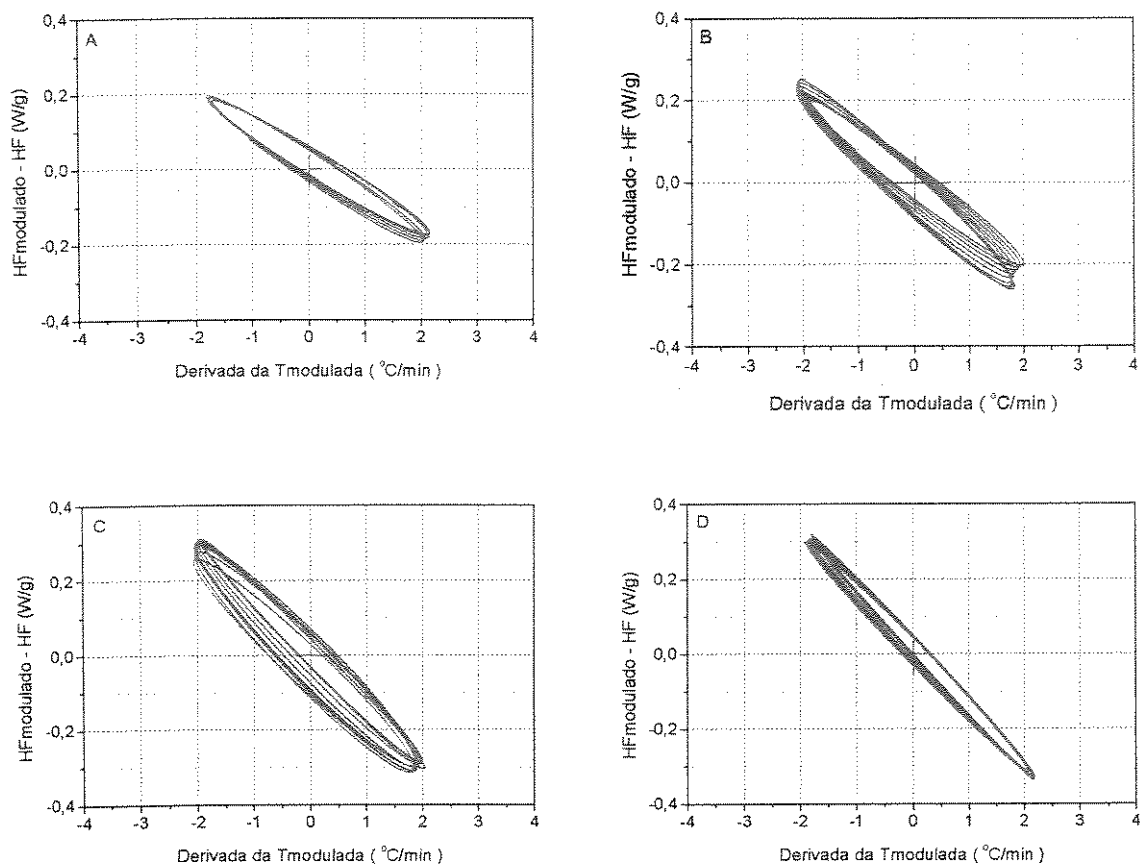


Figura 39. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

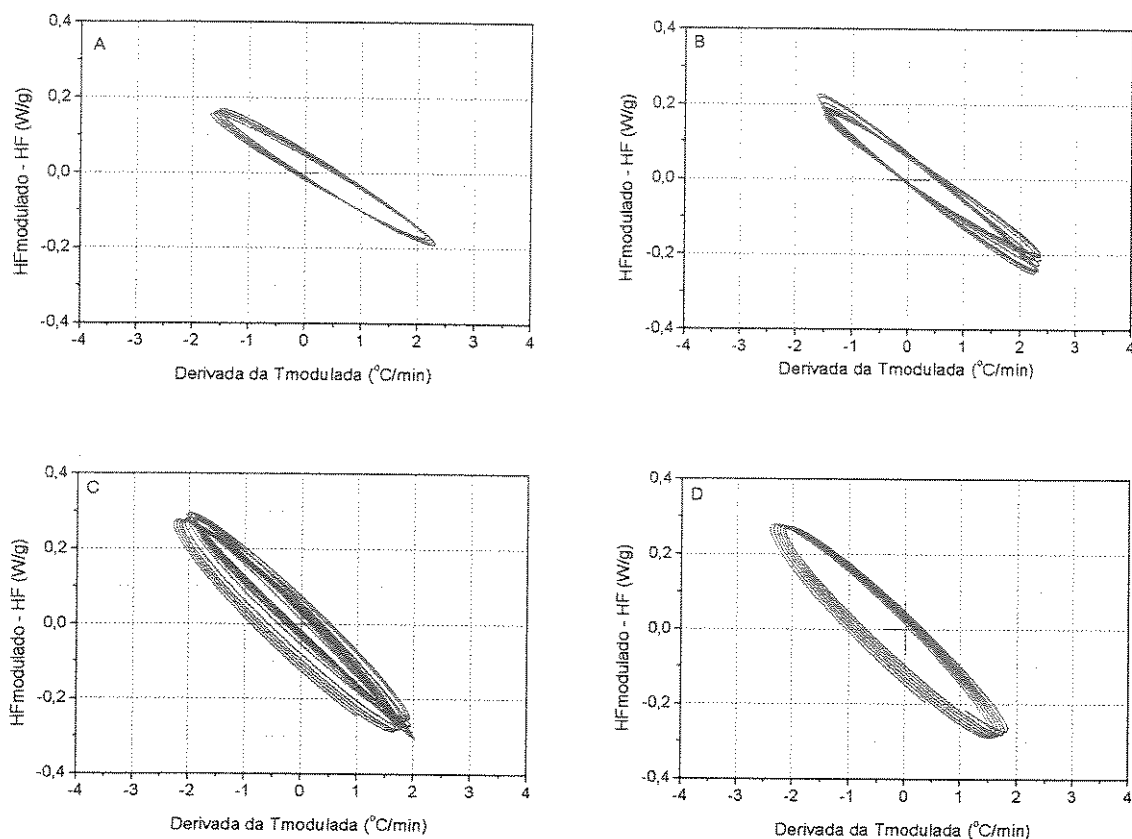


Figura 40. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 80 s.

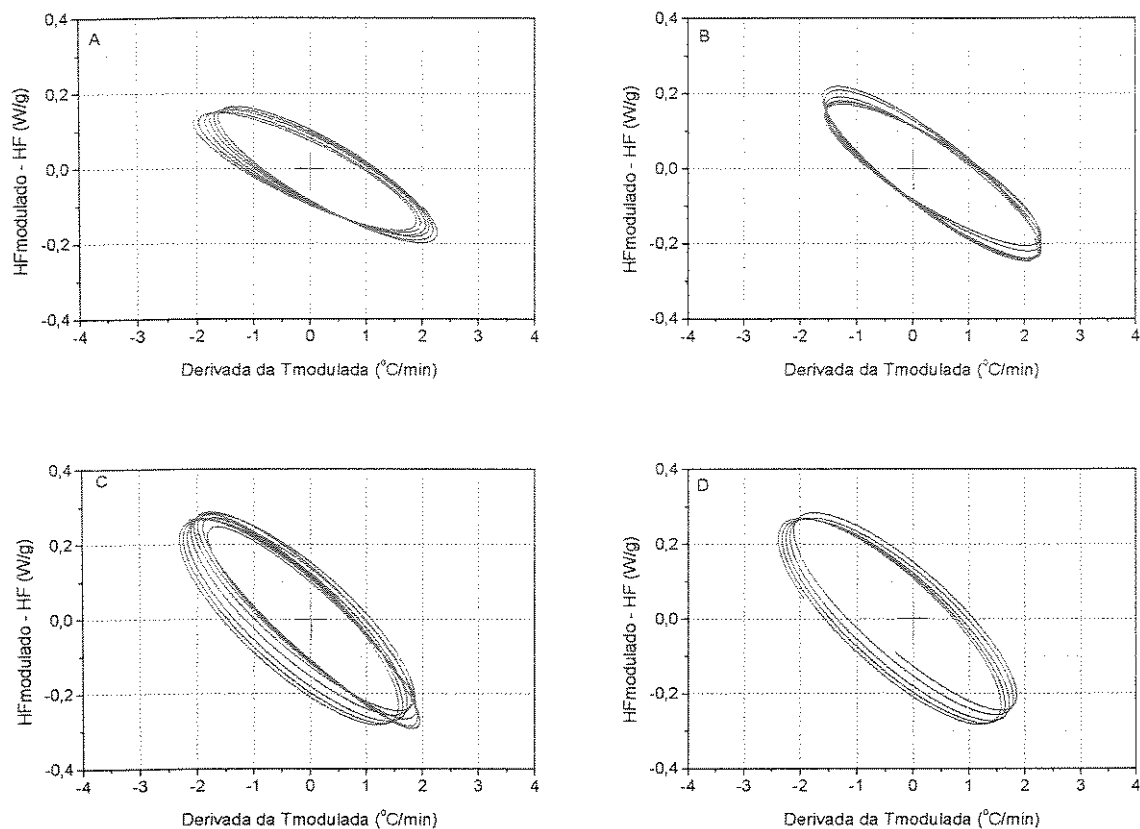


Figura 41. Figuras de Lissajous para a blenda 60 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 100 s.

Analisando o critério de número de ciclos na faixa de temperatura da transição, observa-se que o número de ciclos para o período de 40 s ultrapassa 6 ciclos na faixa de temperatura da transição vítrea (Figura 42A e 43A). Apenas para o período maior, 100 s, o número de ciclos na região de transição vítrea para as blendas 60 PVAL 88/PVP 10 e 60 PVAL 88/PVP 360 não foi satisfatório, ocorrendo menos de 4 ciclos de modulação (Figura 42B e 43B).

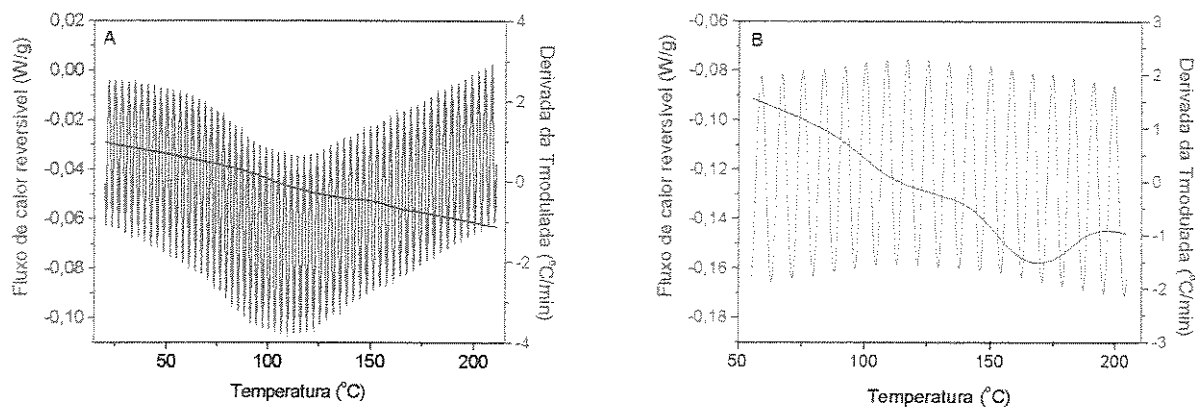


Figura 42. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 40 s (A) e 100 s (B).

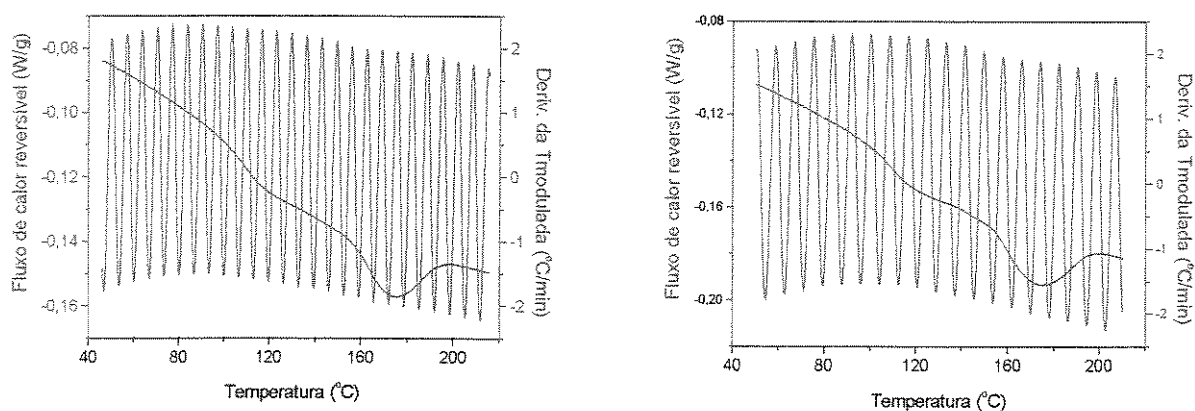


Figura 43. Fluxo de calor reversível e modulação da temperatura em função da temperatura, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 40 s (A) e 100 s (B).

Os resultados relativos à transição vítrea (T_g , ΔC_p , ΔL), à temperatura de fusão (T_f) e à entalpia de fusão (ΔH_f), obtida das curvas de fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, quando o período de modulação foi variado, estão apresentados nas Tabelas 16, 17, 18 e 19.

A dependência da temperatura transição vítrea com o período de modulação pode ser observada nas Tabelas 16, 17, 18, e 19. A tendência de aumento da temperatura da transição vítrea com a diminuição do período de modulação está associada a escala de tempo do experimento, onde uma maior temperatura instantânea é alcançada em tempo menor, levando a transição vítrea a ser detectada em temperaturas mais elevadas. Para a fusão da fase cristalina do PVAL a diminuição do período de modulação também deveria levar ao aumento da T_f , no entanto este comportamento pode ser mascarado pela forma de cristalização, a qual se reflete na espessura e perfeição das lamelas.

Há uma tendência de aumento da entalpia de fusão com o aumento do período de modulação na curva do fluxo de calor reversível, mostrando que os efeitos de reorganização e recristalização tornam-se possíveis durante o aquecimento e que estão diretamente associados ao tempo do experimento. Comportamento semelhante foi observado para experimentos realizados, em DSC convencional, para os polímeros: poliestireno [27], diversos polietilenos e para o polipropileno [72].

Com o aumento do período de modulação da temperatura os sinais da transição vítrea e da fusão tornam-se mais intensos. O aumento do período possibilita que a amostra passe um tempo maior em uma determinada “temperatura”, levando a um maior equilíbrio, o que resulta em ganho de sensibilidade e de resolução.

Através dos experimentos realizados com variação do período de modulação foi possível observar que períodos baixos, associados com taxas de aquecimento e amplitudes altas oferecem dificuldades na estabilização de modulação.

O critério de números de ciclos que ocorrem na faixa de temperatura da transição vítrea, para as blendas que contém o PVAL 88, não foi satisfeito apenas para os experimentos realizados com período de 100 s, amplitude de 2 °C e taxa de 5 °C/min.

A variação do período de modulação para as blendas PVAL/PVP demonstrou

que a transição vítrea e a fusão das blendas são processos dependentes do período de modulação. Isto é, com o aumento do período a temperatura de transição vítrea diminui, enquanto que a entalpia de fusão aumenta. Os períodos de 60 s e 80 s mostraram-se os mais adequados, do ponto de vista da estabilidade de modulação e do número de ciclos que ocorrem na faixa de temperatura da transição.

Tabela 16. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinada a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para as blendas 60 PVAL 88/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período variável.

Período (s)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
40	101	0,07	19	-	-	147; 175	14
60	96	0,17	20	169	0,6	169	14
80	95	0,20	21	148; 178	2	148; 173	14
100	97	0,21	24	167	7	162	15

Tabela 17. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinada a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 88/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período variável.

Período (s)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
40	111	0,07	17	-	-	158; 177	19
60	110	0,13	17	169	2	160; 180	16
80	107	0,18	18	173	5	168	22
100	109	0,22	20	173	8	165	22

Tabela 18. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinada a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período variável.

Período (s)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
40	107	0,15	53	-	-	221	13
60	93	0,24	40	218	10	220	16
80	98	0,31	44	218	7	220	18
100	99	0,28	38	218	11	220	13

Tabela 19. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), determinada a partir do fluxo de calor reversível e fluxo de calor total, para a blenda 60 PVAL 99/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período variável.

Período (s)	Fluxo de calor reversível					Fluxo de calor total	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
40	124	0,11	40	-	-	217	22
60	127	0,15	25	215	7	216	19
80	129	0,09	11	217	12	217	20
100	131	0,08	8	216	33	165; 217	19

4.2. Estudo do comportamento das blendas de Poli(álcool vinílico) e poli(vinilpirrolidona)

As condições utilizadas para a modulação da temperatura, no DSC modulado, para experimentos com as blendas de PVAL/PVP em diferentes composições, foram determinadas com base nos experimentos realizados com as blendas contendo 60 % em massa de PVAL e 40 % em massa de PVP.

Para as blendas com diferentes composições de PVAL 88, os parâmetros utilizados para a modulação da temperatura foram: taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s. Para as blendas contendo o PVAL 99, em diferentes composições, a taxa de aquecimento e o período de modulação foram os mesmos, mas a amplitude de modulação foi de 1,7 °C.

As curvas de fluxo de calor total, fluxo de calor irreversível, fluxo de calor reversível e capacidade calorífica em função da temperatura, para as quatro séries de blendas e para os polímeros puros, encontram-se nas Figuras 44 a 47. Nas Tabelas 20 a 27 são apresentados os valores de temperatura de transição (T_g), variação de capacidade calorífica (ΔC_p), largura da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão(T_f), e variação de entalpia (ΔH_f), obtidos das curvas de fluxo de calor reversível e fluxo de calor irreversível para os quatro conjuntos de blendas.

O PVAL 88 e o PVAL 99 apresentam, segundo a curva do fluxo de calor reversível, a temperatura de transição vítrea, T_g , em torno de 73 °C e 77 °C, respectivamente. Enquanto que o PVP 10 apresenta a T_g em 163 °C e o PVP 360 a T_g apresenta-se em 181 °C. A menor temperatura de transição vítrea observada para o PVAL com 88 % de hidrólise está associada a maior mobilidade das cadeias resultante do maior volume livre no estado vítreo. Os grupos acetato presentes no PVAL dificultam o empacotamento das cadeias no estado vítreo, gerando um maior volume livre. Já no PVAL 99, o volume livre deve ser menor, com conseqüente diminuição da mobilidade das cadeias, o que implica em maior T_g .

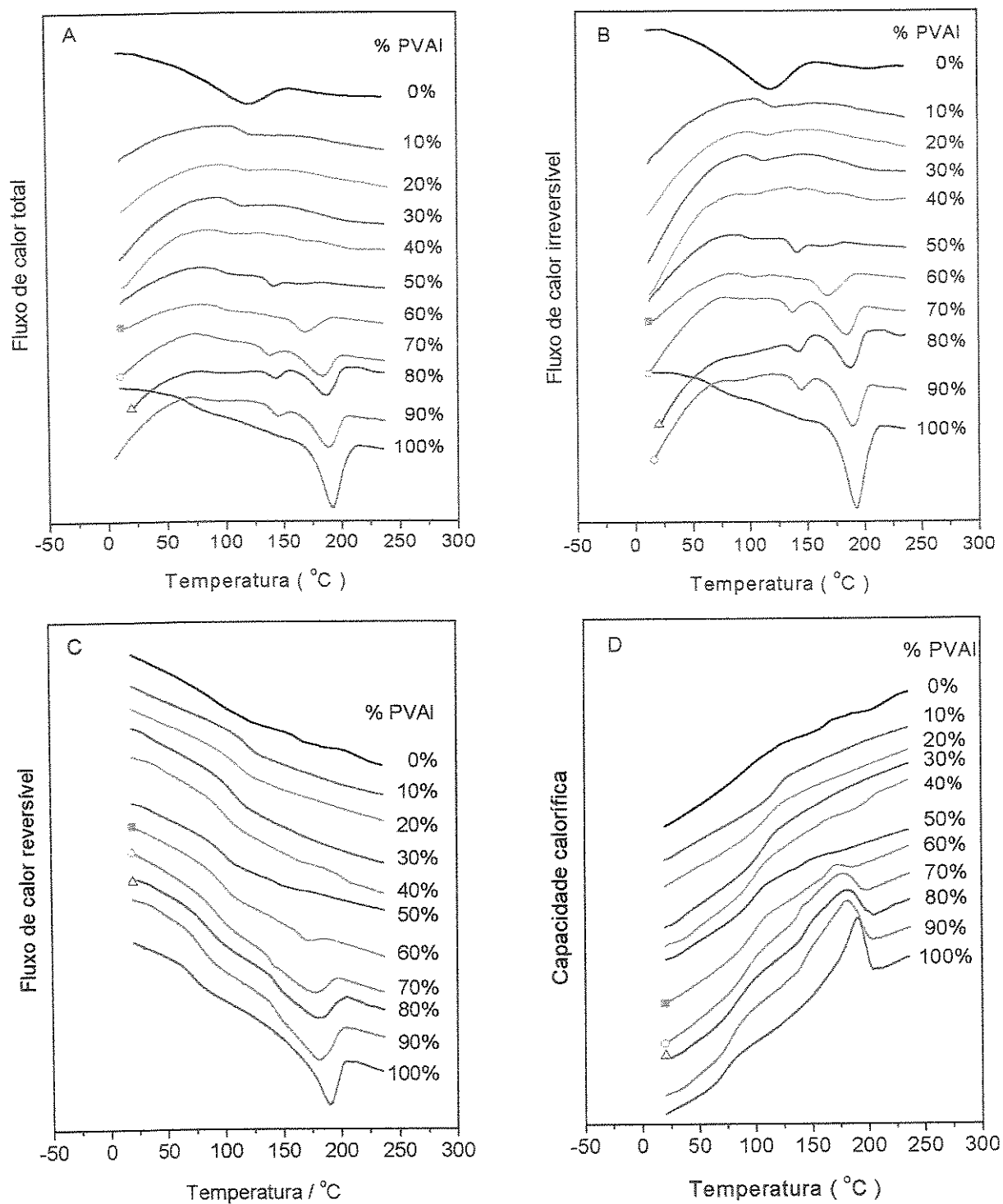


Figura 44. Curvas de DSC modulada para as blends PVAL 88/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de 2 °C e período de modulação de 60 s. Fluxo de calor total (A), fluxo de calor irreversível (B), fluxo de calor reversível (C) e capacidade calorífica (D).

