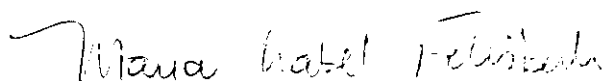


**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
UNICAMP**

**Instituto de Química**

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida no dia 10/03/1995 por Márcia Aparecida da Silva e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 17 de março de 1995



Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Maria Isabel Felisberti.

**"BLENDAS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) COM POLI(EPICLORIDRINA) E  
COM POLI(EPICLORIDRINA-CO-ÓXIDO DE ETILENO): COMPORTAMENTO  
DE FASES, MISCIBILIDADE E MORFOLOGIA."**

**Márcia Aparecida da Silva  
Dissertação de Mestrado**

**Orientadora: Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti  
Co-orientador: Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli**

**Campinas  
1995**

*Aos meus pais Valdemar e Nair.  
Aos meus irmãos Marcos, Hamiltom e Iara.  
Ao Estevam.*

## Agradecimentos

---

Agradeço:

À Prof<sup>a</sup> Maria Isabel Felisberti pela competência na orientação, e pela confiança em mim depositada.

Ao Prof. Marco-Aurelio De Paoli, pela atenção e ajuda neste trabalho.

Ao Prof. Ulf pelo empréstimo de equipamentos.

À Direção e à todos os funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, em especial Veroça, Marilu, Mário, Sebastião, Arlindo, Fontana, Roberto, Paulo, Iara, Toninho, Rose, Renata e Lúcia.

Ao Estevam pela paciência e grande ajuda na confecção deste trabalho.

À todos os alunos do grupo da Prof<sup>a</sup> Bel, Prof. Marco-A e Prof. Ulf.

À Eliane e Iveraldo pela amizade e confecção dos desenhos.

Ao Guerreiro, Valmir e Toy pela amizade e ajuda na confecção desta tese.

À Eliana Rezende e Cristina Ferrari pela amizade.

À todos que de alguma forma colaboraram com este trabalho.

## Símbolos e Abreviações

---

$\delta$  - Parâmetro de solubilidade

$\Delta G$  - Energia livre de Gibbs

$\Delta G_m$  - Energia livre de mistura

$\Delta H_c$  - Entalpia de cristalização

$\Delta H_f$  - Entalpia de fusão

$\Delta H_m$  - Entalpia de mistura

$\Delta S_m$  - Entropia de mistura

$\Delta T$  - Diferença entre a temperatura de fusão ( $T_f$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ )

$\Delta T_{fe}$  - Diferença entre a temperatura de fusão no equilíbrio ( $T_{fe}$ ) e a temperatura de fusão no equilíbrio para polímeros semicristalinos puros ( $T_{fe^0}$ )

$\phi$  - Fração volumétrica

$\chi$  - Parâmetro de solubilidade polímero-polímero

%m - Porcentagem em massa

ABS - Poli(acrilonitrila-*co*-butadieno-*co*-estireno)

B - Parâmetro de energia interativa

BHT - 2,6 di *t*-butil-4 metil fenol

CMC - Carboximetil Celulose

$^{13}\text{C}$ -RMN - Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13.

d - densidade

DBU - 1,8 diazobiciclo (5, 4, 0) -7 undeceno

DMA - Análise Dinâmico-Mecânica

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

DTG - Termogravimetria Diferencial

$E'$  - Módulo de armazenamento

$E''$  - Fator de perda,  $\text{tg}\theta = E''/E'$

$E_a$  - Energia de ativação

EPDM - poli(etileno -*co*-propileno-*co*dieno)

GPC - Cromatografia de Permeação em Gel

h - hora

HIPS - Poli(estireno) de Alto Impacto

HMDA - Hexametilenodiamina

HPC - Hidroxipropileno celulose

$^1\text{H}$ -RMN -Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

KSCN - Tiocianato de Potássio

LiClO<sub>4</sub> - Perclorato de Lítio

m - Grau de polimerização

min - minuto

Mn - Massa molar média

Mw - Massa molar ponderal

n - Número de moles

NaClO<sub>4</sub> - Perclorato de Sódio

NaI - Iodeto de Sódio

PA - Poli(amida)

Pa - Pascal

PBMA - Poli(metacrilato de butila)

PBT - Poli(tereftalato de butila)

PC - Poli(carbonato)

PDMS - Poli(dimetil siloxano)

PEA - Poli(acrilato de etila)

PEMA - Poli(metacrilato de etila)

PEO - Poli(óxido de etileno)

PEPI - Poli(epicloridrina)

[P(EPI-co-EO)] - Poli(epicloridrina -co-óxido de etileno)

PES - Poli(eter sulfona)

PEVac - Poli(etileno-co-acetato de vinila)

PHB - Poli(3-hidroxibutirato)

*Pi*PMMA - Poli(metacrilato de *i*-propila)

PMMA - Poli(metacrilato de metila)

*Pn*BMA - Poli(metacrilato de *n*-butila)

*Pn*PMMA - Poli(metacrilato de *n*-propila)

PP - Poli(propileno)

PPO - Poli(óxido de fenileno)

PS - Poli(estireno)

PSM - Poli(estireno) modificado

*Pt*BMA - Poli(metacrilato de *t*-butila)

PVAc - Poli(acetato de vinila)

PVC - Poli(cloreto de vinila)

PVDF - Poli(fluoreto de vinilideno)

PVME - Poli(éter metil-vinílico)

R - Constante universal dos gases

SaNaMa - Poli(estireno-*co*-metacrilato de sódio)

SAXS - Espalhamento de Raios-X de baixo ângulo

SPS - Poli(estireno-*co*-estireno sulfonato de sódio)

T - Temperatura

$T_c$  - Temperatura de cristalização

$T_f$  - Temperatura de fusão

$T_{fe}$  - Temperatura de fusão no equilíbrio

$T_{fe^o}$  - Temperatura de fusão no equilíbrio para polímeros semicristalinos puros

$T_g$  - Temperatura de transição vítrea

THF - Tetrahydrofurano

V - Volume

X - Fração Molar

$X_c$  - Grau de Cristalinidade

## Tabelas

---

	pag.
I	Principais blendas poliméricas fabricadas e/ou comercializadas no Brasil 4
II	Características físicas dos polímeros utilizados 26
III	Valores de $T_{g(a)}$ e $T_{f(a)}$ para blendas de PEO/PEPI obtidas por mistura mecânica e $T_{g(b)}$ e $T_{f(b)}$ por liofilização, em função da composição 28
IV	Valores de $T_g$ , $T_f$ e $\Delta H_f$ para blendas de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica a 100°C e reticuladas com 5% <i>m</i> de HMDA 33
V	Valores de $T_g$ , $T_f$ , $\Delta H_f$ , $X_c$ e $T_c$ e $\Delta T$ obtidos para blendas de PEO/PEPI preparadas por liofilização em função da composição 37
VI	Valores de $T_g$ , $T_f$ , $\Delta H_f$ , $X_c$ e $T_c$ e $\Delta T$ obtidos para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] preparadas por liofilização em função da composição 37
VII	Valores da $T_{fe^o}$ , de $T_{fe}$ e $\Delta T_{fe}$ para blendas de PEO/PEPI 42
VIII	Valores da $T_{fe^o}$ , de $T_{fe}$ e $\Delta T_{fe}$ para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] 42
IX	Parâmetros da equação 10, utilizados na determinação de $\chi_{12}$ para blendas de PEO/PEPI 45
X	Parâmetros da equação 10, utilizados na determinação de $\chi_{12}$ para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] 46
XI	Valores de $\chi_{12}$ de várias blendas encontradas na literatura 47
XII	$T_{gs}$ obtidas por DMA em função da composição global e da composição da fase amorfa de blendas de PEO/PEPI, determinada a partir de dados de DMA e DSC 55
XIII	$T_{gs}$ obtidas por DMA em função da composição global e da composição da fase amorfa de blendas de PEO/PEPI, determinada a partir de dados de DMA e DSC 55

## Figuras

---

		pag.
1	Blendas mais fabricadas no Brasil, e o segmento de mercado consumidor destas blendas no período de 1985-91	5
2	Fórmula estrutural do PEO	7
3	Fórmulas estruturais da: a) PEPI e b) [P(EPI-co-EO)]	10
4	Esquema do equipamento Mini-Max Molder, em funcionamento	21
5	Esquema experimental utilizado no processo de liofilização	22
6	Esquema da curva de DSC obtida para cristalização isotérmica seguida da fusão do polímero puro e para as blendas	24
7	Curvas de DSC para blendas de PEO/PEPI: a) preparadas por mistura mecânica a 100°C e b) preparadas por liofilização. Taxa de aquecimento: 10°C.min <sup>-1</sup>	27
8	Diagramas de fases para blendas de PEO/PEPI obtidas por: a) mistura mecânica a 100°C e b) liofilização	29
9	Esquema da reação de reticulação da PEPI com HMDA	30
10	Curvas de DSC referentes à reação de reticulação da PEPI com diferentes teores de reticulante: a) 2,6% <sub>m</sub> e b) 4,8% <sub>m</sub> de HMDA. Taxa de aquecimento: 10°C.min <sup>-1</sup>	31
11	Curvas de DSC para blendas de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica a 100°C reticuladas com: a) 2,6% <sub>m</sub> e b) 4,8% <sub>m</sub> de HMDA. Taxa de aquecimento: 10°C.min <sup>-1</sup>	32
12	a) Curvas de DSC e b) Diagrama de fases para blendas de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica a 100°C e reticuladas com 5% <sub>m</sub> de HMDA. Taxa de aquecimento: 10°C.min <sup>-1</sup>	34
13	a) Curvas de DSC e b) Diagrama de fases para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] preparadas por liofilização. Taxa de aquecimento: 10°C.min <sup>-1</sup>	36
14	Variação do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) em função da composição das blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)], preparadas por liofilização	38
15	Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) das blendas de: $\Delta$ PEO/PEPI, $\circ$ PEO/[P(EPI-co-EO)], preparadas por liofilização	39
16	Curvas de $T_f$ vs $T_c$ obtidas segundo o procedimento de Hoffman e Weeks para blendas de PEO/PEPI com as seguintes composições expressas em % <sub>m</sub> de PEO: ( $\square$ ) 40% <sub>m</sub> , (*) 50% <sub>m</sub> , (0) 60% <sub>m</sub> , ( $\Delta$ ) 80% <sub>m</sub> , ( $\bullet$ ) 100% <sub>m</sub>	40



17	Curvas de $T_f$ vs $T_c$ obtidas segundo o procedimento de Hoffman e Weeks para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] com as seguintes composições expressas em %m de PEO: (◻) 20%m, (■) 40%m, (*) 50%m, (○) 60%m, (Δ) 80%m, (●) 100%m	41
18	Variação da $T_{fc}$ em função da composição para blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)]	43
19	Curvas de $\beta$ vs $\phi_1^2$ para as blendas de PEO/PEPI	44
20	Curvas de $\beta$ vs $\phi_1^2$ para as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)]	45
21	Dependência de $\chi_{12}$ com a composição de blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)]	48
22	a) $\log E' \times T$ , b) $\log E'' \times T$ e c) $\tan \delta$ para blendas de PEO/PEPI com diferentes composições (frequência 1Hz)	51
23	a) $\log E' \times T$ , b) $\log E'' \times T$ e c) $\tan \delta$ para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] com diferentes composições (frequência 1Hz)	53
24	Dependência da $T_g$ com a composição para blendas de: ( ) PEO/PEPI e (Δ) PEO/[P(EPI-co-EO)]	54
25	Variação da composição da fase amorfa em função da composição global para blendas de PEO/PEPI	56
26	Variação da composição da fase amorfa em função da composição global para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)]	57
27	Micrografia óptica (ampliação 200 vezes com luz polarizada e filtro azul) do PEO puro	58
28	Micrografias ópticas (ampliação 200 vezes com luz polarizada e filtro azul) de blendas de PEO/PEPI com a) 40%m, b) 60%m, e c) 80%m de PEO	59
29	Micrografias ópticas (ampliação 200 vezes com luz polarizada e filtro azul) de blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] com a) 20%m, b) 40%m, c) 60%m e d) 80%m de PEO	62

## Índice

---

Resumo	pag 01
Abstract	02

### 1 - Introdução

---

1.1 -	Blendas poliméricas	03
1.2 -	Poli(óxido de etileno)	05
1.3 -	Poli(epicloridrina)	09
1.4 -	Miscibilidade de blendas poliméricas	12
	1.4.1 - Teorias sobre miscibilidade	13
	1.4.2 - Métodos experimentais para se avaliar a miscibilidade	15
1.5 -	Morfologia de blendas poliméricas semicristalinas	17
1.6 -	Objetivos	19

### 2 - Parte Experimental

---

2.1 -	Material utilizado	20
2.2 -	Preparo das blendas	21
	2.2.1 - Mistura mecânica	22
	2.2.2 - Liofilização	22
2.3 -	Caracterização das blendas	23
	2.3.1 - Reticulação da PEPI	23
	2.3.2 - Determinação do diagrama de fases	23
	2.3.3 - Cristalização isotérmica	24
	2.3.4 - Análise Dinâmico-Mecânica	25
	2.3.5 - Morfologia	25

### **3 - Resultados e Discussão**

---

3.1 -	Características físicas dos polímeros utilizados	26
3.2 -	Blendas de PEO/PEPI	26
3.2.1 -	Influência do método de preparação sobre o comportamento de fases	26
3.2.2 -	Influência da reticulação da PEPI sobre o comportamento de fases	30
3.2.3 -	Influência da copolimerização da poli(epicloridrina) com óxido de etileno sobre o comportamento de fases	35
3.2.4 -	Estudo da miscibilidade das blendas através da avaliação da depressão do ponto de fusão	39
3.2.5 -	Análise Dinâmico-Mecânica de blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)]	49
3.2.6 -	Morfologia de blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)]	58
3.3 -	Conclusões	63

### **4 - Bibliografia**

---

Referências	64
-------------	----

**RESUMO**

---

**BLENDAS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO) COM POLI(EPICLORIDRINA) E COM POLI(EPICLORIDRINA-co-ÓXIDO DE ETILENO): COMPORTAMENTO DE FASES, MISCIBILIDADE E MORFOLOGIA.**

**Autora:** Márcia Aparecida da Silva

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Isabel Felisberti

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13081-970 - Campinas - S.P.

O comportamento de fases das blendas de poli(óxido de etileno), PEO, com a poli(epicloridrina), PEPI, e com o seu copolímero equimolar com óxido de etileno, [P(EPI-co-EO)], foi estudado através de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Avaliou-se a influência do método de preparo das blendas, da reticulação da PEPI, da copolimerização da epicloridrina sobre o comportamento de fases.

As blendas foram preparadas por mistura mecânica e por liofilização. O PEO é um polímero semicristalino e suas blendas com PEPI e com [P(EPI-co-EO)] apresentam grau de cristalinidade dependente da composição das misturas. O método de preparo das blendas não afeta o comportamento de fases das misturas, mas afeta a distribuição de tamanho de cristais: blendas com tamanho de cristais mais homogêneos são obtidas por liofilização. Portanto, os estudos de miscibilidade foram conduzidos em blendas preparadas por liofilização. O critério estabelecido para avaliar-se a miscibilidade das blendas foi a depressão do ponto de fusão da fase PEO cristalina em função da composição. As temperaturas de fusão no equilíbrio foram determinadas pelo método de Hoffman-Weeks. Os parâmetros de interação polímero-polímero,  $\chi$ , foram obtidos pela equação de Nishi-Wang, que relaciona a variação da temperatura de fusão com a composição das misturas. Os resultados mostraram que  $\chi$  é dependente da composição sendo negativa para todas as composições estudadas, indicando a miscibilidade das misturas, o que também foi confirmado através de Análise Dinâmico-Mecânica.