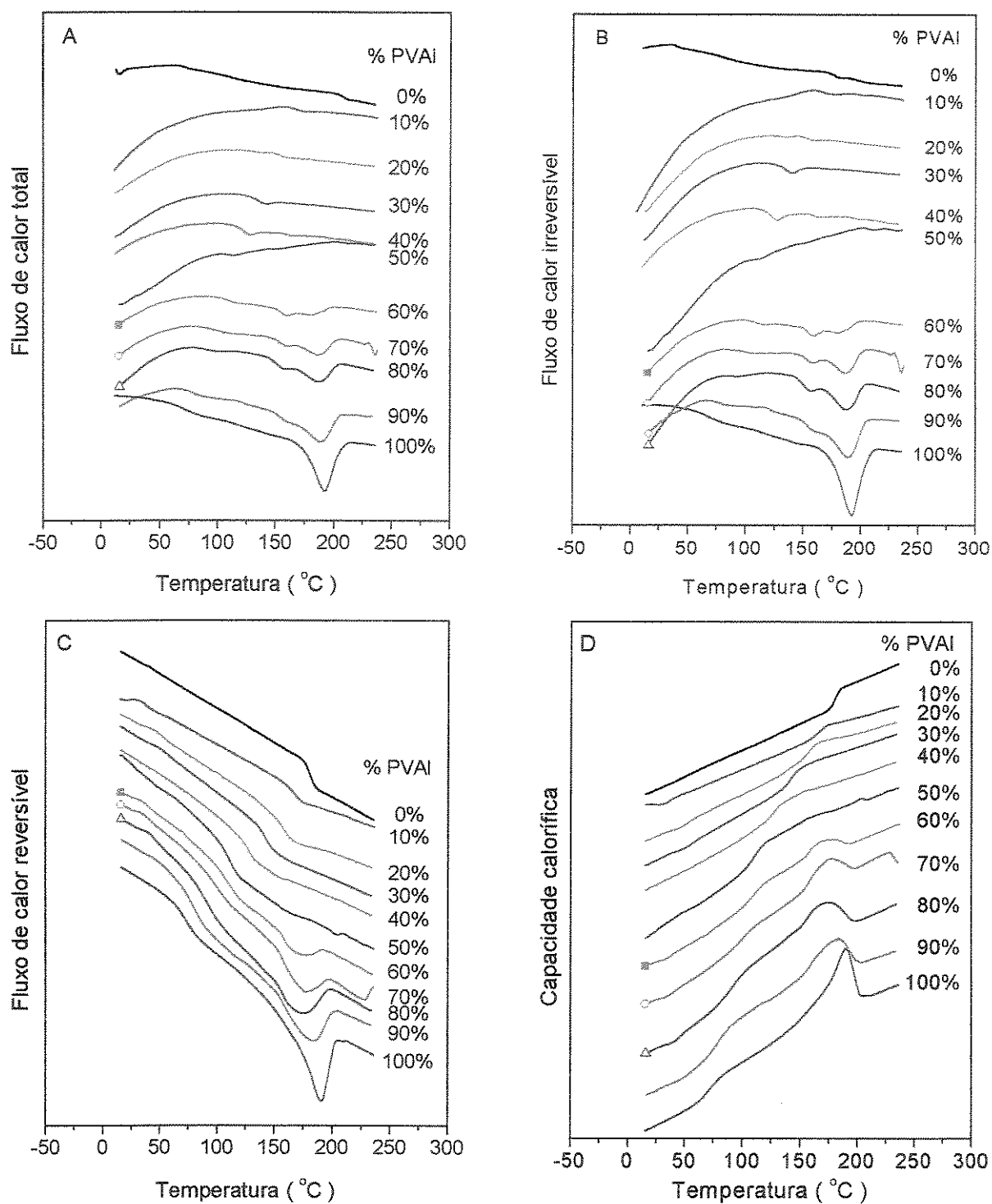


Figura 45. Curvas de DSC modulada para as blends PVAL 88/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de 2 °C e período de modulação de 60 s. Fluxo de calor total (A), fluxo de calor irreversível (B), fluxo de calor reversível (C) e capacidade calorífica (D).

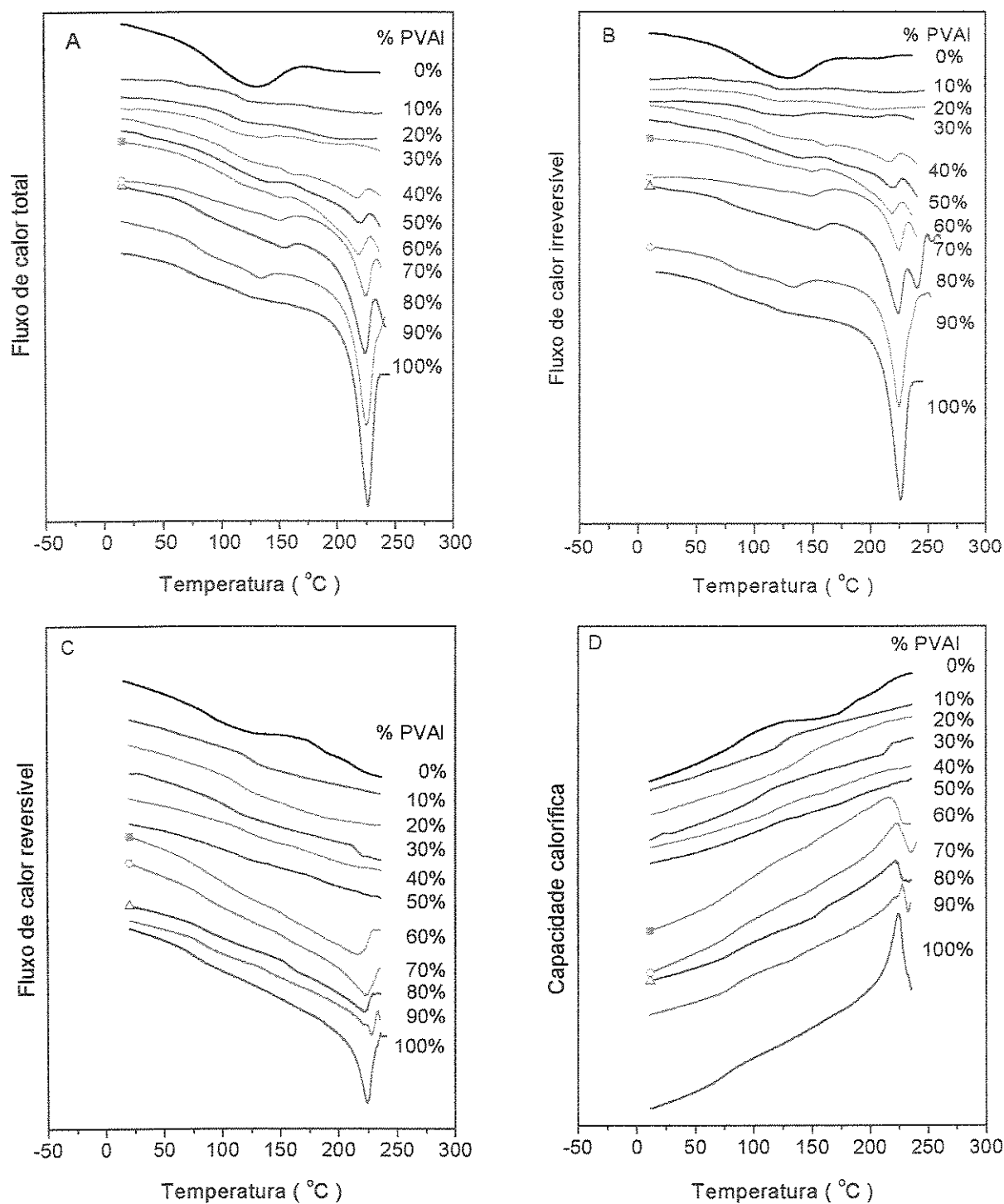


Figura 46. Curvas de DSC modulado para as blends PVAL 99/PVP 10. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de 1,7 °C e período de modulação de 60 s. Fluxo de calor total (A), fluxo de calor irreversível (B), fluxo de calor reversível (C) e capacidade calorífica (D).

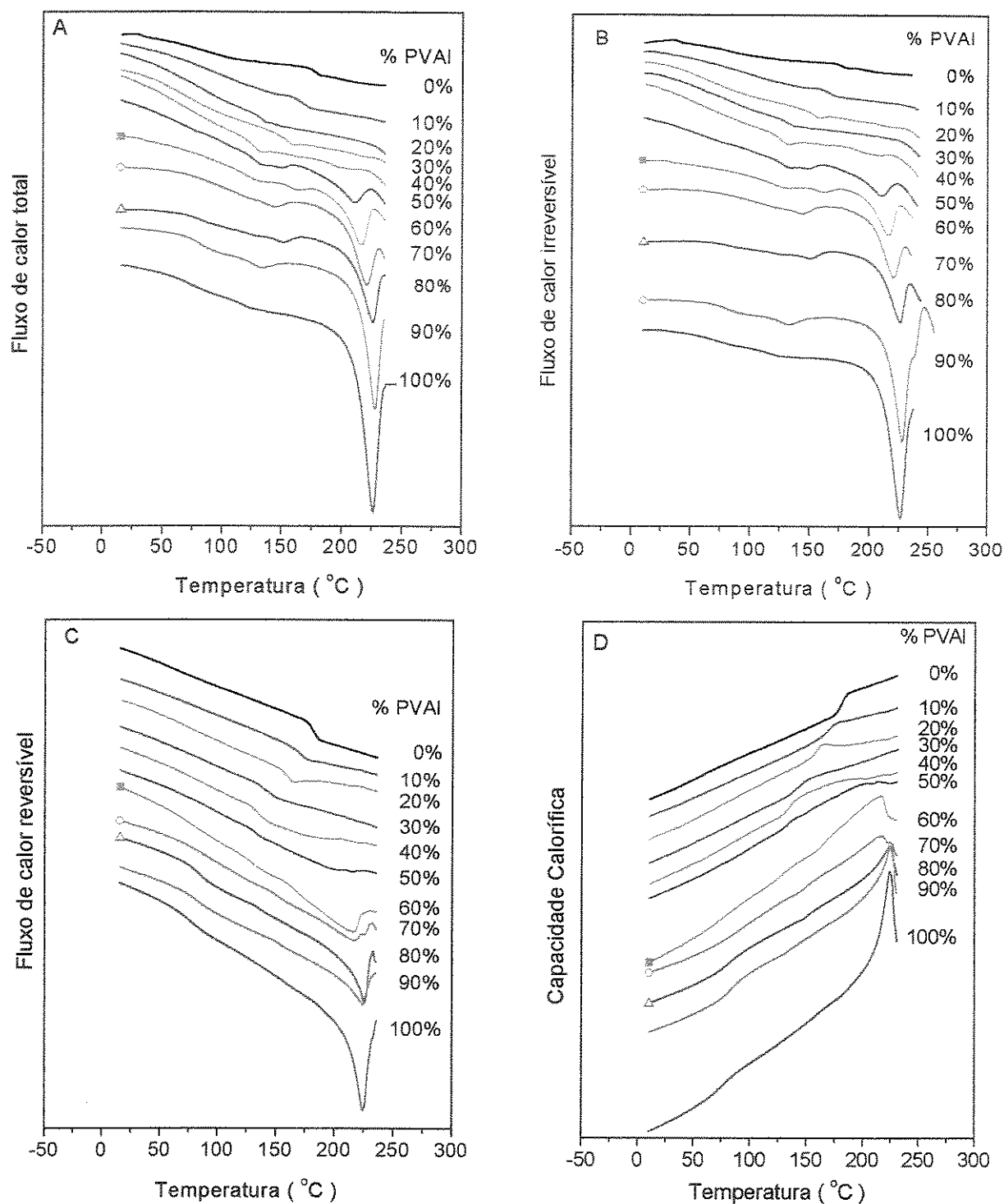


Figura 47. Curvas de DSC modulada para as blends PVAL 99/PVP 360. Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de 1,7 °C e período de modulação de 60 s. Fluxo de calor total (A), fluxo de calor irreversível (B), fluxo de calor reversível (C) e capacidade calorífica (D).

Tabela 20. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 88/PVP 10 obtidas das curvas de fluxo de calor reversível.

PVAL (m%)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	163	0,06	11	-	-
10	118	0,12	19	-	-
20	110	0,15	25	-	-
30	104	0,16	21	-	-
40	104	0,16	21	-	-
50	98	0,15	21	151	0,5
60	96	0,14	17	169	0,6
70	90	0,13	16	174	6
80	84	0,18	21	178	8
90	77	0,19	21	180	10
100	73	0,15	17	190	10

Tabela 21. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 88/PVP 10 obtidas das curvas de fluxo de calor irreversível.

PVAL (m%)	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	163	-	-
10	114	-	-
20	108	-	-
30	105	-	-
40	104	-	-
50	97	141	7
60	96	169	14
70	88	137; 184	4; 19
80	86	143; 189	3; 18
90	81	144; 189	3; 23
100	69	193	38

Tabela 22. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 88/PVP 360 obtidas das curvas de fluxo de calor reversível.

PVAL (m%)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	181	0,11	9	-	-
10	166	0,07	19	-	-
20	142	0,10	19	-	-
30	142	0,10	11	-	-
40	127	0,10	11	-	-
50	110	0,13	14	202	0,2
60	110	0,11	14	170	2
70	100	0,13	17	176	3
80	90	0,19	21	173	6
90	80	0,16	17	183	7
100	73	0,15	17	190	10

Tabela 23. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 88/PVP 360 obtidas das curvas de fluxo de calor irreversível.

PVAL (m%)	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	181	-	-
10	114	-	-
20	108	-	-
30	105	-	-
40	104	-	-
50	97	-	-
60	96	142, 160, 187	12
70	88	160, 187	20
80	86	143, 188	3; 18
90	81	160, 189	45
100	69	193	38

Tabela 24. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 99/PVP 10 obtidas das curvas de fluxo de calor reversível.

PVAL (m%)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	163	0,06	11	-	-
10	124	0,08	12	-	-
20	114	0,11	18	-	-
30	103	0,10	20	-	-
40	116	0,07	16	218	7
50	116	0,04	9	218	8
60	96	0,27	43	218	11
70	82	0,11	18	222	9
80	82	0,08	15	221	6
90	82	0,09	14	228	6
100	77	0,10	17	228	14

Tabela 25. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 99/PVP 10 obtidas das curvas de fluxo de calor irreversível.

PVAL (m%)	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	163	-	-
10	113	-	-
20	109	-	-
30	96	-	-
40	94	215	10
50	103	218	8
60	103	215	10
70	80	225	14
80	77	224; 241; 254; 269	82
90	77	225; 226	81
100	69	226	85

Tabela 26. Temperatura de transição vítrea (T_g), largura da transição vítrea (ΔL), variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea (ΔC_p), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 99/PVP 360 obtidas das curvas de fluxo de calor reversível.

PVAL (m%)	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	ΔL (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	181	0,11	9	-	-
10	169	0,07	11	-	-
20	158	0,07	8	-	-
30	142	0,09	15	-	-
40	135	0,10	13	-	-
50	133	0,05	9	-	-
60	128	0,27	19	215	7
70	81	0,06	14	213	7
80	82	0,10	19	151	7
90	83	0,11	17	133; 225	10
100	77	0,10	17	224	14

Tabela 27. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e entalpia de fusão (ΔH_f), para as blendas PVAL 99/PVP 360 obtidas das curvas de fluxo de calor irreversível.

PVAL (m%)	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)
0	176	-	-
10	166	-	-
20	152	-	-
30	131	-	-
40	124	-	-
50	124	-	-
60	122	163; 216	19
70	106	143; 220	20
80	79	226; 245	62
90	79	133; 228	77
100	75	227	83

As diferenças entre as T_g para o PVP 10 e o PVP 360 pode ser explicado com base no tamanho da cadeia polimérica. Quanto menor a massa molar maior o efeito das pontas de cadeia volumosas no volume livre. Assim o PVP 10 deve apresentar volume livre no estado vítreo maior o que se reflete na sua menor T_g .

As blendas de PVAL/PVP apresentam nas curvas do fluxo de calor e da capacidade calorífica apenas a transição vítrea, como também foi observado nas curvas de DSC convencional [41], indicando a miscibilidade entre o PVAL e o PVP em todas as composições avaliadas. As temperaturas de transição vítrea para as blendas PVAL/PVP foram determinadas a partir das curvas de fluxo de calor reversível e fluxo de calor irreversível (Tabelas 19 a 26).

A transição vítrea é um processo de relaxação que ocorre na região amorfa de um material, sendo associada à mobilidade adquirida pela cadeia polimérica, isto é, abaixo da temperatura de transição vítrea o material é duro e vítreo, acima desta região o polímero torna-se flexível devido à liberdade de movimentos dos segmentos da cadeia principal, os quais ocorrem de forma cooperativa na região amorfa. Para polímeros ou mistura de polímeros com alguma cristalinidade, a transição vítrea ocorre nas porções amorfas existentes entre os cristalitos, onde as cadeias são rígidas e imóveis. Portanto, o processo de relaxação ocorrido durante a transição vítrea de um polímero está intimamente associado às características intrínsecas do material, como o grau de cristalinidade e a massa molar. O efeito destas características na T_g e também no processo de cristalização será avaliado para as blendas PVAL/PVP.

A dependência da transição vítrea com a composição das blendas (Figura 48) é complexa, porém observa-se a tendência de aumento da T_g com a diminuição no teor do PVAL. Cassu e Felisberti [41] avaliaram o comportamento da T_g com a composição das blendas de PVAL/PVP de acordo com a teoria de volume livre descrita por Fox e Loshaek [80] e por Gordon e Taylor [81], os quais assumem a existência de interações fracas entre os componentes do sistema. Para as blendas PVAL/PVP as teorias aplicadas não encontraram concordância entre os valores de T_g teóricos e os experimentais em nenhuma faixa de concentração, assim como para nenhum dos diferentes pares de blendas. A justificativa para tal fato têm base nas fortes interações por ligações de hidrogênio que estão presentes neste sistema [66].

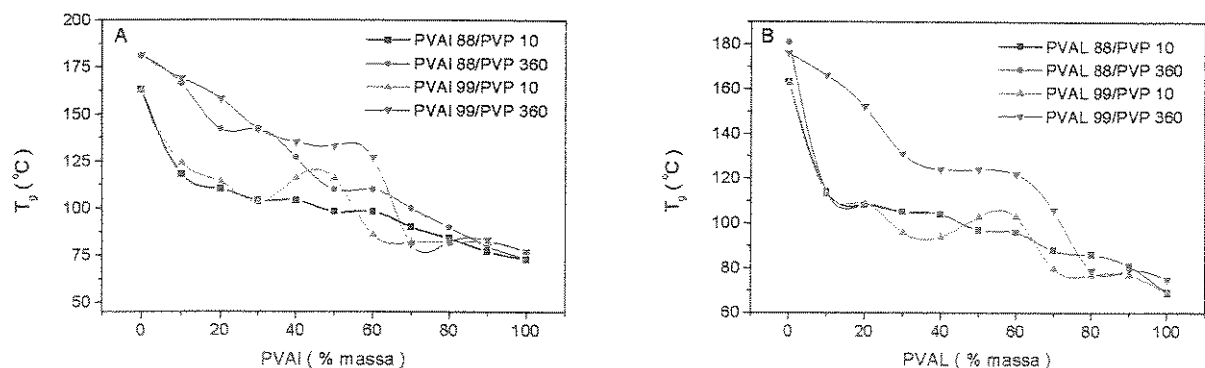


Figura 48. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da composição das blendas, obtidas pelas curvas do fluxo de calor reversível (A) e pelo fluxo de calor irreversível (B).