A influência da composição das blendas sobre a morfologia foi investigada por microscopia óptica com luz polarizada. O aumento da concentração da PEPI e da [P(EPI-co-EO)] causa uma diminuição do tamanho dos cristais, sugerindo que a etapa de nucleação é dependente da composição.

**ABSTRACT**

---

**POLY(ETHYLENE OXIDE)/POLY(EPICHLOROHYDRIN) AND POLY(ETHYLENE OXIDE)/POLI(EPICHLOROHYDRIN-co-ETHYLENE OXIDE) BLENDS: PHASE BEHAVIOR, MISCIBILITY AND MORPHOLOGY****Author:** Márcia Aparecida da Silva**Supervisor:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Isabel Felisberti**Co-supervisor:** Prof. Dr. Marco Aurelio De Paoli

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13081-970 - Campinas - S.P.

The phase behavior of poly(ethylene oxide), PEO, with poly(epichlorohydrin), PEPI, and poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide), [P(EPI-co-EO)], blends was studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC). The influence of the methods of blends preparation, the state of epichlorohydrin, homo or copolymerized, cross-linked or linear, were studied with respect to the phase behavior.

The samples were prepared by the mechanical mixing and freeze-drying. PEO is a semicrystalline polymer whose blends with PEPI and [P(EPI-co-EO)] show a crystallinity degree which is dependent on the mixture composition. The method of blends preparation do not change the phase behavior of the mixtures, but change the distribution of the crystals size: blends with homogeneous crystal sizes were obtained only by freeze-drying. Therefore, studies of miscibility were taken with blends prepared by this method. The criterion used to evaluate the miscibility of the blends was the melting point depression of the crystalline PEO phase as a function of composition. The equilibrium melting points were determined by the Hoffman-Weeks method. The  $\chi$  polymer-polymer interaction parameters were obtained using the Nishi-Wang equation, which relates the variation of the melting point with the mixture composition. The results show that  $\chi$  is dependent on the composition, being negative for all compositions studied, thus indicating the miscibility of the mixtures. These results were confirmed by Dynamic Mechanical Analyses.

The influence of blends composition on their morphology was investigated by optical microscopy with polarized light. An increase on both PEPI and [P(EPI-co-EO)] concentrations leads to a decrease on the crystal size, suggesting that the nucleation step is dependent on the composition.

1

introdução

## 1.1. Blendas poliméricas

---

As blendas poliméricas constituem-se na mistura física de pelo menos dois polímeros sem que haja qualquer reação química entre eles [1]. O interesse na área de blendas deve-se às crescentes aplicações práticas destes novos materiais. Os principais estudos envolvendo blendas são voltados para a melhoria de suas propriedades físicas, físico-químicas e de processamento destes materiais comparadas às propriedades dos polímeros puros [2]. A mistura de polímeros tem na sua origem uma tentativa de eliminar ou minimizar as limitações dos polímeros puros, como por exemplo, a fragilidade do poliestireno (PS), a baixa flexibilidade do poli(cloreto de vinila) (PVC) ou a baixa processabilidade do poli(óxido de fenileno) (PPO). As blendas podem ser obtidas por vários métodos como a mistura mecânica, a dissolução em co-solvente, e a polimerização *in situ* [3]. Os primeiros sistemas poliméricos de interesse eram constituídos na sua maioria por misturas de componentes amorfos. Posteriormente, misturas contendo pelo menos um componente semi-cristalino ganharam espaço devido às suas aplicações como materiais de engenharia [4]. Com o desenvolvimento de novas blendas, nos últimos vinte anos ocorreu uma acentuada desaceleração na síntese de novos polímeros [5]. Além das vantagens devido à modificação ou melhoria das propriedades físicas e físico-químicas das blendas comparativamente aos polímeros puros, há também o fator relacionado ao baixo custo em função das propriedades obtidas, pois a síntese de novos polímeros está associada a fatores como tempo para o desenvolvimento do processo de polimerização e elevados investimentos em equipamentos especiais [6].

Algumas propriedades que podem ser modificadas e/ou melhoradas através da obtenção das blendas são a processabilidade, propriedades mecânicas e térmicas, estabilidade nas condições de utilização, etc. As principais interações intermoleculares específicas entre os diferentes componentes das blendas são as interações por pontes de hidrogênio, interações iônicas e dipolares, interações envolvendo elétrons  $\pi$ , interações em complexos de transferência de carga e interações intramoleculares repulsivas [7-10]. As interações intermoleculares são importantes para explicar porque algumas blendas poliméricas são miscíveis e outras não o são. A maioria das blendas obtidas são imiscíveis.

No mercado mundial existe um grande número de blendas disponíveis. No Brasil as principais blendas fabricadas e comercializadas são mostradas na tabela I.

O consumo nacional das blendas cresceu passando de 3000 ton em 1985 para 9350 ton em 1991, sendo que o maior consumidor é a indústria automobilística. As blendas mais produzidas nos últimos anos foram a poli(propileno) (PP)/poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) e poli(óxido de fenileno) (PPO)/poli(estireno) de alto impacto (HIPS), como é mostrado na figura 1 [5].

Tabela I: Principais blendas poliméricas fabricadas e/ou comercializadas no Brasil [5].

Tipo	Marca registrada	Fabricante	Consumo em 1991(tons)
PP/EPDM	Polyvance	PPH	5000
		Polibrasil	
		PL. Branco	
		Hostacom	
PPO/HIPS	Noryl	Outros	2100
		Coplen	
PPO/PA	Noryl GTX	Coplen	50
PC/PBT	Xenoy	Coplen	1200
PC/ABS	Roxan PC	Coplen	
	Termaloy	Proquigel	

*PP/EPDM - poli(propileno)/poli(etileno-co-propileno-co-dieno).*

*PPO/HIPS - poli(óxido de fenileno)/poli(estireno) de alto impacto.*

*PPO/PA - poli(óxido de fenileno)/poli(amida).*

*PC/PBT - poli(carbonato)/poli(tereftalato de butila).*

*PC/ABS - poli(carbonato)/poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno).*



## PARTICIPAÇÃO DE MERCADO

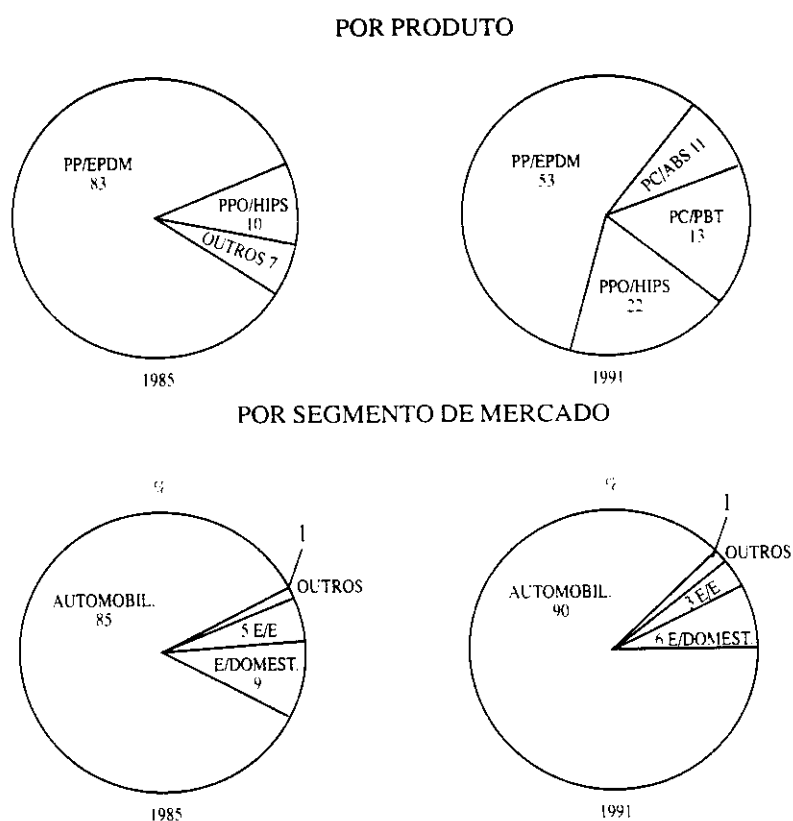


Figura 1 - Blendas mais fabricadas no Brasil, e o segmento de mercado consumidor destas blendas no período de 1985-91.

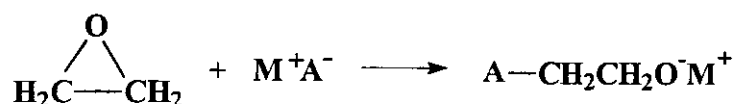
## 1.2 - Poli(óxido de etileno) - PEO

---

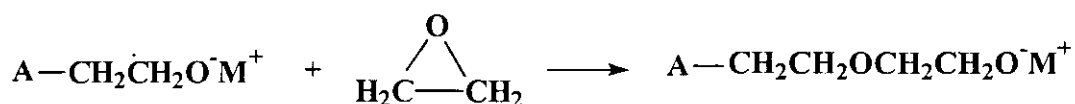
O poli(óxido de etileno), PEO, é produzido a partir da polimerização aniônica, catiônica ou por mecanismo de coordenação nucleofílica via abertura do anel do monômero de óxido de etileno [11]. A polimerização aniônica, por exemplo, ocorre com a abertura do anel de óxido de etileno na presença de catalisador básico [12].

Desta maneira a polimerização de óxido de etileno com o iniciador  $M^+A^-$  envolve as etapas a seguir:

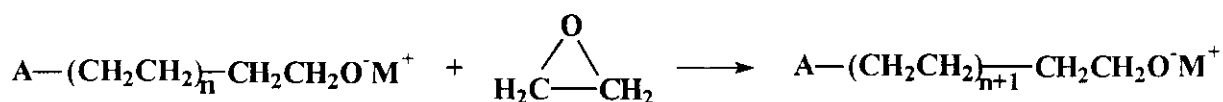
1) Iniciação:



2) Propagação:



Estas reações podem ser generalizadas como:



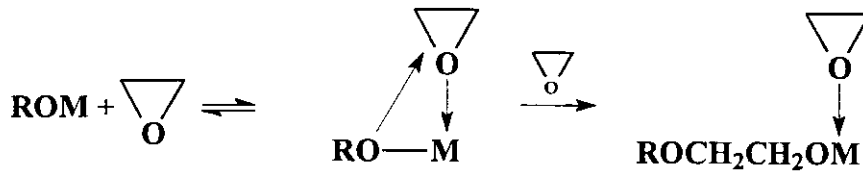
Na polimerização catiônica são utilizados como iniciadores os ácidos protônicos (ácido sulfúrico concentrado, trifluoroacético, etc.), ácidos de Lewis (trifluoreto de boro, tetracloreto de estrôncio) em água, íons carbênio, íons oxônio (trietiloxônio tetrafluorborato), compostos organometálicos (trietilaluminio na presença de água ou álcool), ou combinações de ácidos de Lewis com éter cíclico reativo como um epóxido.

A polimerização catiônica do óxido de etileno com o iniciador protônico  $H^+A^-$  a princípio forma um íon oxônio secundário, o qual reage com a segunda molécula do monômero, formando um íon oxônio terciário.

Este tipo de iniciação é limitada pela nucleofilicidade do ânion  $A^-$  derivado do ácido protônico [13].

As polimerizações aniônicas e catiônicas de epóxidos geralmente produzem polímeros com baixa massa molar. Polímeros com alta massa molar ( $1,0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) podem ser sintetizados por polimerização nucleofílica coordenada. O mecanismo de

coordenação do monômero epóxido com metal alcalino terroso, seguido pelo ataque nucleofílico do alcóxido e propagação da cadeia é mostrado a seguir.



Catalisadores ativos, capazes de abertura do anel na polimerização, são os carbonatos, óxidos metálicos, alcóxidos, amidas, carboxilatos, sulfatos e quelatos de metais alcalinos terrosos [12].

Os principais fabricantes do PEO são a Union Carbide (Polyox), Meisei Chemical do Japão (Alkox) e a Seitetsu Kagaku do Japão (PEO) [14]. Os produtos comerciais apresentam massa molar de  $1,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$  até  $5,0 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  [1], temperatura de fusão ( $T_f$ ) ao redor de  $65^\circ\text{C}$ , e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) entre  $-45^\circ\text{C}$  a  $-53^\circ\text{C}$ . Acima da temperatura de fusão, o PEO pode ser processado como um termoplástico, isto é, moldado e extrudado [14]. A fórmula estrutural do PEO é mostrada na figura 2.



Figura 2 - Fórmula estrutural do PEO.

O PEO apresenta as mais diversas aplicações, como suportes cromatográficos, como redutor hidrodinâmico de atrito em fluídos e como eletrólito polimérico em baterias [2, 15-23], dentre outros .

Existem muitos trabalhos na literatura envolvendo misturas do PEO com outros polímeros, principalmente polímeros amorfos. As blends mais estudadas são as

misturas de PEO com o poli(metacrilato de metila) (PMMA) [2, 24-28], o poli(acetato de vinila) (PVAc) [29-33], o poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) [34], o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVAc) [35, 36], o poli(metacrilato de *t*-butila) (PTBMA) [37], o copolímero de metacrilato de sódio/estireno (SNaMa) [38], a poli(éter sulfona) (PES) [39], o poli(estireno-co-estireno sulfonato de sódio) (SPS) [40], o poli(óxido de propileno) (PPO), modificado com iodeto de sódio (NaI), o perclorato de sódio ( $\text{NaClO}_4$ ) e perclorato de lítio ( $\text{LiClO}_4$ ) [21], o poli(metacrilato de butila) (PBM) modificado [41] etc. Nas blendas de PEO com estes polímeros, os aspectos mais estudados são a miscibilidade [21, 25, 27-29, 31-33, 35, 39], a cinética de cristalização [25-26, 33-36, 41], a morfologia [30-32, 34, 36] e o comportamento de fases [21, 32, 33, 40]. Estes aspectos estão diretamente relacionados com as propriedades e aplicações destas blendas.

Cimmino e cols. [25] estudaram o comportamento de fases e a morfologia das blendas de PEO com PMMA, usando técnicas de microscopia óptica e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Com auxílio da equação de Nishi e Wang [42] e da determinação da temperatura de fusão de equilíbrio, eles obtiveram um valor do parâmetro de interação polímero-polímero ( $\chi$ ) igual a -0,29, indicando a miscibilidade da mistura e encontraram, ainda, que a morfologia é dependente da composição e do modo de preparação das blendas. Nakafuku [26] estudou o comportamento dinâmico-mecânico e as propriedades térmicas das blendas de PEO/PMMA submetidas à cristalização à altas pressões. Os resultados mostram que ocorre separação de fases nas blendas de PEO/PMMA à altas pressões. A influência da composição e da massa molar na razão de crescimento isotérmico dos esferulitos, na constante de velocidade de cristalização, na nucleação primária e no comportamento térmico de blendas de PEO/PMMA foram estudados por Martuscelli e cols [27]. O efeito de sais de metais alcalinos no comportamento de fases de blendas de PEO/PMMA foi estudado por Venugopal e cols [24]. A adição de trifluorometano sulfonato de lítio em uma blenda miscível de PEO/PMMA induz à separação de fases com formação de uma fase cristalina de PEO, uma fase cristalina do complexo de PEO com o sal e uma fase amorfa de PMMA. Quando tiocianato de potássio (KSCN) é adicionado, duas fases amorfas correspondentes às soluções de PEO/KSCN e PMMA/KSCN são formadas. As interações entre o PEO e o PMMA nas blendas foram estudadas por Marcos e cols. [2] através da espectroscopia na região do infra-vermelho. Os resultados indicam que o PEO usualmente apresenta uma estrutura estável na forma de hélice (H), a qual converte-se para estrutura trans-planar (T) em misturas com PMMA sindiotático. As

blendas de PEO/poli(metacrilato de etila) PEMA foram estudadas por Cimmino e cols. [43] e investigados a cristalização, o comportamento de fusão e a miscibilidade com a composição das mesmas. Chu e cols. [41] estudaram as blendas de PEO/poli(metacrilato de butila) (PBMA) modificada com poli(dimetilsiloxano) (PDMS) contendo grupos doadores, os quais possibilitam a formação de pontes de hidrogênio favorecendo a miscibilidade destas blendas.