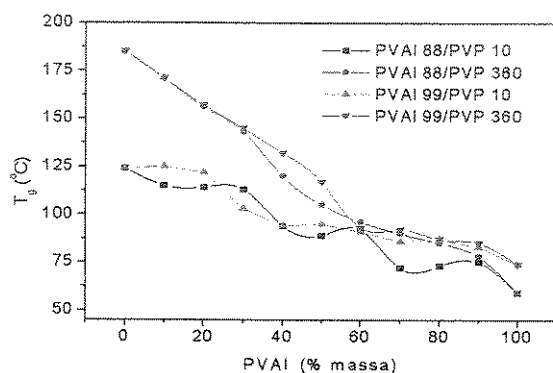


Figura 49. Temperatura de transição vítrea (T_g) em função da composição das blendas, obtidas pelas curvas do fluxo de calor no DSC convencional [41].

A temperatura de transição vítrea obtida para as mesmas blendas em experimentos utilizando o DSC convencional [41], apresentou comportamento semelhante ao obtido das curvas do fluxo de calor reversível (Figuras 48 e 49), o qual desvia-se da linearidade, refletindo as interações que ocorrem nas blendas. Esta semelhança de comportamento sugere que a curva de fluxo de calor reversível, por não apresentar os efeitos entálpicos presentes no fluxo de calor total e fluxo de calor irreversível, é o sinal mais indicado para avaliar a transição vítrea [82 - 86].

As curvas do fluxo de calor reversível apresentam a transição vítrea seguida de um pico endotérmico, o qual foi atribuído à fusão [71, 72, 74, 87]. A cristalinidade surge em blendas de PVAL 99 contendo 60 % e 40 % em massa do PVP 10 e 360. Para as blendas com o PVAL 88 a cristalinidade surge a partir de 50 % em massa do PVP 10 e

do PVP 360 (Figuras 44C, 45C, 46C e 47C). Comparando-se os valores de ΔH_f da fase cristalina das blendas que contém o PVP 10 (Tabelas 20 e 24) com aquelas que contém o PVP 360 (Tabelas 22 e 26), nota-se que o PVP 360 causa uma diminuição nos valores de ΔH de fusão e desloca a T_f para valores menores, sendo este deslocamento mais facilmente identificado para o par PVAL 99/PVP 10 e PVAL 99/PVP 360. Este efeito pode ser explicado pelo maior tamanho das cadeias do PVP 360, que aumenta a viscosidade no meio e consequentemente altera a cinética de cristalização do PVAL. Pode-se também correlacionar a influência do grau de hidrólise do PVAL com a cristalinidade das blendas. A tendência de diminuição no grau de cristalinidade é identificada conforme a seqüência: PVAL 99/PVP 10, PVAL 99/PVP 360, PVAL 88/PVP 10, PVAL 88/PVP 360. O mesmo comportamento nos valores de ΔH_f e de deslocamento da temperatura de fusão foi observado também em experimentos realizados com o DSC convencional [41].

Os eventos endotérmicos, atribuídos à fusão, também aparecem na curva do fluxo de calor irreversível (Figuras 44B, 45B, 46B e 47B), ou seja, ambas as componentes do fluxo de calor, curvas do fluxo de calor reversível e irreversível, contém informações sobre a fusão [66, 88 - 90]. A curva de fluxo de calor irreversível apresenta um pico exotérmico antes da fusão, que foi associado à recristalização durante o aquecimento. Nesta componente do fluxo de calor a cristalinidade das blendas é observada a partir de 40 % em massa para a blenda PVAL 99/PVP10 e a partir de 50 % em massa para a blenda PVAL 99/PVP 360 (Figuras 46B e 47B).

As blendas que contém o PVAL 88 apresentam a fusão mais larga, observada nas duas componentes do fluxo de calor. Porém o pico de fusão na curva do fluxo de calor irreversível é observado a partir da composição contendo 50 % em massa do PVAL 88/PVP 10 e a partir de 60 % em massa do PVAL 88/PVP 360. Pode-se notar a ocorrência de duas endotermas de fusão para as blendas a partir de 60 % em massa de PVAL (Figuras 44 e 45), sendo mais facilmente visualizadas nas blendas que contém o PVP 360. Após o primeiro processo de fusão observa-se um aumento na intensidade do fluxo de calor irreversível, que foi atribuído à recristalização ou reorganização, seguida da fusão completa da fase cristalina. O aparecimento do primeiro pico de fusão é mais acentuado nas blendas que contém o PVAL 88 e o PVP

360, sendo, portanto, uma característica dada pela introdução das cadeias do PVP 360, que dificultam a cristalização devido a maior viscosidade do meio, gerando cristais imperfeitos, com diferentes espessuras das lamelas, cuja fusão ocorre em uma larga faixa de temperatura.

Os dois processos principais que envolvem a cristalização em polímeros semicristalinos são: a cristalização primária e a cristalização secundária. A cristalização primária está relacionada aos mecanismos de nucleação, enquanto a cristalização secundária é atribuída a qualquer processo que leva ao aumento de cristalinidade, após o término da cristalização primária [91]. Em recentes experimentos, Sauer *et al.* [74] mostraram que durante o aquecimento do PEN, PEEK, PET e polímeros semelhantes, a fusão se apresenta resolvida em três picos. Porém, em experimentos normais com o DSC convencional, estas três transições não são resolvidas, detectando-se muitas vezes a primeira endoterma, enquanto a segunda nunca é resolvida ou aparece como um ombro. Aplicando o modelo de Zhou e Clough [92], Sauer *et al.* [74] atribuíram ao primeiro pico a contribuição da fusão de cristais secundários, ao segundo pico foi atribuído a contribuição da fusão de cristais primários que está sempre presente, mas nunca é detectada no DSC convencional, sem que seja aplicado algum tratamento térmico. A fusão final ou terceiro pico foi atribuído a fusão das espécies que recrystalizaram durante o aquecimento. Com base nestas atribuições sugere-se que o primeiro pico de fusão, que aparece principalmente para as blendas PVAL 88/PVP 360 na curva do fluxo de calor irreversível, seja um processo de pré-fusão originada pela fusão de cristais secundários. As blendas que contém o PVAL 99 possuem a região de fusão mais estreita, sugerindo que com o maior grau de cristalinidade há formação de lamelas com espessuras mais regulares. O aparecimento de várias endotermas identificadas através das curvas de aquecimento, sem nenhum tratamento prévio, demonstra que uma maior resolução é alcançada com a modulação da temperatura.

Os valores de ΔH_f , obtidos da curva do fluxo de calor irreversível, para as blendas que contém o PVP 10 (Tabelas 21 e 25), apresentam-se maiores do que os obtidos para as blendas que contém o PVP 360 (Tabelas 22, e 26). Este mesmo comportamento foi obtido através da análise das curvas de fluxo de calor reversível.

4.2.1. Avaliação da estabilidade de modulação

Nas Figuras 50 a 53 estão apresentadas as figuras de Lissajous para os polímeros puros PVP 10 e PVP 360. Os experimentos foram realizados com amplitude de modulação de 2 °C e 1,7 °C, mantendo a taxa de aquecimento fixa em 5 °C/min e o período de modulação em 60 s.

O experimento realizado para o PVP 10 usando amplitude de modulação de 1,7 °C apresentou maior estabilidade de modulação, em todas as faixas de temperatura (Figura 50 e 51), quando comparado ao experimento realizado com amplitude de 2 °C (Figura 50 e 52). As elipses relativas a região de transição vítrea para o PVP 10 estão representadas nas Figuras 50C e 51C (T_g em torno de 163 °C), nas quais é possível se identificar uma ligeira mudança de inclinação, refletindo uma possível variação nas propriedades do material. A diferença de inclinação deve estar associada a variação de capacidade calorífica. Na região após a transição vítrea há maior estabilidade de modulação, indicada por elipses mais sobrepostas e centralizadas.

Similarmente ao ocorrido com o PVP 10, a maior estabilidade de modulação deu-se para o experimento realizado com 1,7 °C de amplitude. As figuras de Lissajous na região de transição vítrea para o PVP 360 (Figuras 52C e 53C) apresentam maior variação na inclinação das elipses, efeito este que reforça a idéia de que as mudanças de inclinações observadas nas elipses, na região de transição, esta associada a variação de capacidade calorífica ocorrida durante este evento.

O diâmetro menor das elipses, referentes ao PVP 10 (Figuras 50 e 51), apresentou-se maior do que para o PVP 360 (Figuras 52 e 53). A maior dissipação de calor para o PVP 10 foi observada, predominantemente, na faixa de temperatura acima da transição vítrea (200 °C a 240 °C). Este fato pode estar associado à menor massa molar e ao maior volume livre no PVP 10, o qual se manifesta como um aumento de flexibilidade das cadeias.

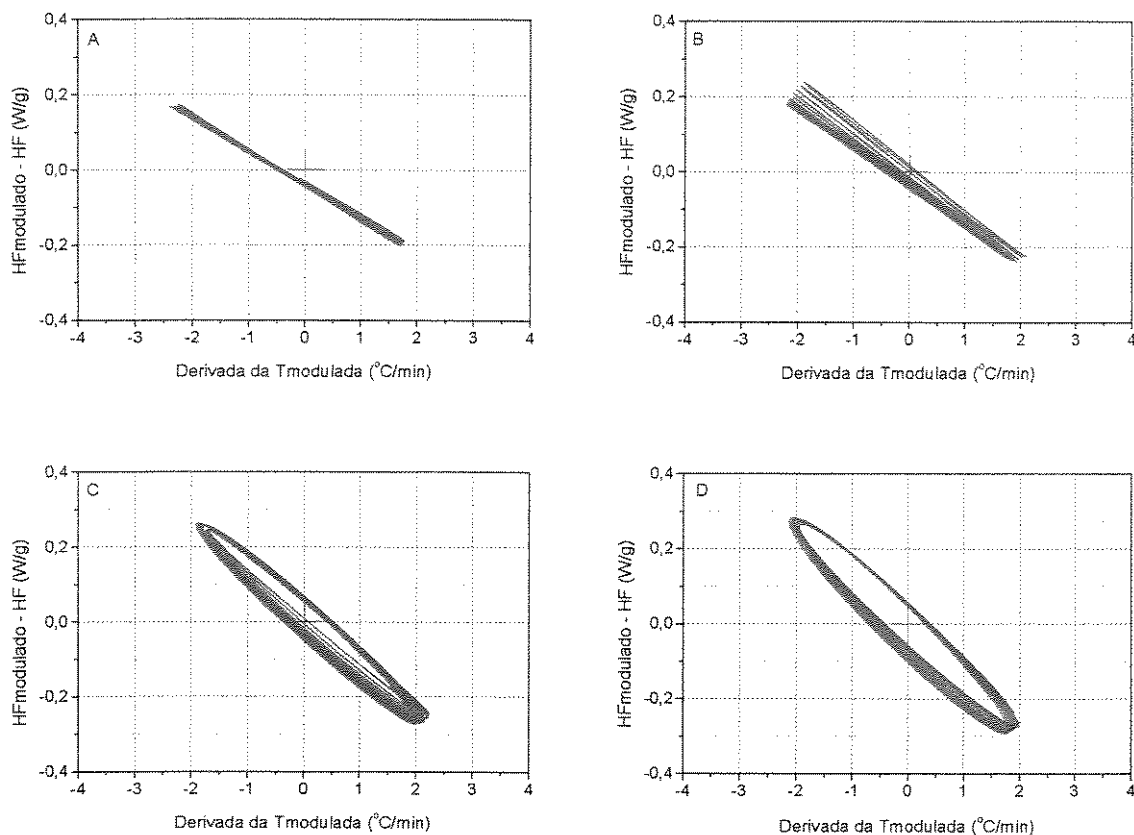


Figura 50. Figuras de Lissajous para o PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

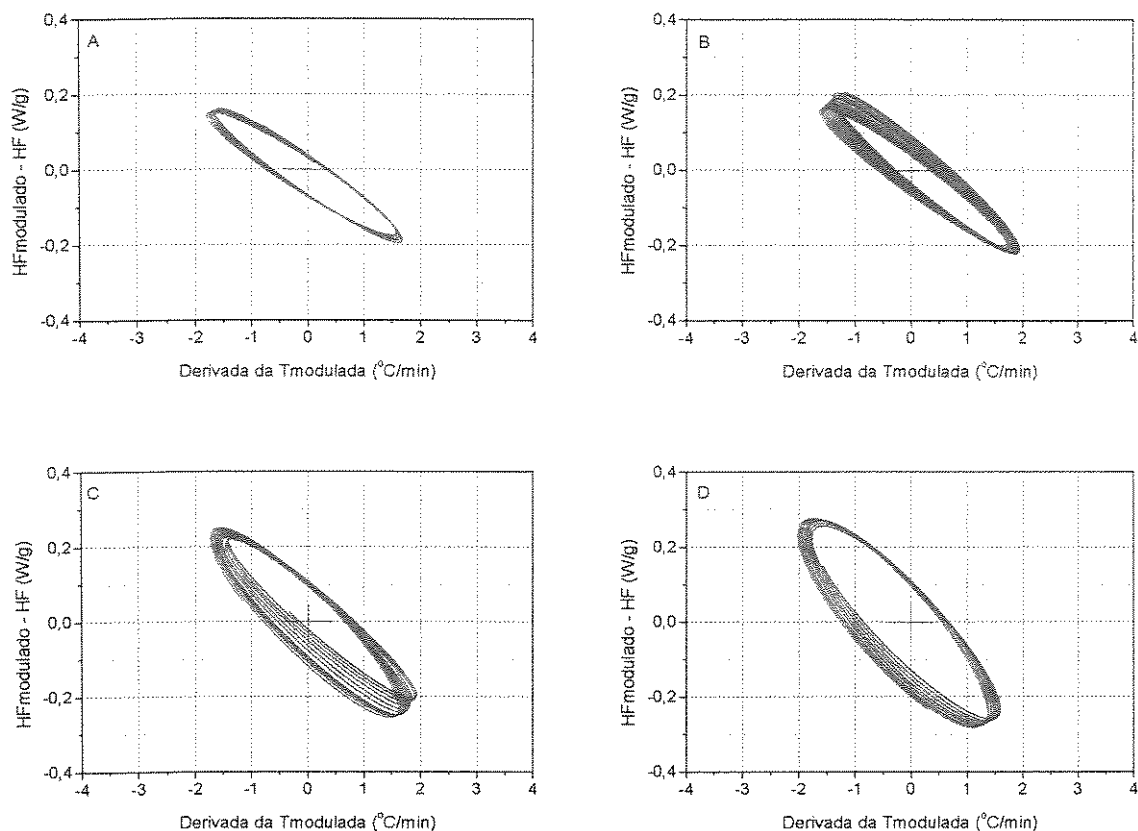


Figura 51. Figuras de Lissajous para o PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

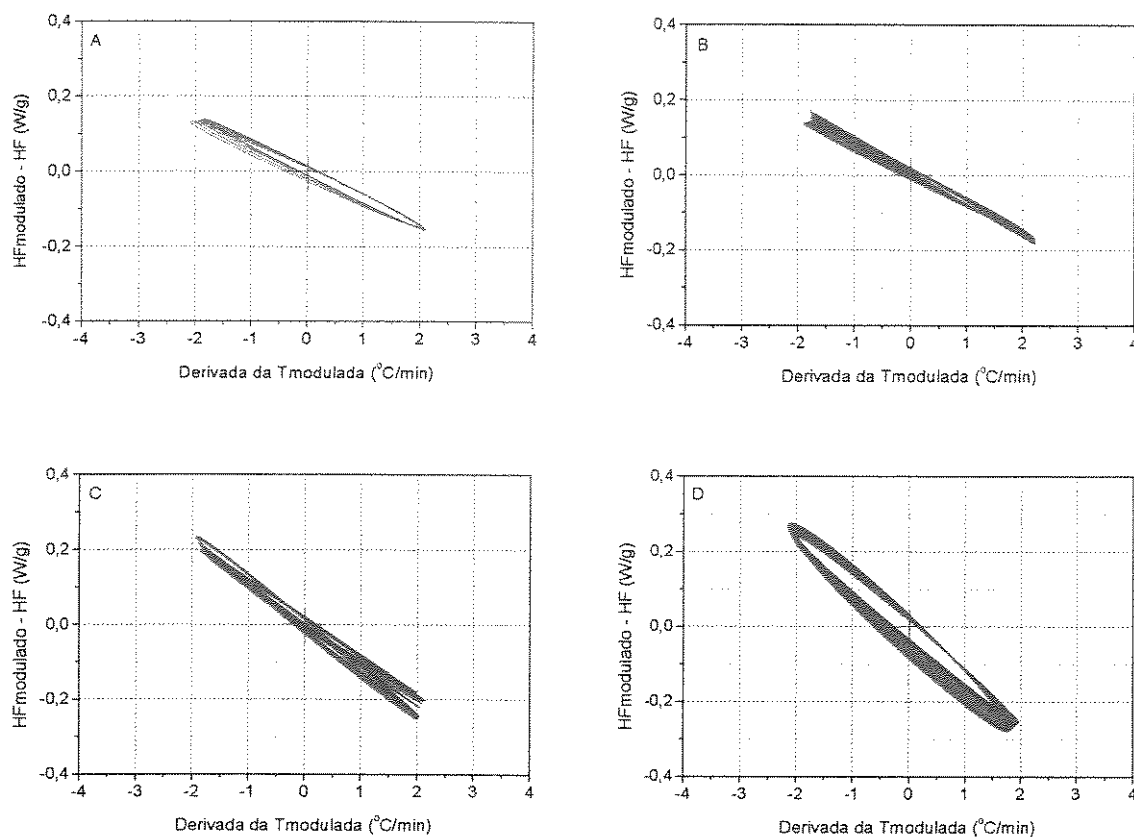


Figura 52. Figuras de Lissajous para o PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

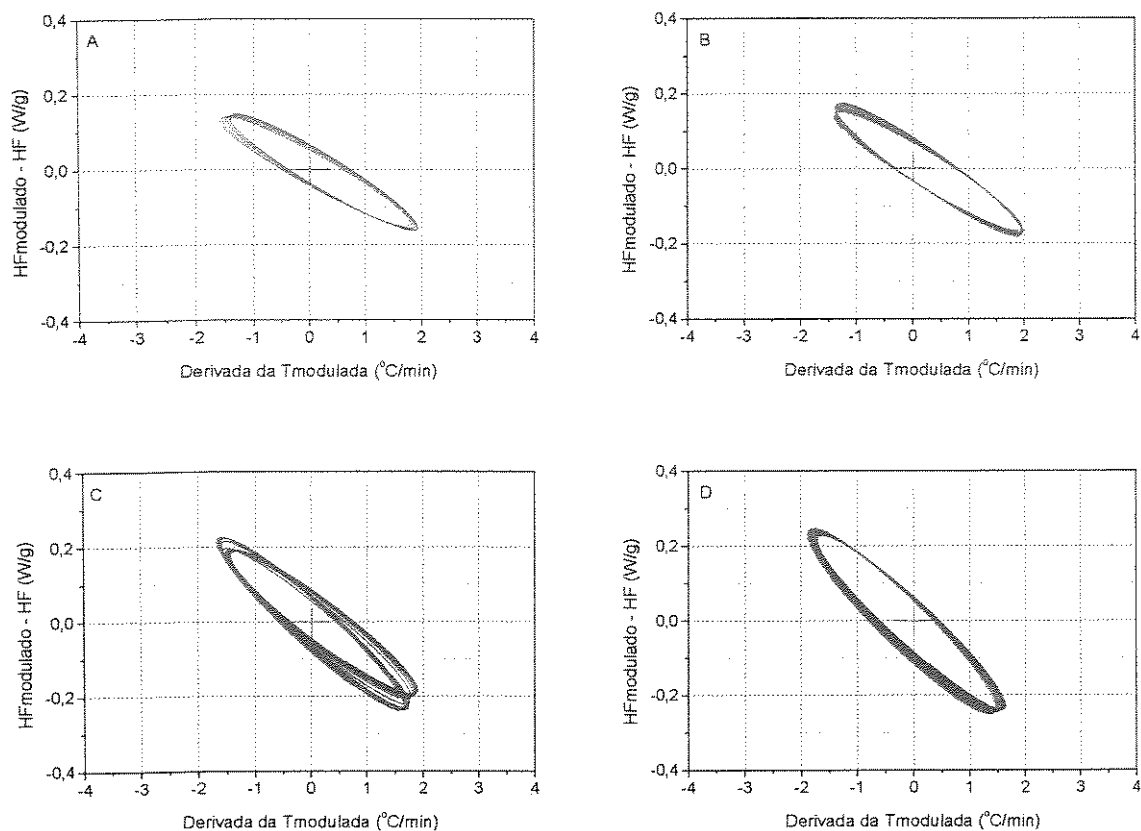


Figura 53. Figuras de Lissajous para o PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 140 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

A Figura 54 apresenta o fluxo de calor reversível e a derivada da temperatura modulada em função da temperatura para experimentos conduzidos à taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude de modulação de 2 °C, para o PVP 10 e 1,7 °C para o PVP 360. É possível verificar o número de ciclos de modulação na faixa de temperatura da transição vítrea para o PVP 10 e o PVP 360. O PVP 10 apresenta 4 ciclos de modulação na região da transição vítrea, satisfazendo o critério adotado por Wunderlich e Varma-Nair [37]. O PVP 360 apresenta a transição vítrea mais estreita, apresentando apenas 2 ciclos na região de transição vítrea, não obedecendo aos critérios adotados em termos do número de ciclos [32, 37]. Este fato reforça a idéia de que os parâmetros de modulação devem ser ajustados para cada caso, pois embora os parâmetros tenham sido adequados para avaliar a transição vítrea da blenda com 40 % em massa de PVP, os mesmos parâmetros não devem ser usados para avaliar o polímero puro (PVP 360) que apresenta largura e intensidade de transição diferente.

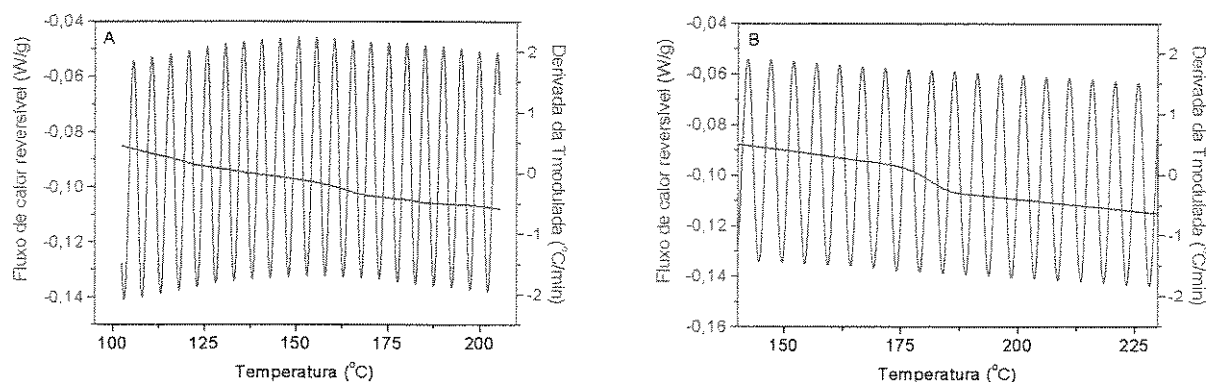


Figura 54. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para o PVP10 (A) e o PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude de modulação de 2,0 °C e 1,7 °C, respectivamente.

As figuras de Lissajous para o PVAL 88 e o PVAL 99 (Figuras 55 a 58) obtidas de resultados de experimentos realizados a taxa de aquecimento de 5 °C/min, período de modulação de 60 s e amplitude de modulação de 1,7 °C e 2 °C, mostram maior estabilidade de modulação para a amplitude de 1,7 °C.

Para os experimentos realizados com o PVAL 88 utilizando-se amplitudes de modulação de 2 °C e 1,7 °C, as elipses obtidas na região de transição vítrea, Figuras 55A e 56A, apresentam apenas uma leve mudança de inclinação refletindo a variação de capacidade calorífica nesta região, o mesmo comportamento ocorrendo para PVAL 99 (Figuras 57A e 58A).

As elipses obtidas, na faixa de temperatura de fusão para o PVAL 88 (Figuras 55C e 56C) apresentaram maior estabilidade na modulação da temperatura do que a região de fusão para o PVAL 99 (57D e 58D), estando este fato relacionado ao maior grau de cristalinidade do PVAL 99.

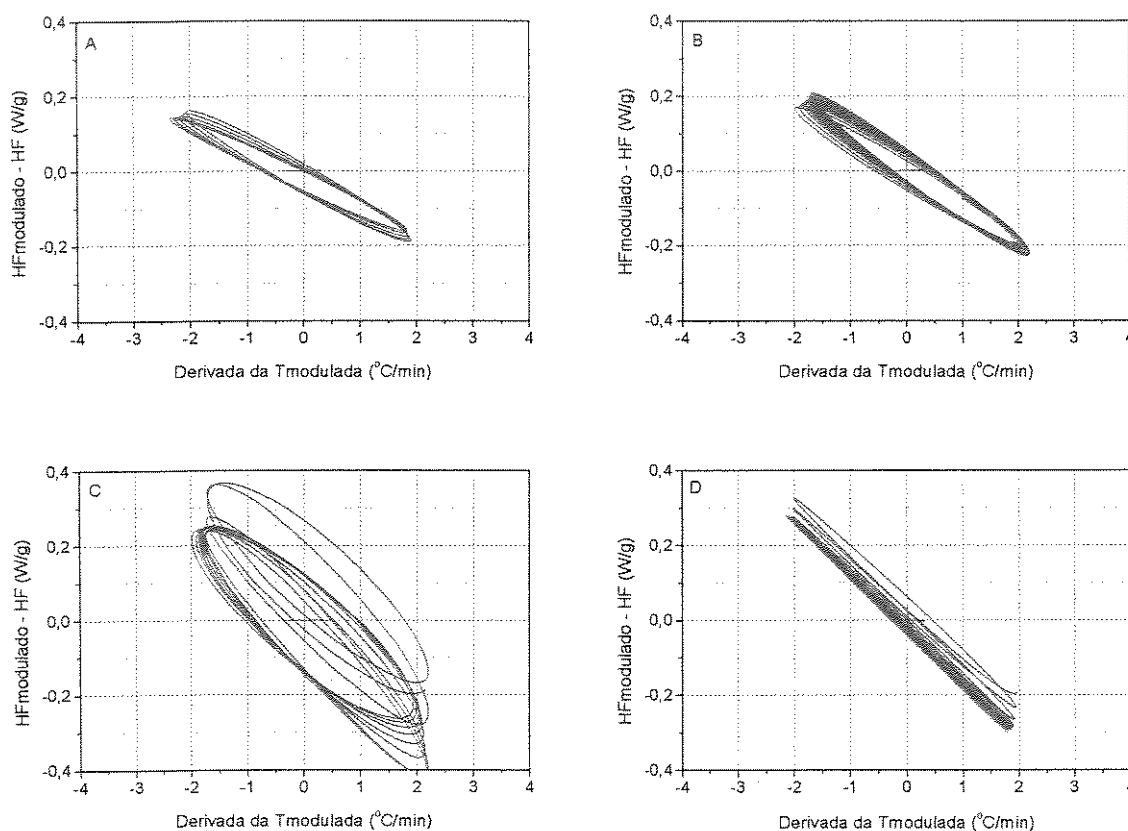


Figura 55. Figuras de Lissajous para o PVAL 88, na faixa de temperatura de 50 °C a 85 °C (A), 85 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

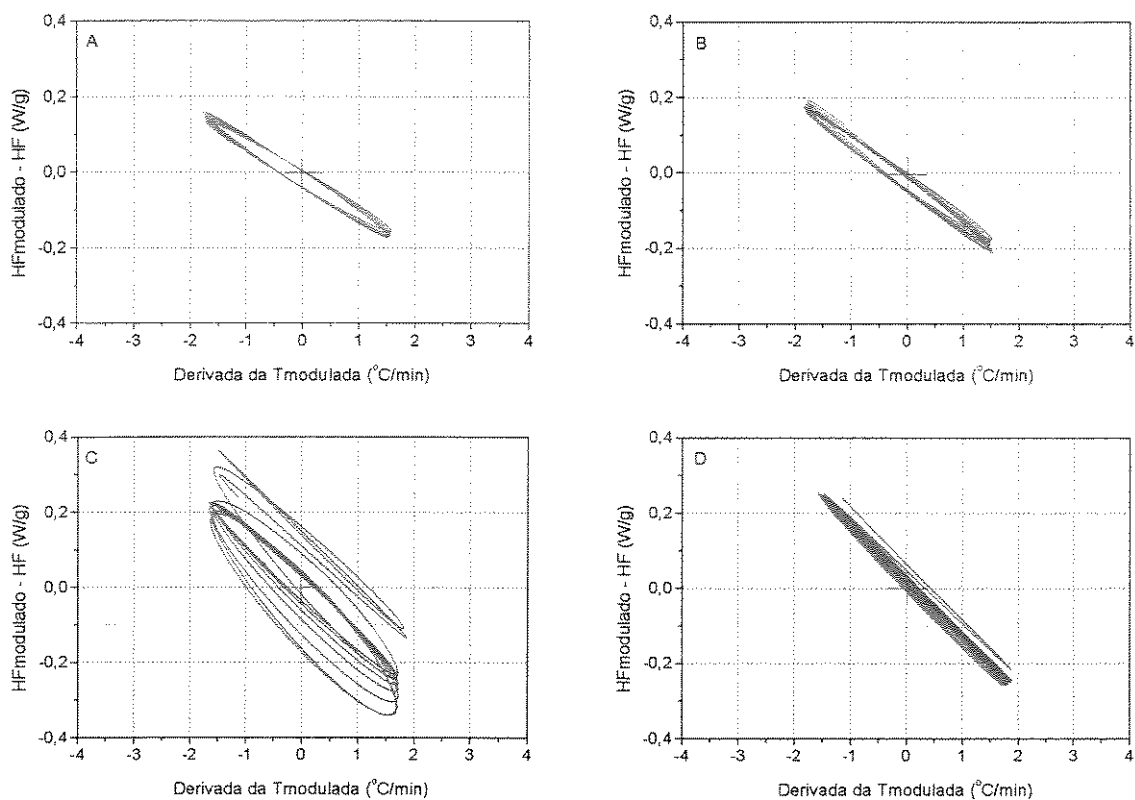


Figura 56. Figuras de Lissajous para o PVAI 88, na faixa de temperatura de 50 °C a 85 °C (A), 85 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s

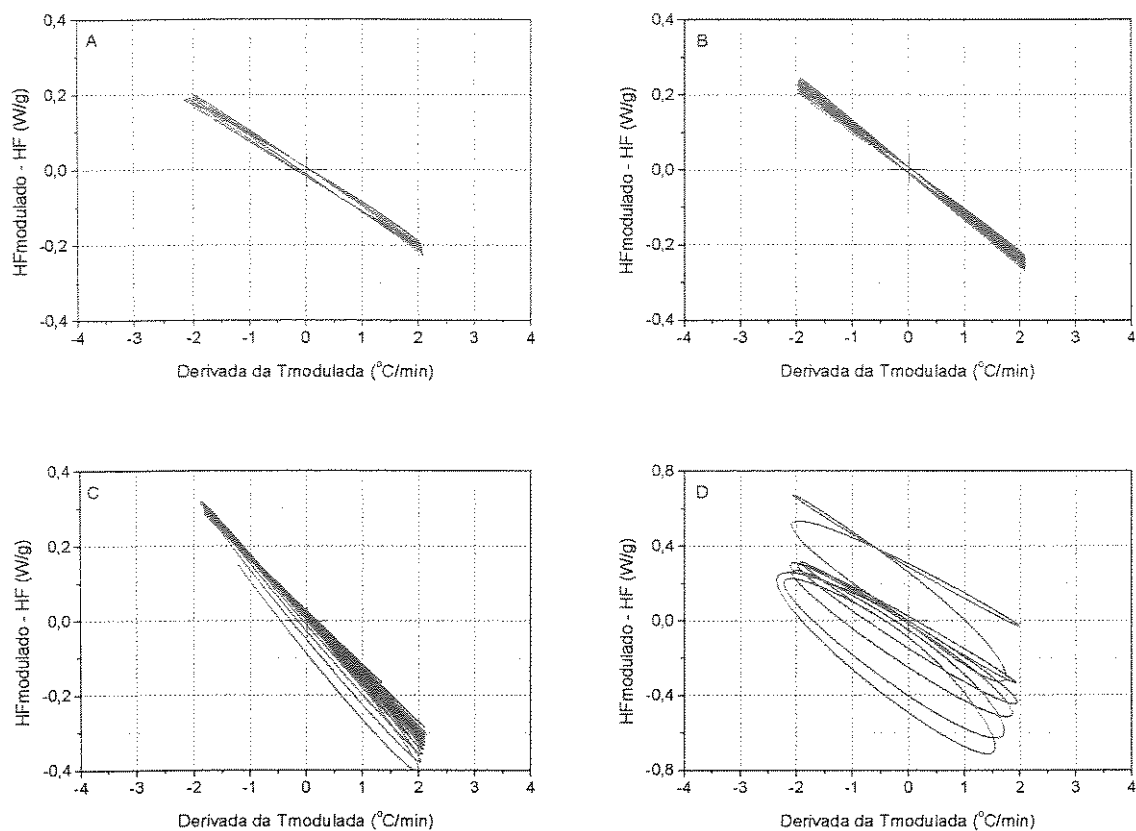


Figura 57. Figuras de Lissajous para o PVAI 99, na faixa de temperatura de 50 °C a 85 °C (A), 85 °C a 140 °C (B), 125 °C a 170 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

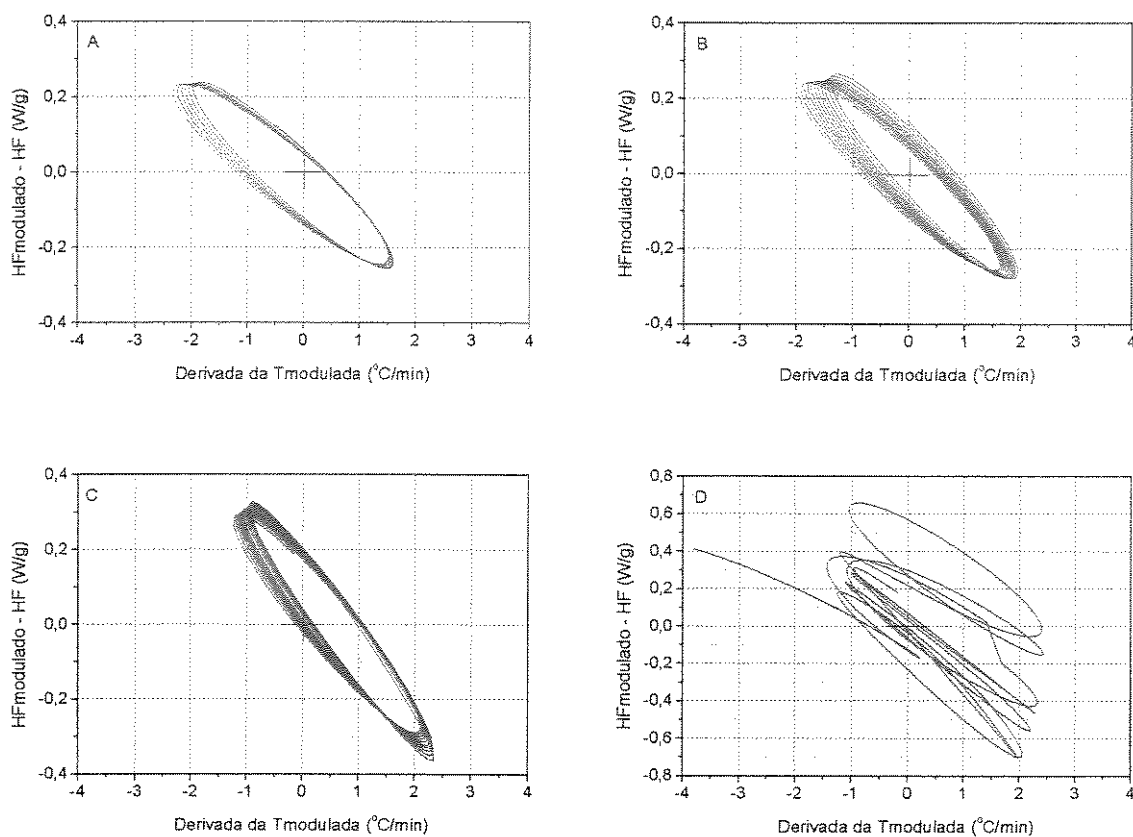


Figura 58. Figuras de Lissajous para o PVAI 99, na faixa de temperatura de 50 °C a 85 °C (A), 85 °C a 140 °C (B), 125 °C a 170 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

O PVAL 88 apresentou 5 ciclos de modulação na faixa de temperatura da transição vítrea (Figura 59A), enquanto o PVAL 99 apresentou mais de 6 ciclos de modulação na região da transição vítrea (Figura 59B), não apresentando problemas em satisfazer o critério adotado por Hill *et al.* [32].

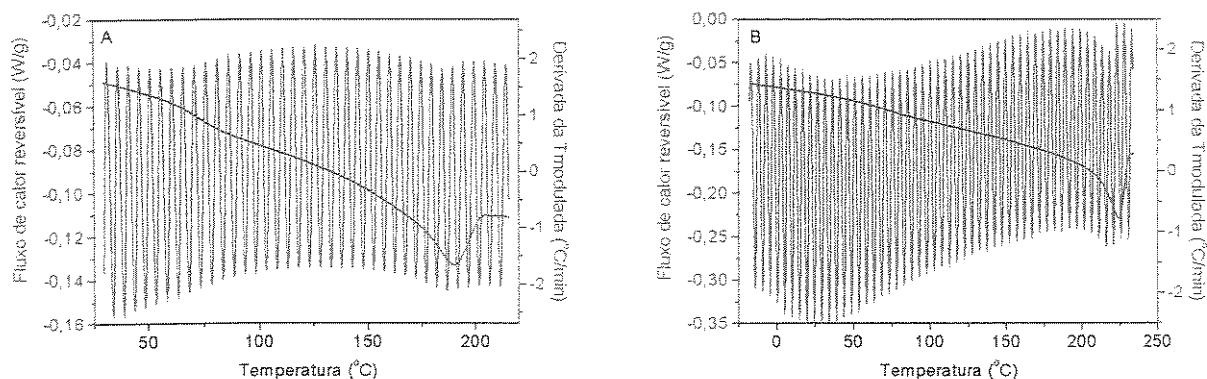


Figura 59. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para o PVAL 88 (A) e o PVAL 99 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2,0 °C e período de modulação de 60 s.

As Figuras 60 a 63 apresentam as elipses de Lissajous para as blendas PVAL 88/PVP 10 e PVAL 88/PVP 360, nas composições com 20 % e 80 % em massa de PVAL.

A blenda 20 PVAL 88/PVP 10 apresenta na região de transição vítrea (T_g em 110 °C) elipses com diferentes inclinações (Figura 60B), que pode ser resultante da variação de capacidade calorífica durante a transição vítrea, como foi observado para o PVP 10 (Figura 50 C). Na região entre 200 e 240 °C (Figura 50D), o PVP 10 apresenta elipses bem sobrepostas e centralizadas, indicando que não há variação pronunciada das propriedades térmicas nesta faixa de temperatura. A adição de 20 % em massa de PVAL 88 resulta em alterações no comportamento térmico da blenda, a qual é evidenciada pela menor sobreposição das elipses (Figura 60D). Quando o PVP 10 é substituído pelo PVP 360 (Figura 62), comparando-se a mesma composição, ocorre uma mudança mais acentuada das dimensões das elipses para a blenda

contendo 20 % em massa de PVAL 88. O aumento da massa molar do PVP acarreta a diminuição do diâmetro menor da elipse. Já para as blends contendo 80 % de PVAL, não há diferença significativa nas dimensões das elipses com a variação da massa molar do PVP (Figuras 61 e 63), ou seja, o comportamento majoritário na blenda governa o comportamento térmico, determinando as condições experimentais de análise.