Misturas de PVAc e PEO também tem sido bastante estudadas. Silvestre e cols. [30] e Kalfoglou e cols. [31] estudaram a morfologia de blendas de PEO/PVAc usando a microscopia óptica. Segundo Silvestre, a morfologia das blendas são dependentes das condições de cristalização. Usando a técnica de DSC, Kalfoglou e cols. [31] concluíram que as blendas de PEO/PVAc são miscíveis para composições acima de 40%*m* de PVAc. Jinghua e cols. [29] observaram que a miscibilidade do PEO/PVAc é dependente da massa molar, e para avaliar a miscibilidade eles se basearam na teoria de Patterson [29]. Cimmino e cols. [35] estudaram a miscibilidade de PEO/EVAc por DSC e por dilatométrica, verificando apenas uma transição vítrea, caracterizando as misturas como miscíveis.

### **1.3 - Poli(epicloridrina) - PEPI**

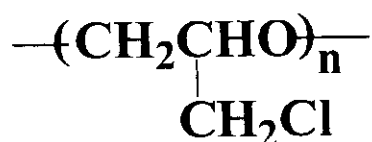
---

Em 1957 foram desenvolvidos catalisadores para utilização na polimerização de epóxidos. Através destes novos catalisadores foi possível o desenvolvimento de poliéteres comerciais como a poli(epicloridrina), PEPI. Em 1965, a PEPI foi introduzida no mercado com o nome comercial de Hydrin e mais tarde de Herclor. A PEPI (homopolímero), e o copolímero com óxido de etileno, [P(EPI-co-EO)], são fabricadas pela Osaka Soda Co. Ltda., Hercules e BF Goodrich Co. [11]. A PEPI e a [P(EPI-co-EO)] comerciais são elastômeros lineares e amorfos muito interessantes por serem passíveis de reticulação. Elas podem ser reticuladas adicionando-se substâncias que reagem com o grupo clorometilênico *via* reação de substituição nucleofílica. É necessário também a adição de um agente acceptor de ácido devido à liberação de ácido clorídrico durante a reação. Podem ser utilizados como aceptores de ácido o estearato de cálcio ou zinco, carbonatos básicos de chumbo, etc. Como agentes de reticulação podem ser utilizados diaminas, como hexametilenodiamina, sais de amônio, carbamatos, 2-mercaptoimidazol, etc [11]. A presença do cloro em sua estrutura é

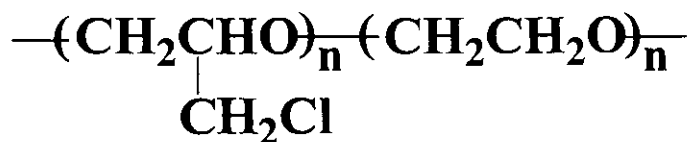
responsável pela resistência da PEPI à chama, conferindo também resistência ao calor e ao ozônio [44].

A epicloridrina se auto polimeriza e copolimeriza com óxido de etileno, através do mecanismo de coordenação, em sistemas usando alquilalumínio na presença de água ou acetil acetona e como solvente são utilizados benzeno, tolueno ou cloreto de metileno [45]. Na copolimerização da epicloridrina com o óxido de etileno, deve-se considerar a reatividade relativa destes monômeros. O óxido de etileno é cerca de 7 vezes mais reativo que a epicloridrina, assim para obtenção de um copolímero com composição equimolar é necessário partir de uma mistura constituída de 94%*m* de epicloridrina e 6%*m* de óxido de etileno. A massa molar pode ser controlada pela adição de precursores do íon carbônio, tais como haletos orgânicos, anidridos, etc [11]. A distribuição da massa molar (*M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>*) obtida para a PEPI e [P(EPI-co-EO)] normalmente é larga (entre 7 e 15) e este valor é típico para polímeros obtidos por mecanismo de coordenação.

As fórmulas estruturais da PEPI e da [P(EPI-co-EO)] são mostradas na figura 3.



a)



b)

Figura 3 - Fórmulas estruturais da: a) PEPI e b) [P(EPI-co-EO)].

A epícloridrina é um monômero assimétrico, havendo portanto a possibilidade de crescimento da cadeia através de acoplamentos cabeça-cabeça e cabeça-cauda, gerando um produto com distribuição destes acoplamentos ao acaso. A maior parte dos polímeros comerciais são obtidos pelo processo Vanderberg [46] e são constituídos de 97 a 99% de acoplamentos cabeça-cauda. Através de outros métodos de polimerização da epícloridrina é possível obter um produto atático, isotático ou sindiotático [11, 46-47]. No caso do polímero isotático a cristalinidade pode ser determinada por difração de raios-X, DSC ou ainda isolando a fração cristalina do material amorfo através da cristalização a baixa temperatura com solvente, como a acetona, por exemplo [48]. A PEPI é um importante elastômero produzido comercialmente [47-49] e é muito utilizada na indústria automotiva [50]. Outra aplicação recentemente estudada por Kohyuja e cols. [23] é como eletrólito polimérico, onde soluções de PEPI ou de [P(EPI-co-EO)] com  $\text{LiClO}_4$  apresentam condutividade iônica da ordem de  $10^{-6} \text{S.cm}^{-1}$  e  $10^{-5} \text{S.cm}^{-1}$ , respectivamente.

Existem poucos trabalhos na literatura sobre a PEPI e a [P(EPI-co-EO)] e a maior parte das publicações estão relacionadas com as suas propriedades e caracterização [44, 49-55]. Biedron e cols. [51] estudaram a modificação da PEPI através da polimerização catiônica da epícloridrina na presença de dióis catalisados com ácidos de Lewis. O produto foi caracterizado por  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -RMN, e através de análise termogravimétrica (TGA) verificou-se que a degradação do produto é dependente do grau de modificação. Cheng e cols. [51] caracterizaram o copolímero através de  $^{13}\text{C}$ -RMN. A modificação química e a reticulação da PEPI foram recentemente estudadas por Galia e cols. [56] através de análise térmica (DSC e análise termogravimétrica diferencial, DTG). A PEPI foi modificada com derivados de nadimida usando 1,8 diazobicyclo(5, 4, 0)-7 undeceno (DBU) como catalisador na reação de substituição do cloro. O poliéter linear obtido apresentou um grau de substituição de 5 a 80%, dependendo do tempo e temperatura de reação. A  $T_g$  e a Energia de ativação ( $E_a$ ) calculadas na reação de cura do polímero modificado, aumentam com o grau de substituição.

Dentre os poucos trabalhos existentes na literatura sobre blendas de PEPI com outros polímeros estão os trabalhos de Dubini e cols. [57] que estudaram a cristalização e o comportamento térmico de blendas de PEPI atática com PHB. Eles concluíram, com auxílio da análise térmica, que as blendas apresentam apenas uma transição vítrea variando com a composição. Obtiveram valores negativos do parâmetro de interação polímero-polímero, sugerindo que o sistema forma uma mistura miscível. Sadocco e

cols. [58] também trabalharam com blendas de PEPI atática com PHB utilizando difração de raios-X com o objetivo de estudar sua micro-estrutura: taticidade e reatividade. As blendas de PEPI e [P(EPI-co-EO)] com vários poliacrilatos [59] e com poliésteres alifáticos [60] foram pesquisadas por Fernandes e cols. O comportamento de fases destas misturas foi determinado através das técnicas de DSC, DMA e por microscopia óptica onde concluíram que a PEPI e a [P(EPI-co-EO)] são miscíveis com PMMA, porém somente a PEPI é miscível com poli(metacrilato de etila) (PEMA), poli(metacrilato de *n*-propila) (PnPMA), poli(metacrilato de *n*-butila) (PnBMA), poli(metacrilato de cicloexila) (PCMA) e parcialmente miscível com poli(metacrilato de *iso*-propila) (PiPMA). A PEPI é imiscível com poliésteres lineares, onde a razão CH<sub>2</sub>/COO é de 2:11, quando a razão cai para 2:10 a mistura é parcialmente miscível.