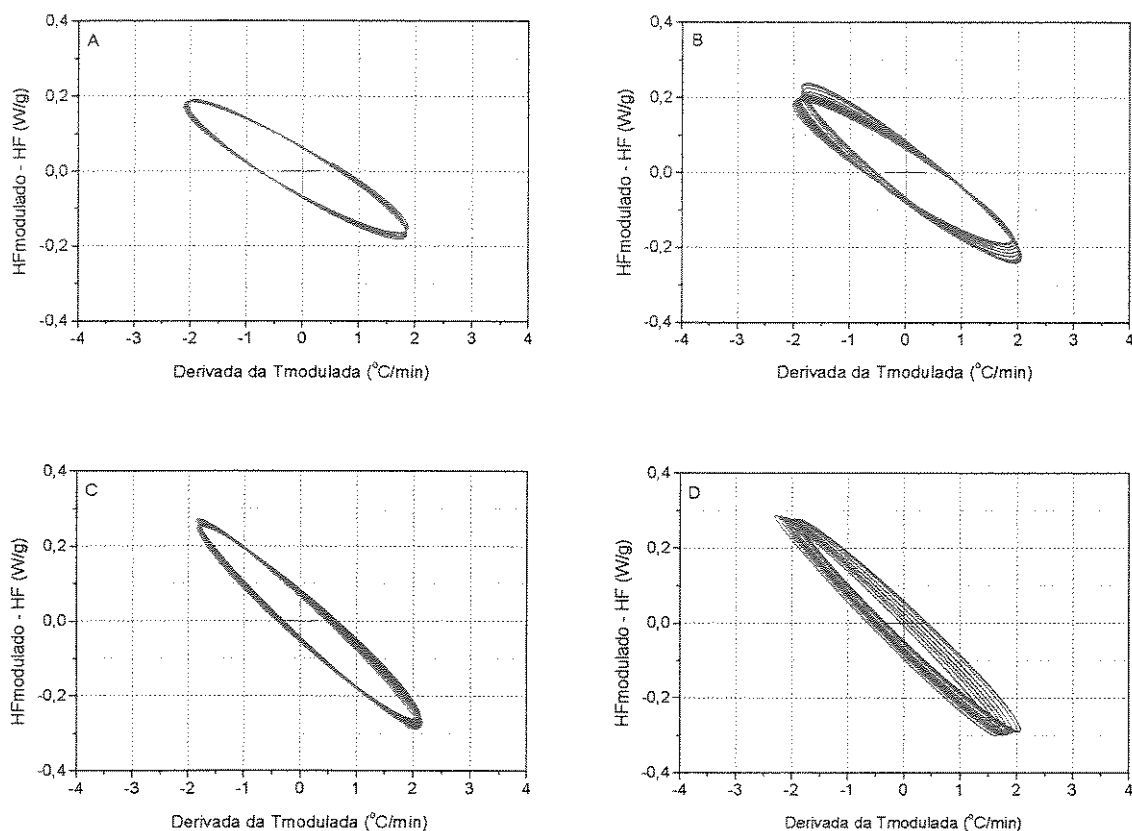


Figura 60. Figuras de Lissajous para a blenda 20 PVAL 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

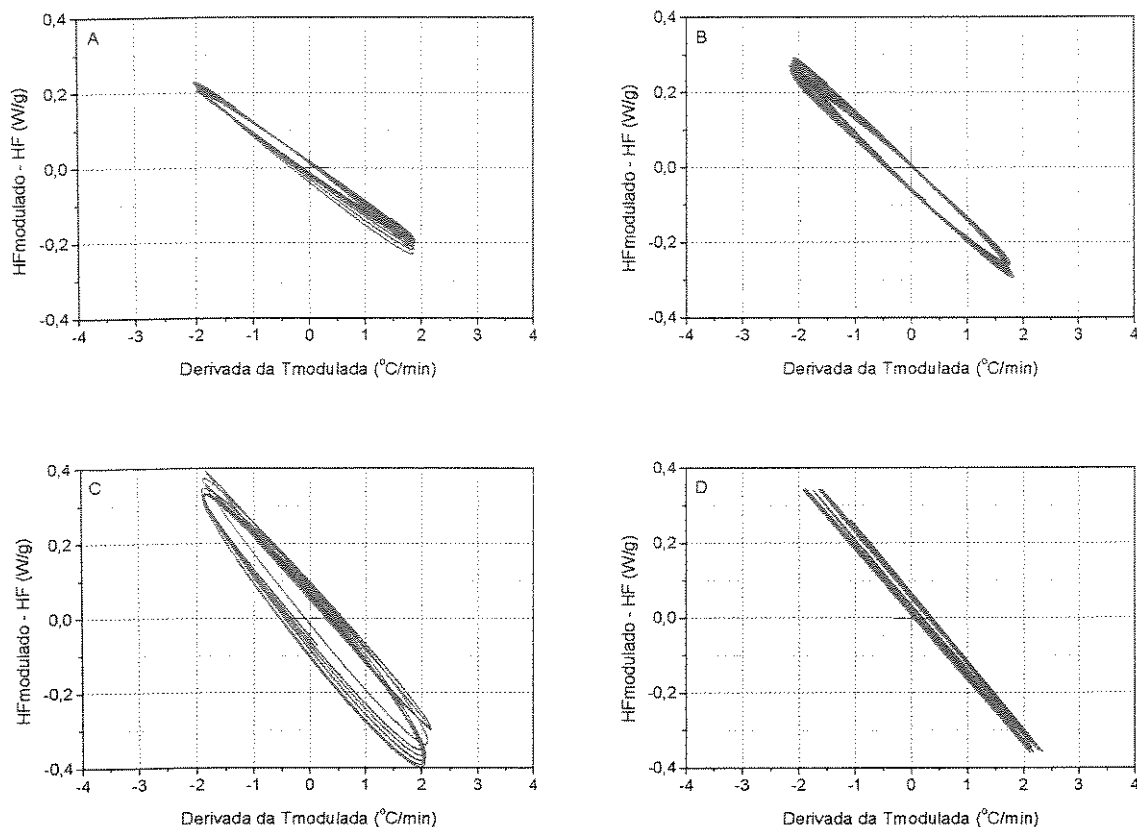


Figura 61. Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAI 88/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

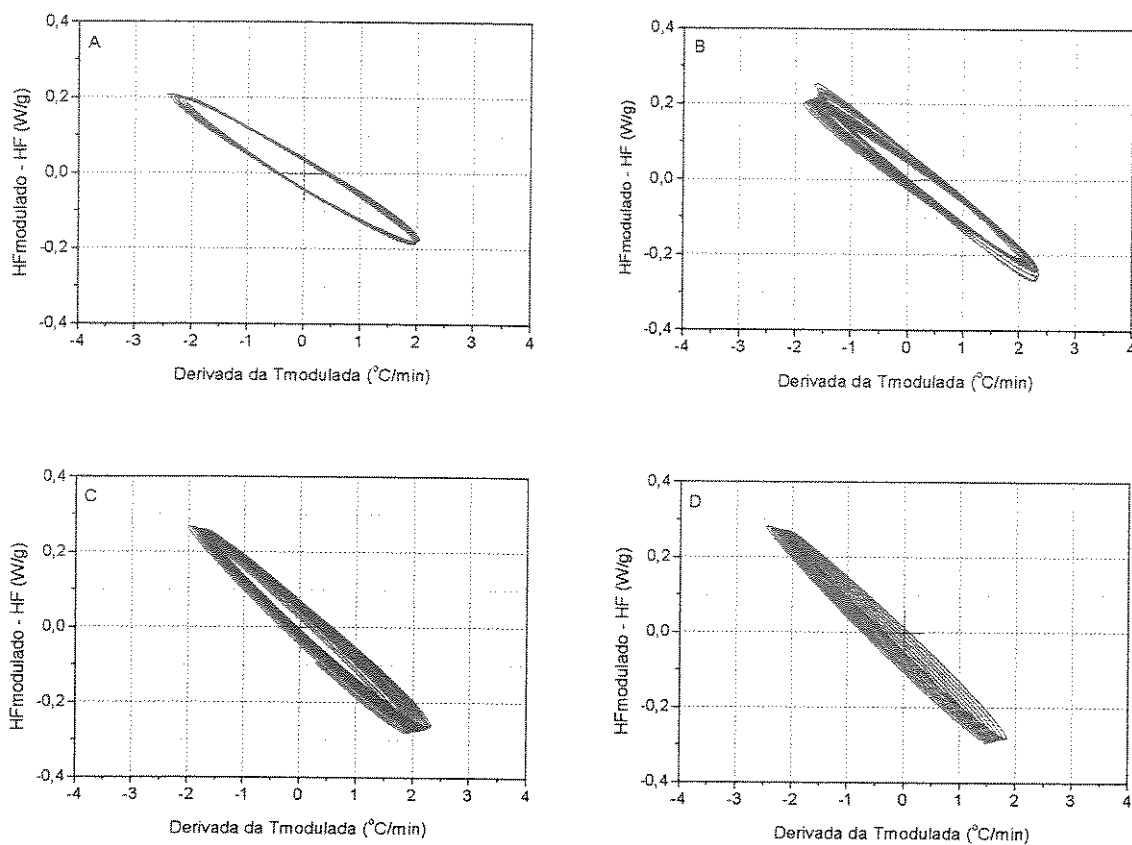


Figura 62. Figuras de Lissajous para a blenda 20 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 100 °C a 160 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

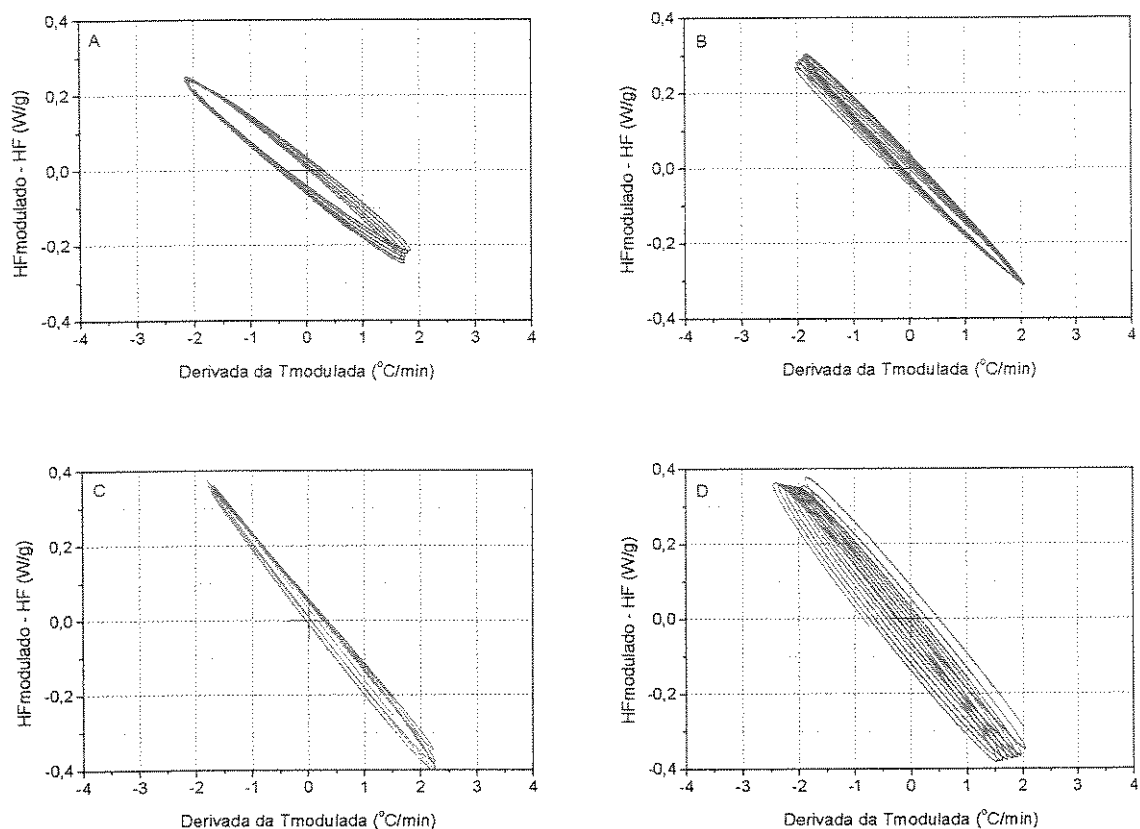


Figura 63. Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

Nas Figuras 64 a 67 estão as elipses de Lissajous em diferentes faixas de temperaturas para as blendas PVAL 99/PVP 10 e PVAL 99/PVP 360, contendo 20 % e 80 % de PVAL 99.

De forma geral as blendas contendo 20 % de PVAL apresentam comportamento semelhante ao do PVP do qual se originou. As elipses obtidas para a blenda 20 PVAL 99/PVP 10, cuja T_g ocorre em torno de 114 °C, apresenta uma diminuição do diâmetro menor da elipse (Figura 64) quando comparado ao diâmetro das elipses do PVP 10 (Figura 51), indicando que a incorporação das cadeias do PVAL 99 torna o sistema mais rígido. Para a blenda 20 PVAL 99/PVP 360, as elipses mostraram dimensões (Figura 66) muito próximas das dimensões das elipses do PVP 360 (Figura 53).

As elipses para a blenda 20 PVAL 99/PVP 360 na região de transição vítrea (Figura 66B) apresentam mudanças de inclinação, em semelhança ao observado para o PVP 360, sugerindo a variação de capacidade calorífica da blenda na região da transição. Similarmente ao que ocorreu com o PVAL 99, quase não se identifica variação na inclinação das elipses na região de transição vítrea para as blendas 80 PVAL 99/PVP 10 (Figura 65B) e 80 PVAL 99/PVP 360 (Figura 67B).

A região de temperaturas entre 150 °C e 200 °C para o PVAL 99 apresenta elipses com boa sobreposição, porém para as blendas 80 PVAL 99/PVP 10 e 80 PVAL 99/PVP 360 (Figuras 65C e 67C, respectivamente), uma menor estabilidade da modulação é identificada através das elipses, que mostram uma menor sobreposição nesta região. Esta perturbação na modulação da temperatura reflete os fenômenos de pré-fusão, de recristalização ou reorganização, e fusão. A pré-fusão destas blendas pode ser visualizada por um pico endotérmico seguido de um pico exotérmico, que pode ser atribuído a recristalização ocorrida durante o aquecimento. Este fato é melhor identificado na blenda que contém o PVP 10, cujo grau de cristalinidade é maior. Na região de fusão para estas blendas as elipses se encontram distorcidas, evidenciando a menor estabilidade de modulação nesta região, em virtude das transições de fases. A menor estabilidade da modulação foi detectada para a blenda de maior grau de cristalinidade (80 PVAL 99/PVP 10).

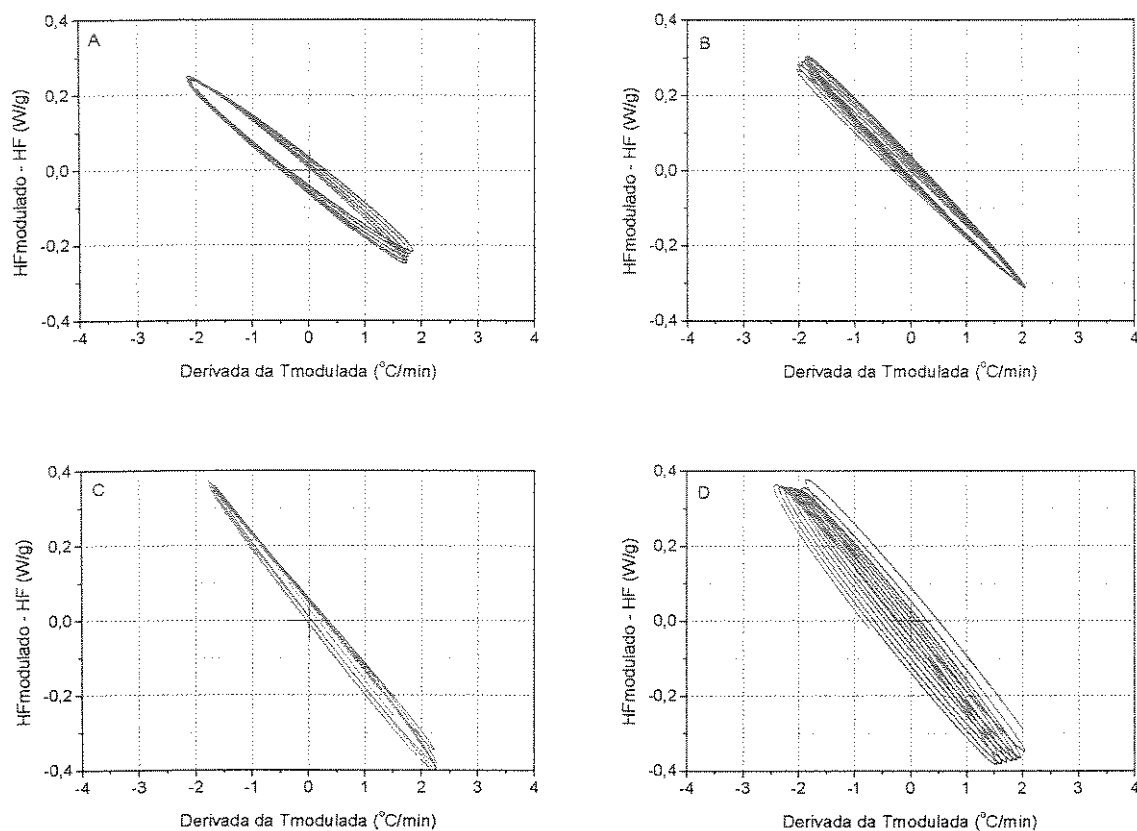


Figura 63. Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAI 88/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75°C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2 °C e período de modulação de 60 s.

Nas Figuras 64 a 67 estão as elipses de Lissajous em diferentes faixas de temperaturas para as blendas PVAL 99/PVP 10 e PVAL 99/PVP 360, contendo 20 % e 80 % de PVAL 99.

De forma geral as blendas contendo 20 % de PVAL apresentam comportamento semelhante ao do PVP do qual se originou. As elipses obtidas para a blenda 20 PVAL 99/PVP 10, cuja T_g ocorre em torno de 114 °C, apresenta uma diminuição do diâmetro menor da elipse (Figura 64) quando comparado ao diâmetro das elipses do PVP 10 (Figura 51), indicando que a incorporação das cadeias do PVAL 99 torna o sistema mais rígido. Para a blenda 20 PVAL 99/PVP 360, as elipses mostraram dimensões (Figura 66) muito próximas das dimensões das elipses do PVP 360 (Figura 53).

As elipses para a blenda 20 PVAL 99/PVP 360 na região de transição vítrea (Figura 66B) apresentam mudanças de inclinação, em semelhança ao observado para o PVP 360, sugerindo a variação de capacidade calorífica da blenda na região da transição. Similarmente ao que ocorreu com o PVAL 99, quase não se identifica variação na inclinação das elipses na região de transição vítrea para as blendas 80 PVAL 99/PVP 10 (Figura 65B) e 80 PVAL 99/PVP 360 (Figura 67B).

A região de temperaturas entre 150 °C e 200 °C para o PVAL 99 apresenta elipses com boa sobreposição, porém para as blendas 80 PVAL 99/PVP 10 e 80 PVAL 99/PVP 360 (Figuras 65C e 67C, respectivamente), uma menor estabilidade da modulação é identificada através das elipses, que mostram uma menor sobreposição nesta região. Esta perturbação na modulação da temperatura reflete os fenômenos de pré-fusão, de recristalização ou reorganização, e fusão. A pré-fusão destas blendas pode ser visualizada por um pico endotérmico seguido de um pico exotérmico, que pode ser atribuído a recristalização ocorrida durante o aquecimento. Este fato é melhor identificado na blenda que contém o PVP 10, cujo grau de cristalinidade é maior. Na região de fusão para estas blendas as elipses se encontram distorcidas, evidenciando a menor estabilidade de modulação nesta região, em virtude das transições de fases. A menor estabilidade da modulação foi detectada para a blenda de maior grau de cristalinidade (80 PVAL 99/PVP 10).

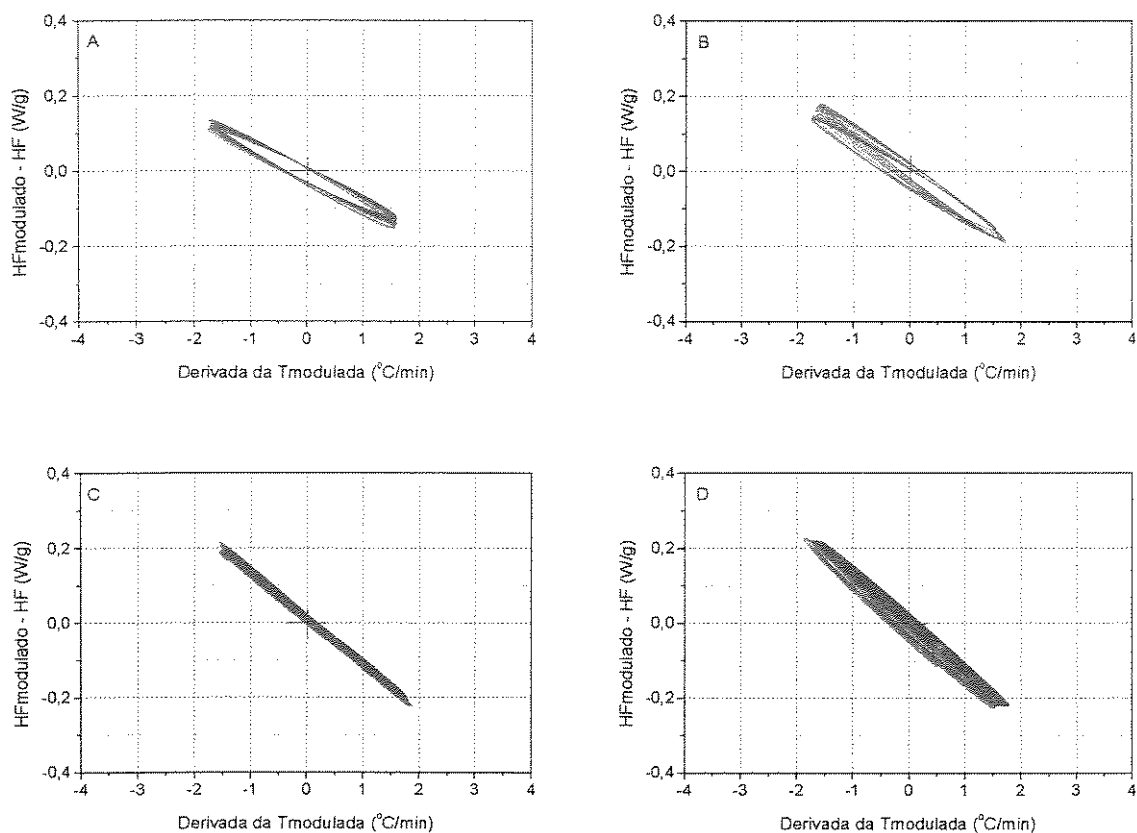


Figura 64. Figuras de Lissajous para a blenda 20 PVAI 99/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 90 °C a 140 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

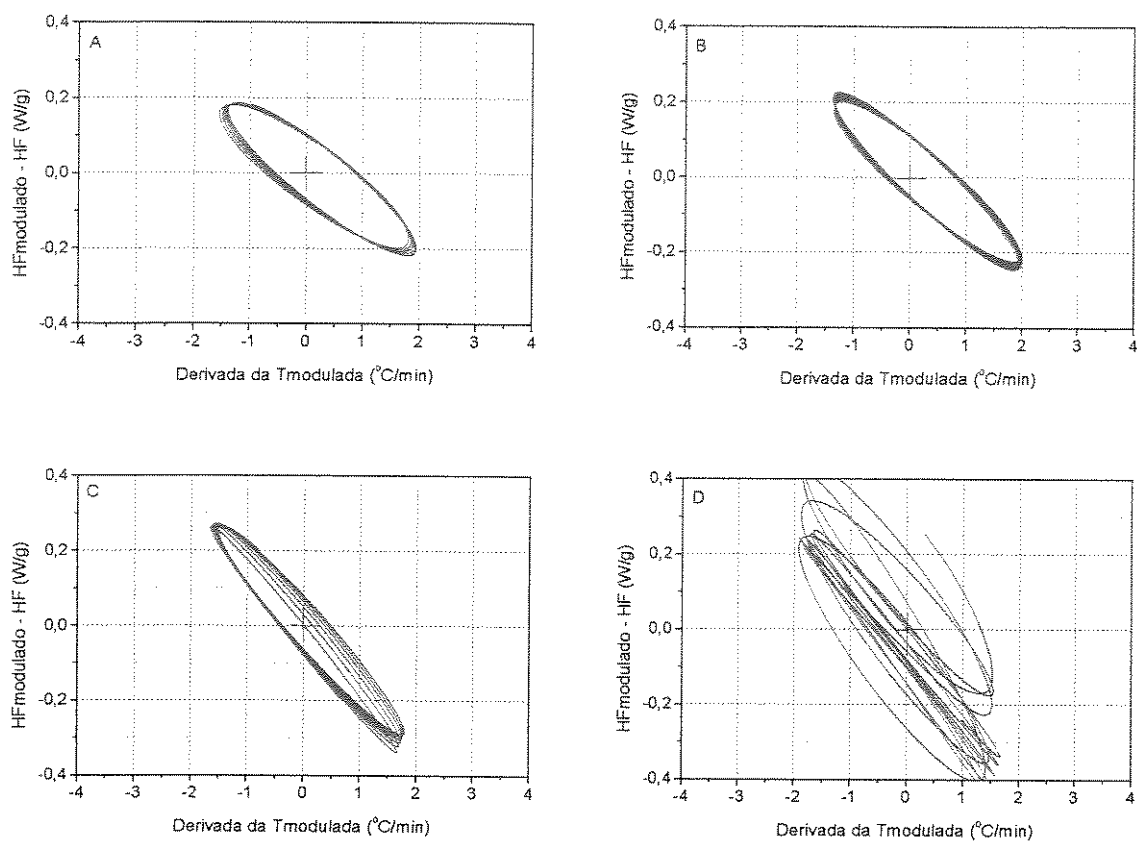


Figura 65. Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAI 99/PVP 10, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

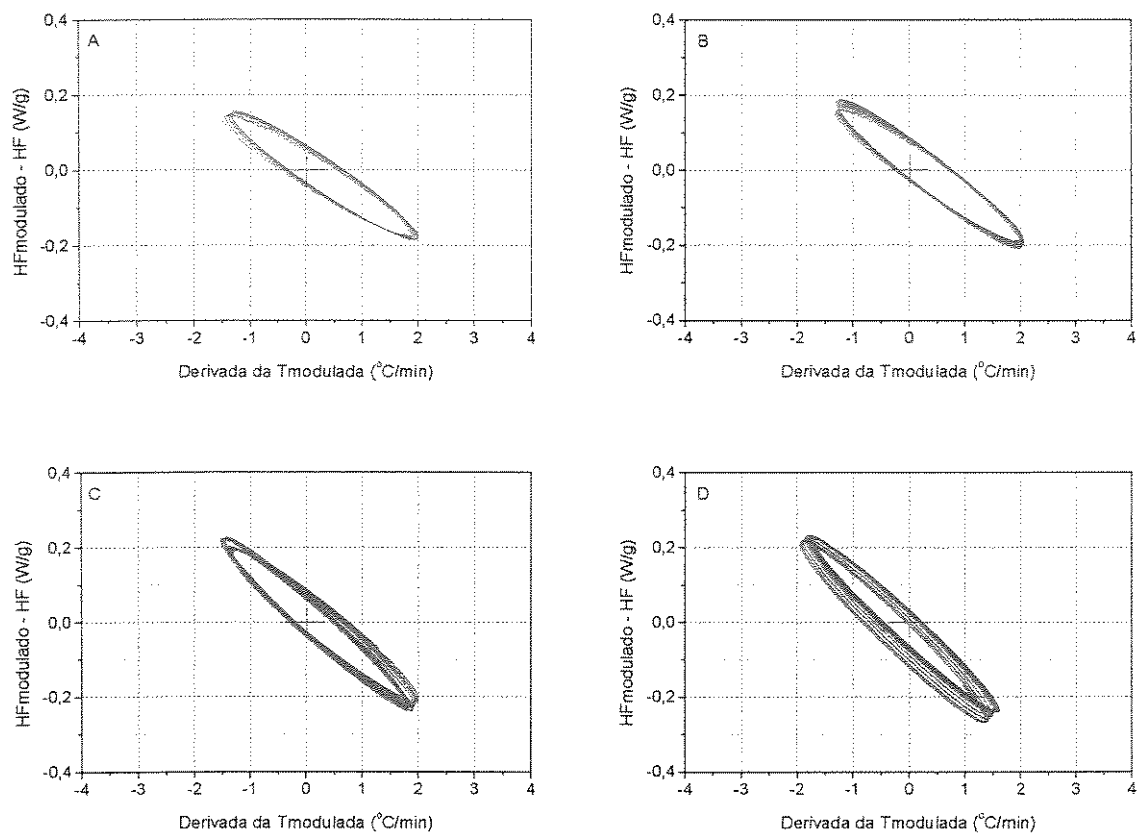


Figura 66. Figuras de Lissajous para a blenda 20 PVAI 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 140 °C (B), 140 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

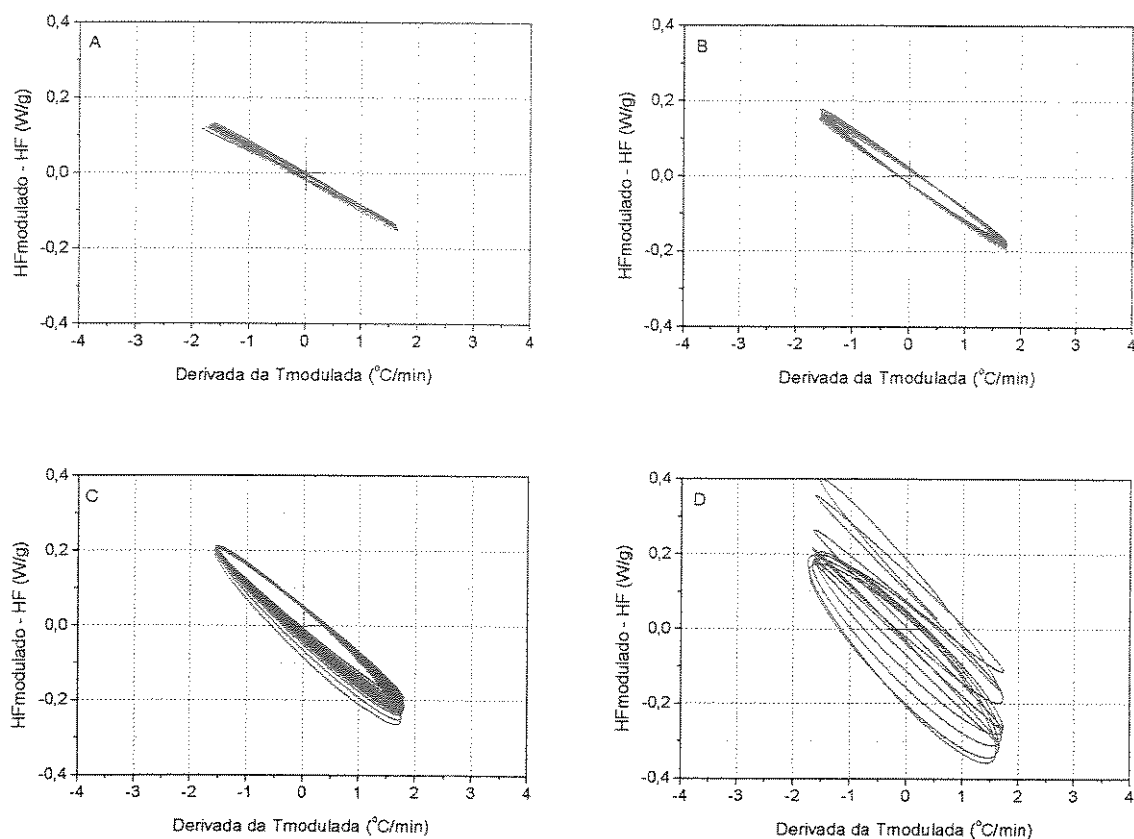


Figura 67. Figuras de Lissajous para a blenda 80 PVAI 99/PVP 360, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

O número de ciclos que ocorrem na faixa de temperatura da transição dá uma idéia da adequação dos parâmetros experimentais para as diferentes composições das blendas PVAL/PVP.

As blendas com maiores teores de PVAL apresentam um alargamento mais acentuado da região de transição vítrea, que pode ser evidenciado pelo maior número de ciclos de modulação que ocorrem, por exemplo, para a blenda contendo 80 % em massa do PVAL (Figuras 68B, 69B, 70B, e 71B).

Apenas as blendas com composição inferior a 30 % em massa do PVAL 99 e que contém o PVP 360 (Figura 70A) apresentaram um número insuficiente de ciclos de modulação, na faixa de temperatura da transição vítrea, de acordo com os critérios propostos na literatura [26, 32].

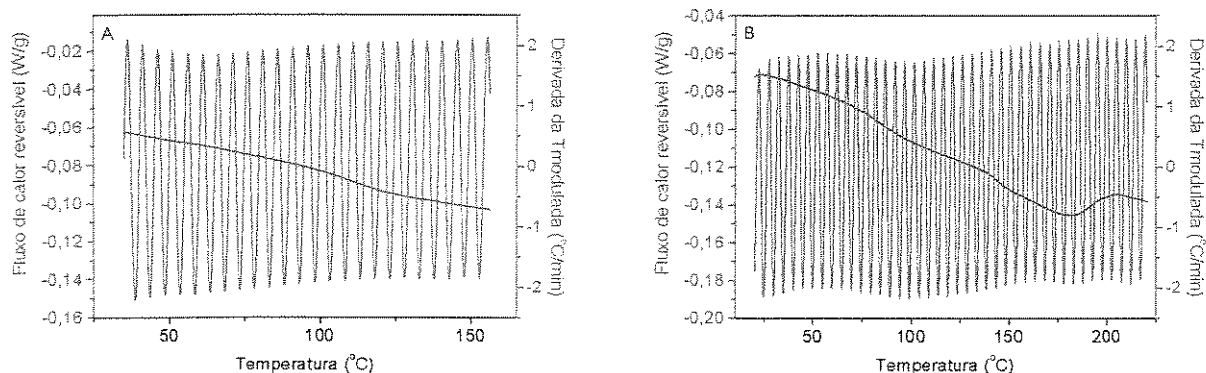


Figura 68. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para as blendas 20 PVAL 88/PVP 10 (A) e 80 PVAL 88/PVP 10 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2,0 °C e período de modulação de 60 s.

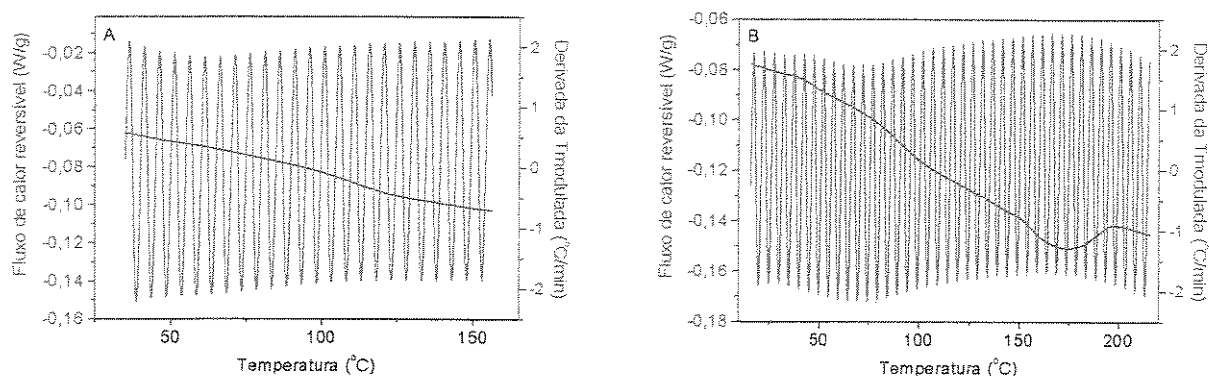


Figura 69. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para as blendas 20 PVAL 88/PVP 360 (A) e 80 PVAL 88/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 2,0 °C e período de modulação de 60 s.

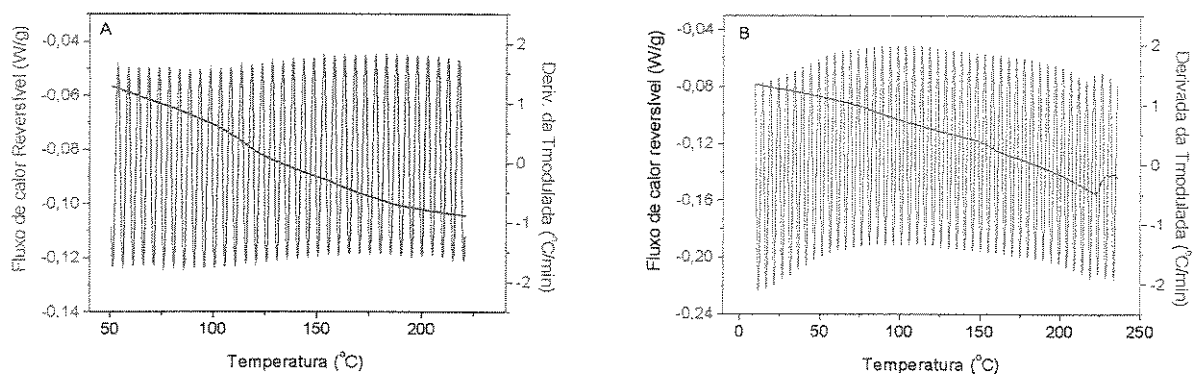


Figura 70. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para as blendas 20 PVAL 99/PVP 10 (A) e 80 PVAL 99/PVP 10 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

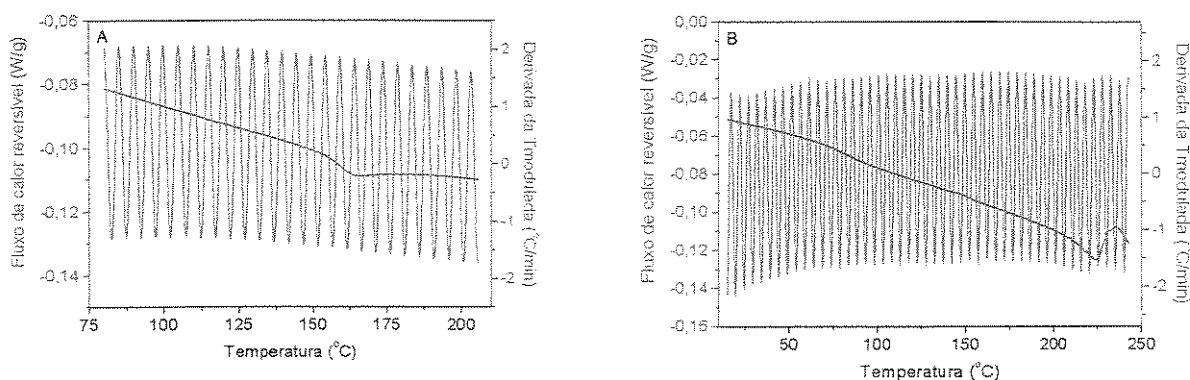


Figura 71. Fluxo de calor reversível e derivada da temperatura modulada em função da temperatura, para as blendas 20 PVAL 99/PVP 360 (A) e 80 PVAL 99/PVP 360 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

4.2.2. Correlação entre as dimensões das elipses, na região de transição vítrea, e as propriedades intrínsecas do PVAL e do PVP.

As figuras de Lissajous são geradas pelo sinal de modulação do fluxo de calor e da temperatura. Havendo defasagem entre estes sinais a figura de Lissajous assume a forma elíptica.

O fluxo de calor modulado é a resposta dada pelo material quando este é submetido ao aquecimento com a modulação da temperatura. Portanto, é possível estabelecer uma correlação entre as dimensões das elipses com as propriedades intrínsecas do material.

Para se estabelecer a correlação entre as dimensões das elipses e as propriedades de um material, dois critérios devem ser considerados. O primeiro está associado à estabilidade de modulação da temperatura e o segundo, à faixa de temperatura escolhida. A estabilidade na modulação da temperatura determina a utilização da dimensão da elipse como um parâmetro que refletirá somente o comportamento do material, enquanto que a faixa de temperatura escolhida deve refletir a influência da temperatura nas propriedades do material.

Na região da transição vítrea, as elipses mostraram-se mais sobrepostas e centralizadas, facilitando a obtenção de uma correlação entre as dimensões das elipses e as propriedades intrínsecas do material. Esta correlação pode ser estabelecida utilizando o raio menor, o raio maior e a inclinação. Para as blendas avaliadas utilizou-se apenas o diâmetro do raio maior das elipses, obtidas na região da transição vítrea.

Na Tabela 28 e na Figura 72, é mostrada a dependência do diâmetro maior das elipses, na região da transição vítrea, com a composição das blendas. Os gráficos que relacionam o diâmetro maior das elipses em função da composição, para os diferentes conjuntos de blendas, apresentam-se separadas em dois grandes grupos, evidenciando que a dimensão das elipses é afetada, principalmente, pelo efeito do grau de hidrólise do PVAL, seguido pelo efeito da massa molar do PVP.

Tabela 28. Diâmetro maior (em cm) das elipses geradas na região da transição vítrea em função da composição das blendas de PVAL/PVP.