#### 1.4 - Miscibilidade de Blendas Poliméricas

---

Nos últimos trinta anos tem aumentado o número de pares de polímeros miscíveis. Este campo é relativamente novo, de forma que blendas miscíveis apresentam grande potencial de aplicação [3]. As blendas miscíveis se caracterizam por apresentarem no caso de polímeros amorfos, uma única fase com transição vítrea ocorrendo à temperaturas intermediárias às transições para os polímeros puros. Ao contrário, blendas imiscíveis apresentam pelo menos duas fases. No caso de imiscibilidade completa, cada fase é constituída pelos componentes puros, apresentando as suas transições características.

A miscibilidade termodinâmica de blendas poliméricas requer que a energia livre de mistura ( $\Delta G_m$ ) seja negativa. A energia livre de mistura é expressa pela equação:

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

onde  $\Delta H_m$  e  $\Delta S_m$  são respectivamente, a variação da entalpia e entropia na mistura, T a temperatura absoluta [3]. No caso de polímeros que possuem alta massa molar a entropia de mistura é pequena, conseqüentemente o  $\Delta G_m$  é diretamente proporcional à contribuição entálpica. Misturas exotérmicas podem ser obtidas às custas de interações específicas entre os polímeros [14, 29]. Alguns exemplos de



blendas miscíveis obtidas a partir de diferentes tipos de interações são: interações por pontes de hidrogênio: poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF)/PMMA e poliestireno modificado (PSM)/poli(vinil metil éter) (PVME), interações iônicas: PS/ácido sulfônico e poli(acrilato de etila) (PEA)/PS, interações íon-dipolo: PEO/PS contendo sal de lítio de ácido acrílico, interações dipolo-dipolo: PVC/PMMA, interações com elétrons  $\pi$ : PS/PPO e PS/PVME [7].

#### 1.4.1 - Teorias sobre miscibilidade

---

Algumas teorias foram desenvolvidas para compreender e mesmo para prever a miscibilidade em blendas [61-63]. Dentre estas teorias as mais utilizadas são a teoria de Hildebrand [3, 61-64], de Flory-Huggins [3, 61-68], de Flory-Prigogine [3, 29, 39, 61-63], de Sanches-Lacombe [3, 61-63]. A teoria de Hildebrand, que é a mais simples, considera as soluções de polímeros como regulares, ou seja, todo desvio do comportamento ideal é explicado considerando  $\Delta H \neq 0$ , porém  $\Delta S = \Delta S^{\text{ideal}}$ . Através desta teoria a miscibilidade da blenda pode ser prevista pela densidade de energia coesiva de cada componente, implícita no parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ). A entalpia de mistura é expressa como [3]:

$$\Delta H_m = BV\phi_1 \phi_2 \quad (2),$$

Onde  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações volumétricas dos componentes 1 e 2 respectivamente, V é o volume total da mistura e B é o parâmetro de energia interativa entre as moléculas e é dado de acordo com a equação [3]:

$$B = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (3)$$

Quanto mais próximos forem os parâmetros de solubilidade  $\delta_1$  e  $\delta_2$ , maior será a miscibilidade. Experimentalmente, pode-se determinar  $\delta$  para líquidos através de métodos calorimétricos, obtendo-se a entalpia de vaporização. No caso de polímeros, pode ser determinado por comparação com líquidos de  $\delta$  conhecido. A teoria de Hildebrand apresenta algumas limitações como por exemplo, o  $\Delta H$  ser sempre positivo, não explicando portanto, as variações de miscibilidade com a temperatura, os

diagramas de fases e a dependência da solubilidade com a massa molar ou com a concentração. É mais adequada para polímeros amorfos; no caso de polímeros semicristalinos, as contribuições entrópicas são diferentes, o que dificulta o seu uso.

Na teoria de Flory-Huggins as soluções de polímeros são tratadas como soluções não atérmicas, ou seja,  $\Delta H \neq 0$  e  $\Delta S \neq \Delta S^{\text{ideal}}$ . As limitações da teoria de Hildebrand citadas anteriormente são solucionadas pela teoria de Flory-Huggins. A entropia estimada para soluções de polímeros é:

$$\Delta S_{(\text{combinatória})} = X_1 \ln \phi_1 + X_2 \ln \phi_2 \quad (4),$$

Onde  $X_1$  e  $X_2$ ,  $\phi_1$  e  $\phi_2$ , são as frações molares e as frações volumétricas para os componentes 1 e 2, respectivamente. A variação da energia livre de Gibbs na mistura é dada por:

$$\Delta G_m = X_1 \ln \phi_1 + X_2 \ln \phi_2 + g(X_1 m_1 + X_2 m_2) \phi_1 \phi_2 \quad (5)$$

$$\text{com } g = \chi - \frac{\phi_1 \partial g}{\partial \phi_2} \quad (6),$$

Onde  $m_1$  e  $m_2$  são graus de polimerização dos componentes 1 e 2,  $\chi$  é o parâmetro de interação de Flory-Huggins.  $\chi$  é um parâmetro característico do par de componentes. Quando  $\chi$  independe de  $\phi_2$ , o  $\chi = g$ . Para valores negativos de  $\chi$  temos miscibilidade, para valores pequenos e positivos temos miscibilidade parcial e para valores altos e positivos temos total imiscibilidade do sistema. O parâmetro de interação pode ser determinado no caso de blendas por cromatografia gasosa inversa [69], depressão do ponto de fusão [4, 27-9, 31, 34, 37, 39, 42, 70-72], espalhamento de raios-X [73], etc.

Na teoria de Flory-Prigogine levou-se em consideração o efeito da variação do volume livre dos componentes na mistura o qual reflete as diferenças entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes. Nesta teoria foi proposta uma equação de estado expressa em termos de variáveis reduzidas (volume, pressão e temperatura).

A teoria de Sanches-Lacombe, apresenta uma equação de estado semelhante à do Flory-Prigogine, apresentando parâmetros de energia que caracterizam interações repulsivas segmento-segmento.

### 1.4.2 - Métodos experimentais para se avaliar a miscibilidade

É possível estudar a miscibilidade das blendas através da análise da transição vítrea, utilizando como as técnicas de DSC, de DMA, medidas de relaxação dielétrica, métodos dilatométricos e espalhamento de neutrons, espectroscopia IV, RMN, ensaios mecânicos, microscopia óptica e microscopia eletrônica [74-79] e, em casos de polímeros semicristalinos, também através do abaixamento do ponto de fusão [4, 27, 28, 31, 34, 37, 39, 43, 70-72]. Obviamente nenhuma destas técnicas são conclusivas quando utilizadas isoladamente. A técnica de DSC é bastante utilizada para caracterização de transições térmicas em materiais poliméricos [80]. Através desta técnica é possível determinar a temperatura de fusão ( $T_f$ ) a entalpia de fusão ( $\Delta H_f$ ) e de cristalização ( $\Delta H_c$ ), temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), etc. A miscibilidade das blendas pode ser verificada por exemplo, pela análise da variação das transições de fases das misturas, comparativamente com os componentes puros. Em blendas onde um dos componentes é cristalizável, a depressão do ponto de fusão pode ser utilizado como critério para miscibilidade, desde que a influência de fatores cinéticos e morfológicos sobre o ponto de fusão sejam eliminados [43]. Como fatores cinéticos entende-se a formação de cristais à temperaturas abaixo da temperatura de fusão de equilíbrio ( $T_{fe}$ ), que pode ser corrigida através do procedimento de Hoffman-Weeks [81]. Neste procedimento as amostras são cristalizadas isotermicamente, onde as  $T_{fe}$  são determinadas. Os efeitos morfológicos sobre a fusão estão associados à mudanças na geometria ou perfeição do cristal e com diferenças na história térmica das amostras [43]. Esta diminuição ocorre porque os polímeros formam cristais com muitos defeitos, aumentando a entropia no estado cristalino. E, finalmente, a diminuição do ponto de fusão pode ser causada pela diminuição do potencial químico de um polímero com a adição de um diluente miscível [82]. A entropia é inversamente proporcional à temperatura de fusão, então no caso de polímeros cristalizáveis a temperatura de fusão é sempre menor que no estado de equilíbrio [6]. As temperaturas de fusão para as misturas e para o polímero puro estão relacionadas com a composição e com o parâmetro de interação  $\chi$  para as blendas segundo a equação proposta por Nishi e Wang [83]:

$$(1/T_{fe} - 1/T_{fe^0}) = -(RV_{2u}/\Delta H_{2u} V_{1u})[(\ln\phi_2)/m_2 + (1/m_2 - 1/m_1)\phi + \chi_{12}\phi_1^2] \quad (7)$$

Os subscritos 1 e 2 referem-se ao polímero não cristalizável e ao polímero cristalizável, respectivamente; o subscrito u indica que é por mol de unidade repetitiva; m é o grau de polimerização; V é o volume molar;  $\Delta H$  é a entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino; R é a constante dos gases;  $\phi$  é a fração volumétrica;  $T_{fe}$  e  $T_{fe^o}$  são as temperaturas de fusão de equilíbrio para a mistura e para o polímero puro, e  $\chi_{12}$  é o parâmetro de interação polímero-polímero. A miscibilidade termodinâmica no estado fundido é caracterizada por valores negativos de  $\chi_{12}$ .

Na literatura há vários trabalhos sobre blendas de PEO, onde os autores determinaram o parâmetro  $\chi_{12}$  através da depressão do ponto de fusão da mistura. Através deste procedimento, Cimmino e cols. [42] estudaram blendas de PEO/PEMA e concluíram que elas são miscíveis no estado fundido para todas as composições estudadas. Cortazar e cols. [4], Cimmino e cols. [25] e Martuscelli e cols. [27] estudaram blendas de PEO/PMMA e verificaram a miscibilidade do sistema. Avella e cols. [34] observaram miscibilidade no sistema PEO/PHB.

A Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) é uma das técnicas mais poderosas na avaliação da miscibilidade em misturas. As propriedades dinâmico-mecânicas de materiais [84-86] são definidas a partir do comportamento do material frente à deformação ou à aplicação de tensão oscilatória de pequena amplitude. Normalmente submete-se o material à uma deformação senoidal. Se o comportamento viscoelástico é linear, o material responderá à deformação com uma tensão também senoidal, porém defasada de um ângulo  $\delta$  em relação à deformação devido à dissipação de energia. Através do DMA é possível medir o módulo de armazenamento ( $E'$ ), o módulo de perda ( $E''$ ) e o fator de perda ( $\tan\theta = E''/E'$ ). O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que é armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda reflete a energia mecânica que é convertida em calor através dos diferentes processos de relaxações que o material pode sofrer. Pode-se medir  $E'$ ,  $E''$ , e  $\tan\theta$  em função da temperatura, da frequência e do tempo. Através desta técnica é possível determinar os processos de relaxação e as temperaturas destes, determinar os tempos de cura, estudar a cinética de reações, determinar ponto de gel, realizar ensaios de fadiga, etc. Uma das vantagens sobre o DSC no estudo de processos de relaxação é que esta técnica é cerca de 1000 vezes mais sensível, para se determinar transições de fases.

## 1.5 - Morfologia de blendas poliméricas semicristalinas

---

O comportamento de cristalização tem sido um dos principais focos no estudo de blendas semi-cristalinas, por ser um dos fatores determinantes das propriedades finais desses materiais. Dentre esses estudos, destacam-se as variações do grau de cristalinidade final, da taxa de crescimento radial de esferulitos e da morfologia cristalina [87]. A nucleação primária nos materiais cristalizáveis pode ocorrer através de diferentes mecanismos, sendo os principais: a nucleação homogênea e heterogênea. A nucleação homogênea ocorre em materiais altamente puros, sendo que em condições específicas, o próprio movimento aleatório dos átomos ou moléculas resulta na ordenação dos mesmos. Na nucleação heterogênea, este processo de ordenação é catalisado pela presença de heterogeneidades, que podem ser impurezas ou fragmentos de cristais do próprio material presentes no fundido [88].

Em polímeros, acredita-se que a nucleação seja sempre heterogênea, uma vez que é particularmente impossível purificá-lo de tal maneira que se possa eliminar por completo as partículas estranhas [6].

A nucleação secundária (crescimento dos cristais) deve ser controlada por dois processos competitivos: a adesão do polímero cristalizável à superfície do cristal e a exclusão do polímero amorfo dessa mesma superfície. Essa situação competitiva pode ser caracterizada pela difusão mútua [89]. Os cristais podem ter várias formas, como: esferulitos, dendritos, etc. No caso da cristalização ocorrer a partir de um material fundido observa-se a formação de esferulitos, que são regiões cristalinas esféricas e são caracterizadas pela cruz de malta (cristal com simetria óptica radial com 4 posições de extinção), quando analisadas por microscopia óptica. A cruz de malta é causada por efeitos de birrefringência dentro das diferentes regiões esferulíticas [90-91]. A morfologia normalmente é estudada por microscopia óptica quando deseja-se verificar a forma e tamanho dos cristais.

O PEO pode cristalizar do estado fundido formando esferulitos, hedríticos ou uma estrutura intermediária esferulítica-hedrítica dependendo das condições de cristalização e da massa molar. A estrutura esferulítica-hedrítica é mais característica para amostras de PEO com baixa massa molar ( $M_w$  de  $2,0 \times 10^4 \text{g.mol}^{-1}$ ), quando aumenta-se a temperatura de cristalização favorece a estrutura hedrítica [30]. Silvestre e cols. [30] estudaram blendas de PEO ( $M_w$  de  $2,0 \times 10^4 \text{g.mol}^{-1}$ ) com PVAc e observaram que a adição do PVAc favorece a morfologia esferulítica. A morfologia das blendas de PEO/hidroxipropileno celulose (HPC) e PEO/carboximetil celulose

(CMC), foi estudada por Sundararajan e cols. [90] através de microscopia óptica com luz polarizada, e microscopia eletrônica. Eles concluíram que a fração cristalina decresce drasticamente para composições acima de 7%<sub>m</sub> de HPC, já no caso das blendas com CMC o decréscimo ocorre para todas as composições estudadas. Consequentemente a baixas concentrações o PEO é mais miscível com HPC que com CMC. Silvestre e cols. [30] estudaram a morfologia de filmes de PEO/PVAc obtidos pela evaporação de soluções em clorofórmio, usando a técnica de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) e microscopia óptica. A análise das blendas de PEO/PVAc indicaram um modelo de estrutura pseudo lamelar constituído de uma lamela cristalina separada por regiões amorfas. Por outro lado, observando os esferulitos do PEO, especialmente para blendas ricas em PVAc concluiu-se que existe material não cristalizável nas regiões interfibrilares, e a razão de crescimento esferulítica é baixa e pode ser responsável pela segregação interfibrilar do PVAc, de acordo com o parâmetro de rejeição de Keith e Padden ( $\delta$ ). Kalfoglou e cols. [28] também estudaram blendas de PEO/PVAc preparadas por filmes e por prensagem, utilizando a microscopia óptica com luz polarizada. A análise da morfologia revelou diferenças qualitativas entre os filmes prensados e os obtidos por *casting*. Os filmes obtidos por prensagem apresentam esferulitos muito pequenos e nas composições intermediárias e nas de alto teor de PVAc, o padrão esferulítico (cruz de malta) desaparece. No caso de filmes obtidos por *casting*, os cristais de PEO são grandes com bordas mal definidas, embutida na desordenada matriz semicristalina, e tornam-se estruturas de feixes semelhantes com alto teor de PVAc. Avella e cols. [32] estudaram a morfologia de blendas de PEO/PHB, utilizando-se a microscopia óptica e a microscopia eletrônica. O PEO e o PHB são cristalizáveis e são miscíveis na fusão, onde só uma fase homogênea é formada. Observando a superfície das amostras de PHB puro e das blendas de PHB/PEO depois de cristalizadas isotermicamente a 70°C e a 90°C e resfriadas à temperatura ambiente, nota-se a presença de regiões intraesferulíticas com distinta separação de domínios. Estes domínios provavelmente são regiões de cristalização do PEO que ocorrem à temperatura de aproximadamente 40°C. Então durante o processo de resfriamento das blendas de PHB/PEO a partir do estado fundido até a temperatura ambiente o PEO cristaliza, dando origem à um processo de separação de fases que conduz à formação de uma fase sólida distinta localizada na região intraesferulítica do PHB.