PVAL (% massa)	PVAL 88/PVP 10 Diâmetro maior (cm)	PVAL 88/PVP 360 Diâmetro maior (cm)	PVAL 99/PVP 10 Diâmetro maior (cm)	PVAL 99/PVP 360 Diâmetro maior (cm)
0	13,80 ± 0,05	13,60 ± 0,05	11,80 ± 0,05	12,00 ± 0,05
10	13,00 ± 0,05	13,30 ± 0,05	11,00 ± 0,05	11,50 ± 0,05
20	13,20 ± 0,05	13,90 ± 0,05	10,80 ± 0,05	12,10 ± 0,05
30	13,80 ± 0,05	14,50 ± 0,05	10,70 ± 0,05	10,80 ± 0,05
40	13,80 ± 0,05	13,70 ± 0,05	11,70 ± 0,05	11,90 ± 0,05
50	13,60 ± 0,05	14,20 ± 0,05	12,20 ± 0,05	11,40 ± 0,05
60	14,10 ± 0,05	13,60 ± 0,05	11,40 ± 0,05	12,10 ± 0,05
70	13,80 ± 0,05	13,40 ± 0,05	10,50 ± 0,05	11,10 ± 0,05
80	13,70 ± 0,05	14,40 ± 0,05	11,50 ± 0,05	10,40 ± 0,05
90	13,80 ± 0,05	13,70 ± 0,05	11,60 ± 0,05	11,10 ± 0,05
100	12,40 ± 0,05	12,40 ± 0,05	12,90 ± 0,05	12,90 ± 0,05

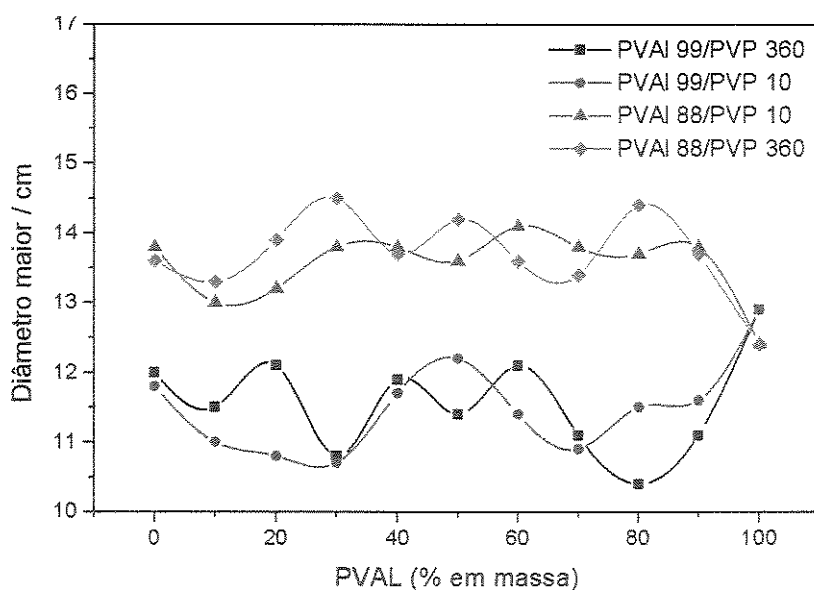


Figura 72. Diâmetro maior (em cm) das elipses, geradas na região da transição vítrea, em função da composição das blendas de PVAL/PVP.

As blendas que contêm o PVAL com 88 % de grau de hidrólise mostram um aumento do diâmetro maior das elipses quando comparado às dimensões das elipses das blendas que contêm o PVAL com 99 % de hidrólise, na região da transição vítrea, independentemente da massa molar do PVP. Este aumento está associado ao maior grau de liberdade adquirido pelas cadeias do PVAL 88, em decorrência da presença de grupos acetato volumosos que dificultam o empacotamento das cadeias, gerando um maior volume livre e consequentemente fazendo com que estas blendas tenham maior flexibilidade. Já a presença de PVAL 99 nas blendas possibilita a formação de uma fase cristalina, a qual restringe a mobilidade das cadeias, diminuindo o número de conformações possíveis. A maior flexibilidade adquirida pelas blendas que contêm o PVAL 88 é comprovada comparando-se os valores de capacidade calorífica, obtidos de forma direta durante os experimentos, conforme dados da Tabela 29 que apresenta os valores de capacidade calorífica, obtidos na temperatura $T = T_g + 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, para as blendas: PVAL 88/PVP 10 e PVAL 99/PVP 10, nas composições contendo 20 %, 40 %, 60 % e 80 % de PVAL.

Tabela 29. Comparação entre os valores de capacidade calorífica obtidos à temperatura $T = T_g + 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, para as blendas PVAL/PVP, contendo 20 %, 40 %, 60 % e 80 % de PVAL.

PVAL (% massa)	PVAL 88/PVP 10 $C_p = T_g + 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (J/g $^{\circ}\text{C}$)	PVAL 99/PVP 10 $C_p = T_g + 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (J/g $^{\circ}\text{C}$)
20	1,24	1,09
40	1,35	1,34
60	1,38	1,30
80	1,41	1,33

A densidade de interações também depende das possíveis conformações que as cadeias possam assumir, a qual é função, do grau de hidrólise do PVAL, da massa molar do PVP e da composição das blendas. A densidade de interação afeta o número de graus de liberdade na região de transição vítrea, possibilitando a existência de microheterogeneidades no sistema, isto é, ambientes com diferentes composições.

Os valores do diâmetro maior das elipses, geradas a partir dos dados obtidos na região de transição vítrea, refletem a variação de volume livre nesta região. Para blendas onde não existem fortes interações entre os componentes espera-se que a variação de capacidade calorífica reflita apenas as mudanças nos arranjos conformacionais. Cassu e Felisberti [41, 62] mostraram que o comportamento complexo das curvas de ΔC_p em função da composição das blendas de PVAL/PVP é consequência da não aditividade de volume, devido a existência de fortes interações entre as cadeias destes polímeros. Comportamento semelhante pode ser observado para as blendas PVAL/PVP quando se analisa o diâmetro maior das elipses em função da composição das blendas. No caso das blendas que contém o PVP 360 a dependência do tamanho do diâmetro maior das elipses, na transição vítrea, com a composição é ainda mais complexa, exibindo valores máximos em 20, 50 e 80 % em massa do PVAL, nas blendas que contém o PVAL 88, enquanto que nas blendas que contém o PVAL 99 os máximos encontram-se em 20, 40 e 60 % em massa do PVAL.

4.3. Aquecimento e resfriamento com modulação da temperatura

Os polímeros puros PVAL 88 e PVAL 99 foram submetidos a um programa de temperatura, o qual incluiu aquecimento e resfriamento com modulação da temperatura, sendo o mesmo programa de aquecimento aplicado para a blenda com composição fixa de 70 % em massa de PVAL. A taxa de aquecimento e resfriamento utilizada para a obtenção destas curvas foi de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

As curvas da Figura 73 apresentam os resultados dos experimentos de aquecimento e resfriamento com modulação da temperatura para os polímeros puros PVAL 88 e PVAL 99. A curva do fluxo de calor reversível apresenta para os dois polímeros, no aquecimento, a transição vítrea e a fusão reversível de cristais inicialmente presentes na amostra. Na curva de resfriamento, é interessante se observar que a magnitude da transição vítrea é maior na etapa relativa ao resfriamento, o que reflete a maior proximidade do equilíbrio termodinâmico, uma vez que o material está no estado líquido [10].

A curva do fluxo de calor irreversível apresenta na porção relativa ao resfriamento um pico exotérmico, o qual foi associado ao fenômeno de cristalização em condições de super-resfriamento, pois esta ocorre à temperatura mais baixa que a temperatura de fusão.

A estabilidade de modulação para os experimentos envolvendo aquecimento (Figuras 56 e 58) e resfriamento (Figuras 74 e 75) é avaliada usando as elipses de Lissajous. Observou-se boa estabilidade da modulação antes da transição vítrea (Figura 56A e 58A), na parte relativa ao aquecimento. Como já discutido as elipses para o PVAL 88 na região de fusão apresentam maior estabilidade (Figura 56C) quando comparado ao PVAL 99 (Figura 58C).

Durante o resfriamento a estabilidade de modulação é também afetada pelos eventos que ocorrem. As elipses para o PVAL 99 (Figura 75B), estão representando o comportamento para uma extensa faixa de temperatura, a qual inclui a cristalização e a transição vítrea. A parte interna da Figura 75B está representando a região de cristalização, onde se percebe devido ao descontrole da modulação da temperatura, a

não sobreposição das elipses, diferentemente do que ocorre para o PVAL 88, para o qual o principal aspecto observado foi à variação de capacidade calorífica, mostrada pelas diferenças de inclinações das elipses (Figura 74A).

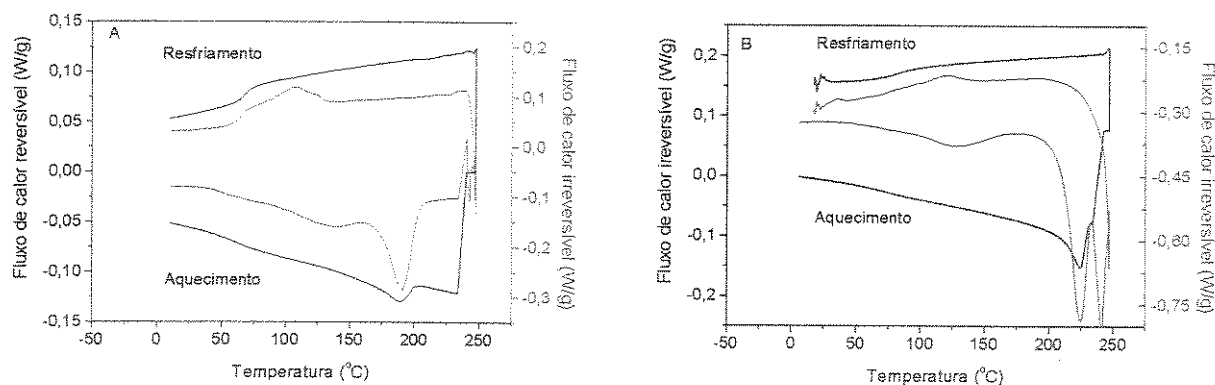


Figura 73. Fluxo de calor reversível e fluxo de calor irreversível em função da temperatura para os polímeros PVAL 88 (A) e PVAL 99 (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de 60 s. Curvas contendo aquecimento e resfriamento.

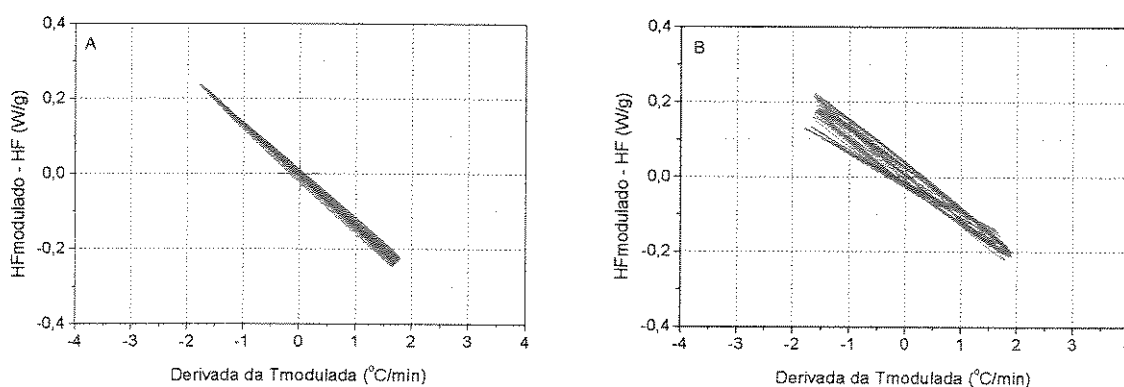


Figura 74. Figuras de Lissajous para o PVAL 88, no resfriamento, na faixa de temperatura de 200 °C a 140 °C (A), 140 °C a 50 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

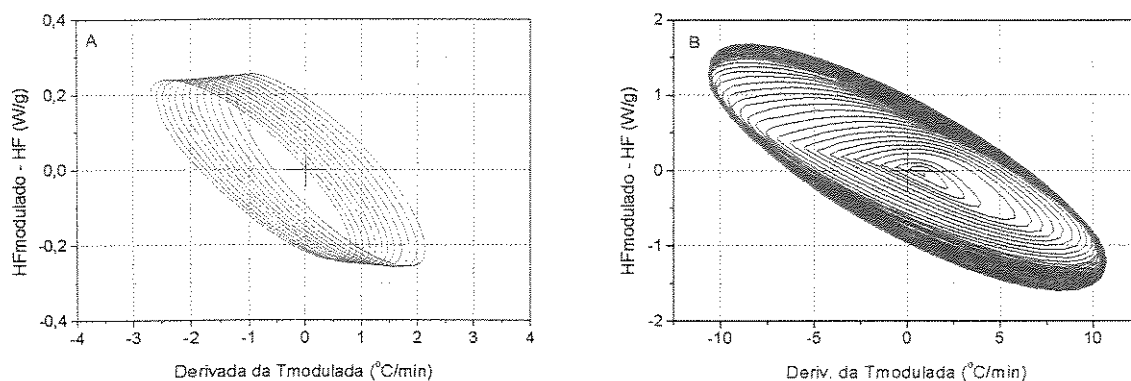


Figura 75. Figuras de Lissajous para o PVAL 99, no resfriamento, na faixa de temperatura de 200 °C a 140 °C (A), 140 °C a 50 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

As blendas 70 PVAL 88/PVP 10 e 70 PVAL 88/PVP 360 apresentam na curva de fluxo de calor irreversível, relativo ao aquecimento (Figuras 76A e 76B), dois picos endotérmicos, o primeiro pode ser atribuído à fusão de cristais secundários e o segundo atribuído à fusão das espécies que recrystalizaram e de cristais mais perfeitos que se fundem a temperaturas mais elevadas. Nas blendas que contém o PVP 10 há uma maior definição do pico de pré-fusão e de recrystalização. Para a blenda 70 PVAL 88/PVP 360 pouco se observa de recrystalização, quase não existindo definição entre o pico pré-fusão e o pico à temperatura mais elevada. Na curva de resfriamento, não se observa o pico relativo à crystalização para os dois conjuntos de blendas que contém o PVAL 88, indicando que a maior concentração de grupos acetato contidos no PVAL de menor grau de hidrólise, dificulta o empacotamento das cadeias, fazendo com que o material cristalize em uma ampla faixa de temperatura, de tal forma que o pico de crystalização torna-se achatado e imperceptível.

Para as blendas que contém o PVAL 99 o fenômeno de pré-fusão não é observado (Figura 76C e 76D), provavelmente devido à maior facilidade de cristalização, gerando cristais maiores e mais perfeitos, os quais apresenta maior estabilidade. Durante a etapa de resfriamento, diferentemente do que ocorre para as blendas que contém o PVAL 88, observa-se o fenômeno de cristalização para as blendas que contém o PVAL 99, independentemente da massa molar do PVP (PVP 10 e PVP 360).

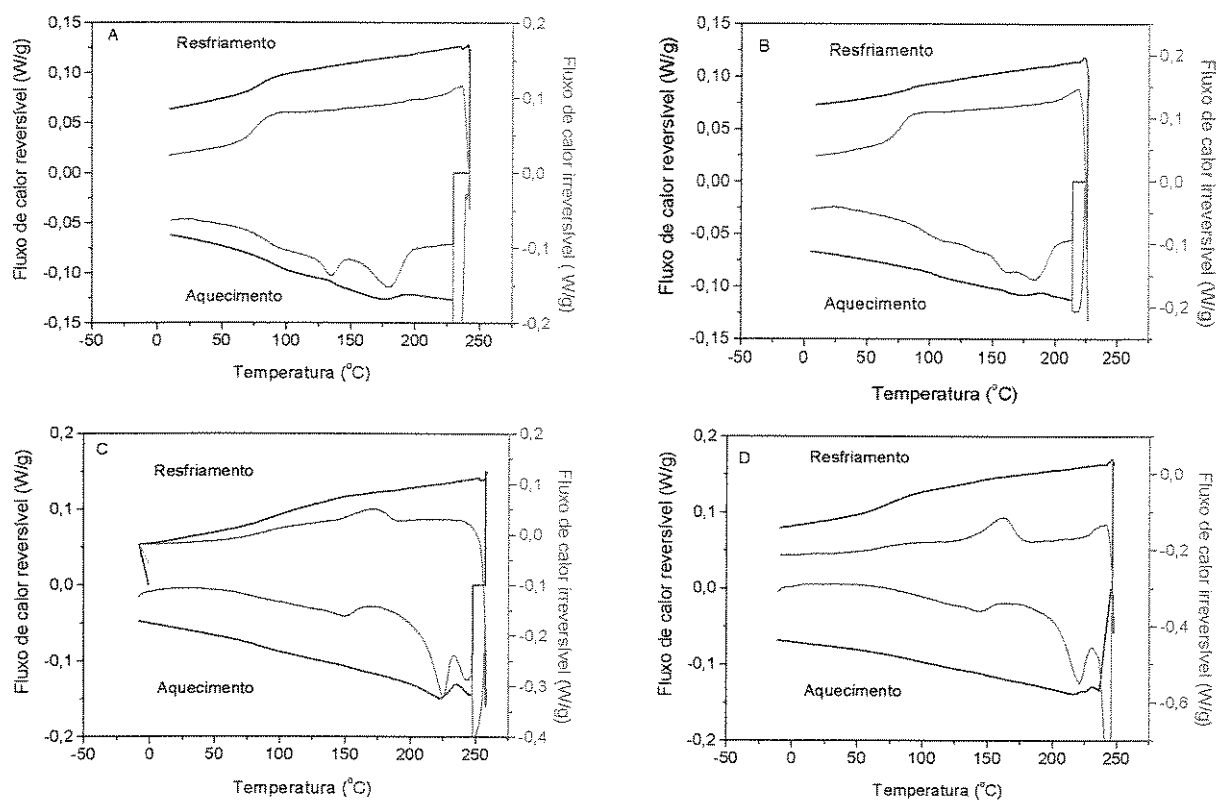


Figura 76. Fluxo de calor reversível e fluxo de calor irreversível em função da temperatura para as blendas 70 PVAL 88/PVP 10 (A) e 70 PVAL 88/PVP 360 (B), à amplitude de modulação de 2,0 °C e para as blendas 70 PVAL 99/PVP 10 (C) e 70 PVAL 99/PVP 360 (D), à amplitude de modulação foi de 1,7 °C. Taxa de aquecimento de 5 °C/min e período de modulação de 60 s.

As elipses para a blenda que contém 70 % em massa de PVAL 99 (Figura 78) apresentam maior dimensão, em relação ao diâmetro menor da elipse, comparando-se a dimensão observada para a blenda que contém o PVAL 88 (Figura 77) o que reflete a diferença de comportamento destes polímeros. Para estas blends a modulação da temperatura apresenta-se mais estável, na faixa de temperaturas relativa à cristalização, comparando-se o comportamento das elipses com as apresentadas pelo PVAL 99 puro (Figura 56B). A maior estabilidade de modulação em relação ao PVAL 99 pode ser explicada pelo efeito do menor grau de cristalinidade da blenda, o qual se reflete no comportamento das elipses para esta região.

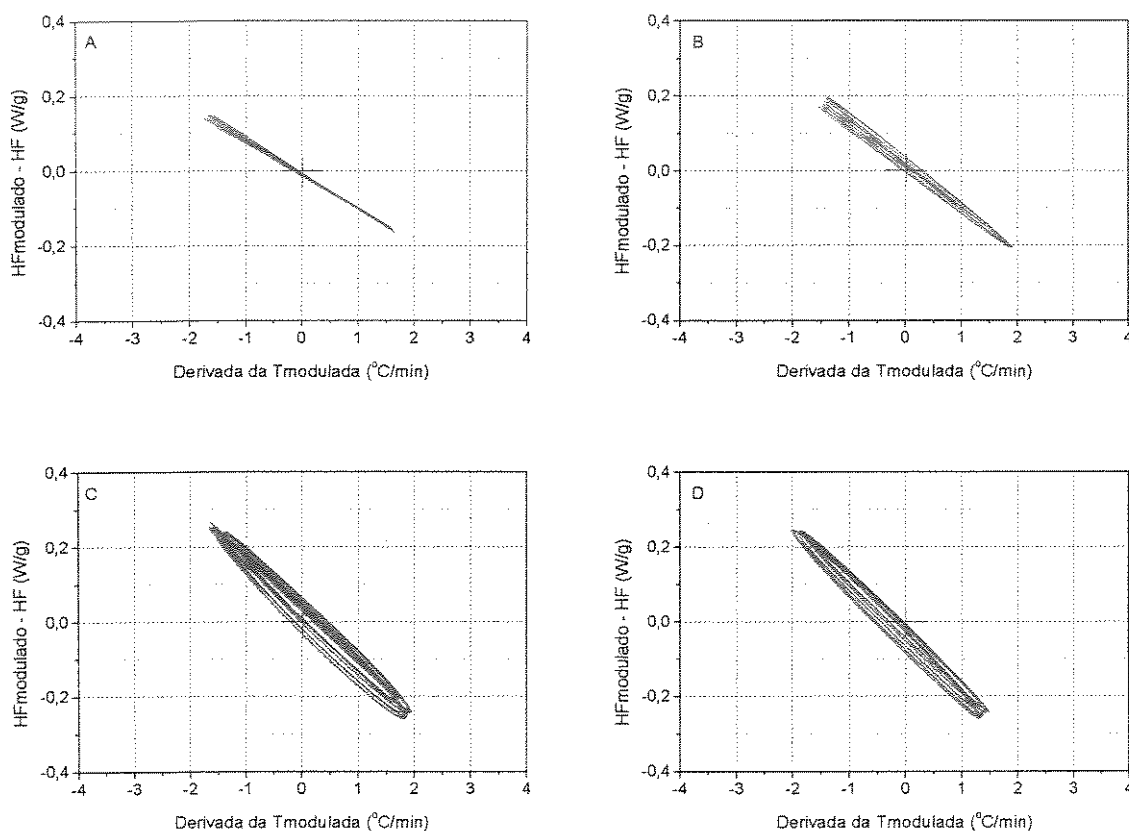


Figura 77. Figuras de Lissajous para a blenda 70 PVAL 88/PVP 360, no aquecimento, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (D). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

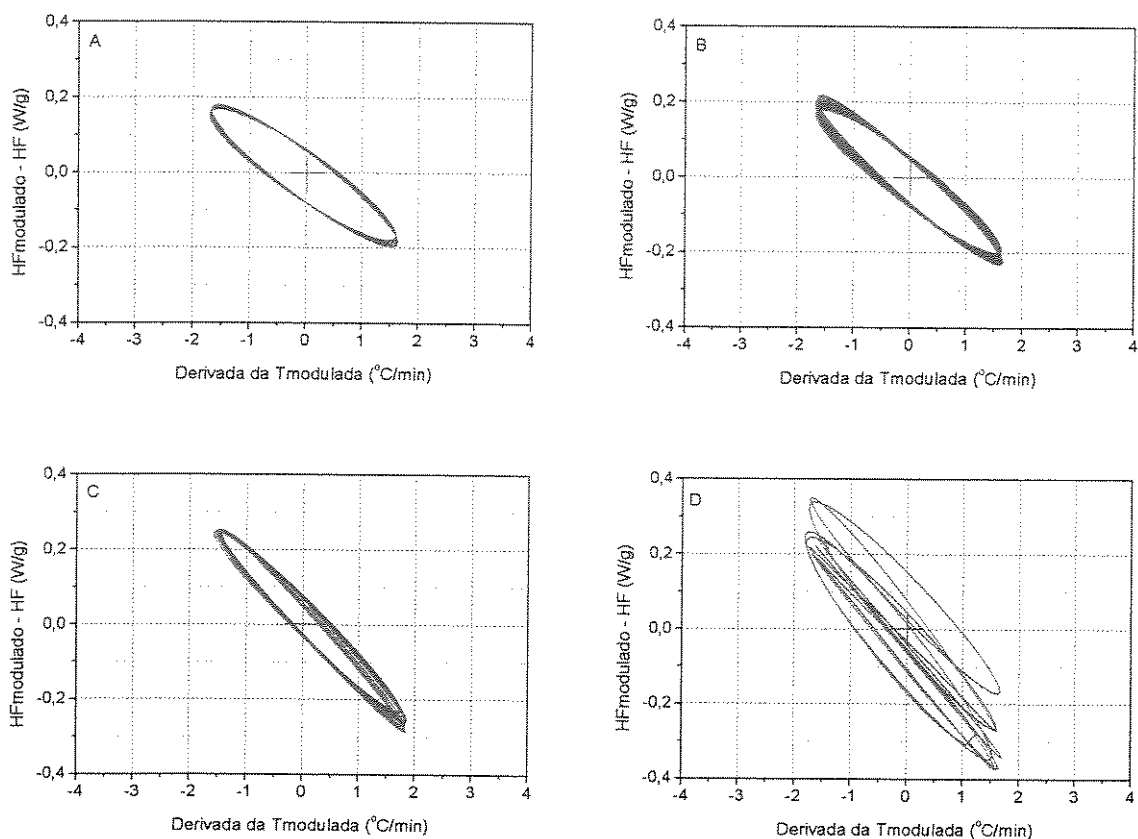


Figura 78. Figuras de Lissajous para a blenda 70 PVAI 99/PVP 360, no aquecimento, na faixa de temperatura de 50 °C a 75 °C (A), 75 °C a 125 °C (B), 150 °C a 200 °C (C) e de 200 °C a 240 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

As elipses de Lissajous apresentadas para os experimentos na etapa de resfriamento (Figuras 79 e 80) mostram a menor estabilidade de modulação da temperatura. Na etapa de resfriamento nitrogênio é jogado continuamente no forno, de forma que manter a modulação estável torna-se uma tarefa mais complexa em comparação com a etapa de modulação durante o aquecimento.

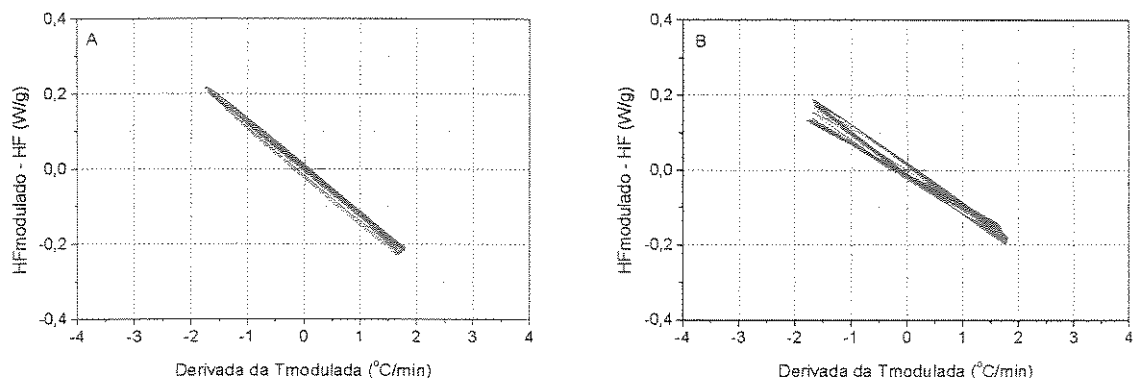


Figura 79. Figuras de Lissajous para a blenda 70 PVAI 88/PVP 360, no resfriamento, na faixa de temperatura de 200 °C a 140 °C (A), 140 °C a 50 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

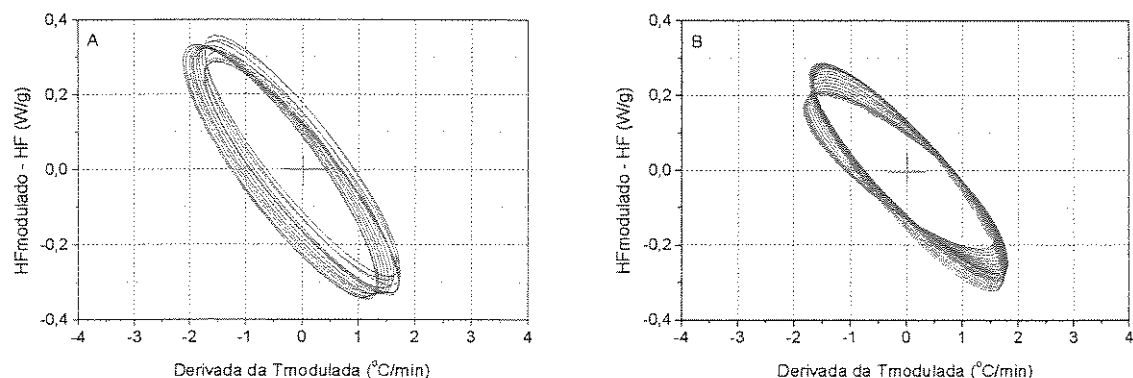


Figura 80. Figuras de Lissajous para a blenda 70 PVAI 99/PVP 360, no resfriamento, na faixa de temperatura de 200 °C a 140 °C (A), 140 °C a 50 °C (B). Taxa de aquecimento de 5 °C/min, amplitude de modulação de 1,7 °C e período de modulação de 60 s.

5. Conclusão

Os parâmetros de modulação da temperatura devem ser ajustados de forma a priorizar a faixa de temperaturas que se deseja estudar.

O uso de taxa de aquecimento de 5 °C/min, associada com amplitude e período de modulação altos, resultou em uma maior sensibilidade para a detecção da transição vítrea, principalmente para as blendas contendo o PVAL 99. Porém, uma menor estabilidade de modulação foi observada, quando comparada àquela obtida com o uso de taxa de aquecimento de 3 °C/min.

Foi observado que existe uma dependência da temperatura de transição vítrea e a da entalpia de fusão das blendas com o período da modulação. Com o aumento do período da modulação, a temperatura de transição vítrea diminuiu, enquanto que a entalpia de fusão aumentou.

Na região de transição vítrea, as elipses apresentaram mudanças na sua inclinação, sugerindo que foram provocadas pela variação de capacidade calorífica, ocorrida durante a transição. A maior variação na inclinação das elipses, na região de transição vítrea, foi observada para o PVP 360 puro e para as blendas contendo um maior teor deste polímero.

Utilizando as dimensões das elipses em função da composição das blendas, na região de transição vítrea, é possível fazer uma correlação com as propriedades intrínsecas dos homopolímeros PVAL e PVP e de suas blendas. Esta correlação foi estabelecida usando o tamanho do diâmetro maior como uma medida indireta da variação destas propriedades na região da transição vítrea, sugerindo-se que estas variações estão associadas à capacidade calorífica. As blendas que contém o PVAL 88 apresentaram maior dimensão do diâmetro maior das elipses, na região de transição vítrea, quando comparada à dimensão do diâmetro maior para as blendas que contém o PVAL 99, refletindo a maior flexibilidade das cadeias do PVAL 88.

Com a variação do grau de cristalinidade do PVAL e da massa molar do PVP, nas blendas, observou-se alteração no comprimento do diâmetro menor das elipses de Lissajous, o qual pode está associado à dissipação de calor. Porém, a dissipação de calor é caótica dificultando o estabelecimento de uma correlação com as propriedades intrínsecas dos homopolímeros.

O pico de fusão, na curva do fluxo de calor reversível, foi atribuído à fusão de cristais preexistentes. Nas curvas do fluxo de calor irreversível, para as blendas contendo o PVAL 88, dois processos de fusão foram identificados, sendo o primeiro atribuído à fusão de cristais secundários e o segundo à fusão dos cristais que haviam recristalizado durante o aquecimento e também aos cristais de maior estabilidade que fundem à temperaturas mais elevadas.

A etapa de resfriamento mostrou menor estabilidade de modulação da temperatura, em relação à etapa de aquecimento. O PVAL 99 puro e as blendas que o contêm apresentaram um pico exotérmico na componente do fluxo de calor irreversível, durante a etapa de resfriamento, sendo atribuído à cristalização em condições de super-resfriamento.

6. Referências Bibliográficas

1. Mackenzie, R.C., *Thermochim. Acta* **73**, 251 (1984).
2. Mackenzie, R.C., *Thermochim. Acta* **73**, 307 (1984).
3. Mackenzie, R.C., *Thermochim. Acta* **92**, 3 (1985).
4. Szabadvary, F., Buzagh-Gere, E., *J. Thermal Anal.* **15**, 389 (1979).
5. Keattch, C.J., Dollimore, D. "An introduction to Thermogravimetry", 2^a ed., Heyden, London (1975).
6. Vieweg, R. "Progress in Vacuum Microbalance Techniques" 2^a ed., Heyden (1972).
7. Mackenzie, R.C., "Treatise on analytical Chemistry", 2^a ed., vol 12, part 1 Willey, New York (1983).
8. Hill, J.O., "For Better Thermal analysis and Calorimetry", ICTA, 3^a ed., Portsmouth, (1991).
9. Brown, M.E., "Introduction to thermal analysis, techniques and applications", Chapman and Hall Ltd. (1988).
10. Turi, E.A. "Thermal Characterization of Polymer Materials", 2^a ed., vol 1, Academic Press, San Diego (1997).
11. Wendlandt, W.W., "Thermal analysis", 3^a ed., Wiley, New York (1986).
12. Haines, P.J., "Thermal methods of analysis, principles, applications and problems", Chapman and Hall Ltd., Glasgow (1995).
13. Watson, E.S., O'Neil M.J., Justin, J., Brenner, N., *Anal. Chem.* **36**, 1233 (1964).
14. Verdonck, E., Schaap, K., Thomas, L.C., *Int. J. Pharm.*, **192**, 3 (1999)
15. Gill, P.S.; Sauerbrunn, S.R. and Reading, M., *J. Therm. Anal.*, **40**, 3, 931 (1993).
16. Reading, M.; Elliot, D. and Hill, V.L., *J. Therm. Anal.*, **40**, 3, 949 (1993).
17. Reading, M.; Luget, A. and Wilson, R. *Thermochim. Acta.*, **238**, 295 (1994).
18. Reading, M.; Hahn, B.K. and Crowe, B.S., *United States Patent*, 5, 224775 (1993).
19. Hutchinson, J.M.; Montserrat, S., *Thermochim. Acta*, **286**, 2, 263 (1996).
20. Sauerbrunn, S.R.; Crowe, B.S., Reading, M., *Am. Lab.* **24**, 44 (1995).
21. Sauerbrunn, S.R.; Crowe, B.S., Reading, M., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **68**, 269 (1993).
22. Boller, A., Jin, Y. and Wunderlich, B., *J. Therm. Anal.*, **42**, 2-3, 307 (1994).

23. Wunderlich, B., Jin, Y. and Boller, A. *Thermochim. Acta*, **238**, 1-2, 272 (1994).
24. Lacey, A. A., Nikolopoulos, C. and Reading, M., *J. Therm. Anal.*, **50**, 279 (1997).
25. Jones, K.J., Kinshott, I., Reading, M., Lacey, A.A., Nikolopoulos, C., Pollock, H.M., *Thermochim. Acta*, **304/305**, 187 (1997).
26. Wunderlich, B., *Thermal Analysis*, **48**, 207 (1997).
27. Cser, F., Rasoul, F., Kosior, E.J., *Thermal Analysis*, **50**, 727 (1997).
28. Melling, R., Wilburn, F.W., McIntosh, R.M., *Anal. Chem.*, **41**, 1275 (1969).
29. Wilburn, F.W., Dollimore, D., Crighton, J.S., *Thermochim. Acta*, **181**, 173 (1991).
30. Wilburn, F.W., Dollimore, D., Crighton, J.S., *Thermochim. Acta*, **181**, 191 (1991).
31. Boller, A., Schick, C., Wunderlich, B., *Thermochim. Acta*, **266**, 197 (1995).
32. Hill, V.L., Craig, D.Q.M., Feely, L.C., *Int. J. Pharm.*, **192**, 21 (1999).
33. Schawe, J.E.K. *Thermochim. Acta*, **271**, 127 (1996).
34. Hatakeyama, T., Quinn, F.X., "Thermal Analysis, fundamentals and applications to polymer science", John Wiley & Sons, Ltd., England (1994).
35. Nussenzweig, H.M., "Curso de Física Básica", 2^a ed., vol 2, Edgard Blücher, São Paulo (1990).
36. TA Instruments, Modulated DSC Practical Training for MDSC Users, document produced by TA Instruments Inc., New Castle, DE (1999).
37. Wunderlich, B., Varma-Nair, M., *J. Therm. Anal.* **46**, 879 (1996).
38. Sauerbrunn, S., Thomas, I., *Am. Lab.* **27**, 19 (1995).
39. Marcus, S.M., Blaine, R.L., *Therm. Conduct.* **22**, 826 (1994).
40. Assche, V.G., Hemelrijck, V.A., Rahier, H., Mele, V.B., *Thermochim. Acta* **268**, 121 (1995).
41. Cassu, S.N, Felisberti, M.I., *Polymer* **38**, 3907 (1997).
42. Silva, M.A., De Paoli, M.A., Felisberti, M.I., *Polymer* **39**, 2551 (1998).
43. Song, M., Hammiche, A., Pollock, H.M., Hourston, D.J. and Reading, M., *Polymer* **36**, 3313 (1995).
44. Song, M., Hammiche, A., Pollock, H.M., Hourston, D.J. and Reading, M., *Polymer* **37**, 5661 (1996).
45. Song, M., Hammiche, A., Pollock, H.M., Hourston, D.J. and Reading, M., *Polymer* **37**, 243 (1996).

46. Song, M., Hammiche, A., Pollock, H.M., Hourston, D.J. and Reading, M., *Polymer* **38**, 1 (1997).
47. Song, M., Hammiche, A., Pollock, H.M., Hourston, D.J. and Reading, M., *Polymer* **38**, 503 (1997).
48. Gedde, U.W., *"Polymer physics"*, Chapman & Hall, London (1995).
49. Elias, H.G., *"An Introduction to Polymer Science"*, VCH, Weinheim (1997).
50. Haward, R. N., *"The Physics of Glassy Polymers"*, Applied Sci., 2^a ed., Publish. Ltd., London (1997).
51. Heijboer, J., *Ann. N. Y., Acad. Sci.* **229**, 104 (1976).
52. Heijboer, J., *Int. J. Polym. Mater.* **6**, 11 (1977).
53. Winnick, M.A. *"Photophysical and photochemical tools in polymer science: conformation, dynamics and morphology. Serie C, mathematical and physical sciences"*, edited by Mitchell A. Winnik, Toronto (1986).
54. Paul, D.R., Newman, S., Thomas, D.A., Sperling, L.H., *"Polymer Blends"*, 1^a ed., vol 2, Academic Press Inc., New York (1978).
55. Utrack, L.A., *"Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology"*, 1^a ed., Hanser Publishers, New York (1990).
56. Olabisi, O., Robeson, L.H., Shaw, M.T., *"Polymer-Polymer Miscibility"*, Academic Press Inc., New York (1979).
57. Eguiazábal, Calahorra, J.I., Cortázar, H.M., Guzmán, G.M., *Makromol. Chem.* **187**, 2439 (1986).
58. Marten, F.L., *Vinyl Alcohol Polymers*, em "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwits, J.I. (eds.), 2^a ed., vol 17, 199, John Wiley & Sons, New York (1988).
59. Pshezhetskii, V.S., Rakhnyanskaya, A.A., Gaponenko, I.M., Nalbandyan, Y.E., *Polym. Sci. U.S.S.R.* **32**, 722 (1990).
60. Barabas, E.S., *N-Vinyl Amide Polymers*, em "Enciclopedia of Polymer Science and Engineering", Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G., Kroschwits, J.I. (eds.), 2^a ed., vol 17, 167, John Wiley & Sons, New York (1988).
61. Qipeng, G., *Eur. Polym. J.* **28**, 1049 (1992).

62. Cassu, S.N., *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP (1995).
63. Cassu, S.N., Felisberti, M.I., *Polymer* **40**, 4845 (1999).
64. Nishio, Y., Suzuki, H., Sato, K., *Polymer* **35**, 1452 (1994).
65. Ping, Z.H., Quang, T.N., Néel, Z., *J. Makromol. Chem.* **189**, 437 (1988).
66. Ping, Z.H., Nguyen, Q.T., Néel, Z., *J. Makromol. Chem.* **195**, 2107 (1994).
67. Feng, H., Feng, Z., Shen, L., *Polymer* **34**, 2516 (1993).
68. TA Instruments, DSC 2910 Differential Scanning Calorimeter Manual. TA Instruments, Inc., New Castle, DE (1993).
69. Ditmars, D.A., Ishihara, S., Chang, S.S., Bernstein, G., West, E.D., *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **87**, 159 (1982).
70. Okazaki, I., Wunderlich, B., *Macromol. Rapid Commun.* **18**, 313 (1997).
71. Okazaki, I., Wunderlich, B., *Macromolecules* **30**, 1758 (1997).
72. Cser, F., Rasoul, F., Kosior, E., *J. Therm. Anal.* **52**, 293 (1996).
73. Schawe, J.E.K., Winter, W., *Thermochim. Acta* **330**, 85 (1999).
74. Sauer, B.B., Kampert, W.G., Blanchart, E. N., Threefoot, S.A., Hsiao, B.S., *Polymer* **41**, 1099 (2000).
75. Hill, V.L., Craig, D.Q.M., Feely, L.C., *Int. J. Pharm.* **161**, 95 (1998).
76. Blanchard, L.P., Hesse, J., Malhotra, S.L., *Can. J. Chem.* **52**, 3170 (1974).
77. Sircar, A.K., Drake, M.L., ACS Symp. Ser. **424**, 132 (1990).
78. Connolly, M., Duncan, J., Wetton, R., "Comparison of Glass Transition Temperature in Polymer Blends via DMTA e DSC", Paper presented at COMPALLOY'91 Conference, New Orleans, LA, apud. referência [10].
79. Wenbing, H., Albrecht, T., Strobl, G., *Macromolecules* **32**, 7548 (1999).
80. Fox, T.G., Loshaek, S., *J. Polym. Sci.* **15**, 371 (1959).
81. Gordon, M., Taylor, J.S., *J. Appl. Chem.* **2**, 493 (1952).
82. Meuter, P., Rahier, H., Van Mele, B., *Int. J. Pharm.* **192**, 77 (1999).
83. Bottom, R., *Int. J. Pharm.* **192**, 47 (1999).
84. Hempel, E., Huwe, K., Janowski, F., Schröter, K., Donth, E., *Thermochim. Acta* **337**, 163 (1999).
85. Schawe, J.E.K., *J. polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.* **36**, 2165 (1998).

86. Hensel, A., Dobbertin, J., Schawe, J.E.K., Boller, A., Schick, C., *J. Therm. Anal.* **46**, 935 (1996).
87. Righetti, M.C., *Thermochim Acta* **330**, 131 (1999).
88. Wunderlich, B., Boller A., Okazaki, I., Ishikiriya, K., Chen, W., Pyda, J., Moon, I., Androsch, R., *Thermochim Acta* **330**, 21 (1999).
89. Wunderlich, B., Chen, W., Moon I., *Polymer* **41**, 4119 (2000).
90. Androsch, R., *Polymer* **40**, 2805 (1999).
91. Supaphol, P., Spruiell, J.E., *Polymer* **42**, 699 (2001), apud. referência [73].
92. Zhou, C., Clough, S.B., *Polym. Eng. Sci.* **28**, 65 (1988).