## 1.6. - Objetivos

---

Preparar blendas de PEO/PEPI por mistura mecânica, e blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] por liofilização, e observar o comportamento de fases destas blendas através do DSC. Estudar a variação da transição vítrea em função da composição das blendas e comparar com o polímero puro usando as técnicas de DSC e DMA. A miscibilidade termodinâmica no estado fundido será verificada através da diminuição da temperatura de fusão no equilíbrio das misturas em função da concentração do diluente polimérico, no caso, a PEPI e a [P(EPI-co-EO)]. Estudar a morfologia das blendas por microscopia óptica.



2

experimental



## 2.1 - Material Utilizado

---

Para o preparo das blendas foram utilizados os seguintes polímeros: o PEO (Aldrich), a PEPI (Aldrich) homopolímero e o copolímero equimolar de epiclorigrina e óxido de etileno [P(EPI-co-EO)] (Hydrin 200, B.F. Goodrich Co.). Utilizou-se também estearato de zinco (p.a., Vetec), o qual atua como estabilizante (acceptor de ácido), e o 2,6 di-*t*-butil-4-metil-fenol (BHT, Shell, Ionol CP), que age como anti-oxidante. Nas amostras onde a PEPI foi reticulada utilizou-se hexametenodiamina (HMDA, Shell), a qual atua como agente reticulante. O PEO, a PEPI, o estearato de zinco, o BHT e a HMDA foram utilizados como adquiridos. A [P(EPI-co-EO)] foi purificada dissolvendo 10g em 30mL de tetrahidrofurano (THF p.a., Merck), sob agitação constante. A solução obtida foi adicionada lentamente num bequer contendo cerca de 150mL de metanol (p.a., Merck), sob agitação, ocorrendo a coagulação da [P(EPI-co-EO)]. O coágulo foi seco sob vácuo (pressão  $\cong 10^{-3}$  bar) até massa constante, e mantido em dessecador.

As massas molares médias ( $M_n$ ) e a polidispersidade da PEPI e da [P(EPI-co-EO)] foram determinadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). As condições cromatográficas utilizadas foram: 3 colunas lineares com faixa de massa molar de  $2,0 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$  a  $4,0 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ , de Ultrastyrigel linear com dimensões de  $7,8 \times 300 \text{ mm}$  da Waters com tamanho de partícula de  $7 \mu\text{m}$ ; P.N=10681, lot n<sup>o</sup>.T41151. Utilizou-se a bomba Waters modelo 510, com detetores de índice de refração modelo 410, o volume de injeção utilizado foi de  $100 \mu\text{L}$ , a temperatura da coluna de  $45^\circ\text{C}$ , a temperatura do detector de  $45^\circ\text{C}$ , e como fase móvel utilizou-se THF (grau cromatográfico). A curva de calibração foi feita com padrões de poliestireno, utilizando-se o programa Millennium da Waters.

## 2.2 - Preparo das blendas

---

As blendas de PEO/PEPI não reticuladas e reticuladas foram preparadas por mistura mecânica e por liofilização. As blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] não reticuladas foram obtidas através do método de liofilização. Os dois métodos de mistura (mecânica e liofilização) são descritos a seguir.

### 2.2.1 - Mistura mecânica

Foram preparadas blendas reticuladas e não reticuladas de PEO/PEPI nas composições de 80, 60, 50, 40 e 20% em massa (%m) de PEO. Adicionou-se 5%<sub>m</sub> de estearato de zinco e 1%<sub>m</sub> de BHT, e no caso das blendas reticuladas 5%<sub>m</sub> de HMDA em relação ao componente amorfo. Preparou-se também uma amostra da blenda PEO/PEPI com 67%<sub>m</sub> de PEO reticulada com 2,6%<sub>m</sub> e 4,8%<sub>m</sub> de HMDA. Os componentes foram misturados no Mini-Max Molder modelo CS183MMX por 4 min a 100°C. O esquema do Mini Max em funcionamento é mostrado na figura 4.

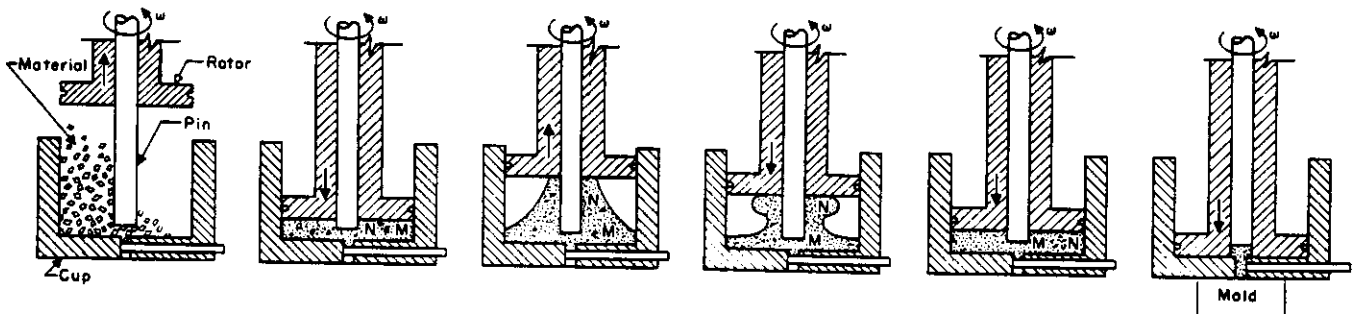
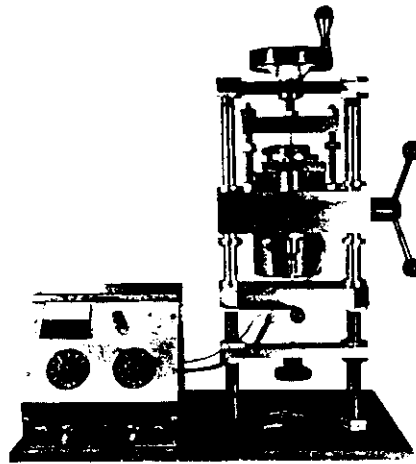


Figura 4 - Esquema do equipamento Mini Max Molder, em funcionamento.

### 2.2.2 - Liofilização

As misturas não reticuladas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)], foram preparadas nas mesmas composições utilizadas para o preparo das blendas por mistura mecânica, ou seja, 80, 60, 50, 40 e 20%*m* de PEO. Adicionou-se 5%*m* de estearato de zinco, 1%*m* de BHT juntamente com uma quantidade de benzeno (p.a., Merck) suficiente apenas para dissolver a mistura (cerca de 1g da mistura para 6mL de benzeno). As misturas ficaram sob agitação constante por 8h até se obter uma solução homogênea. As soluções resultantes foram congeladas em nitrogênio líquido e liofilizadas, sob vácuo (pressão aproximadamente  $10^{-3}$  bar) até massa constante e mantidas em dessecador. A figura 5 mostra esquematicamente o sistema utilizado no processo de liofilização.

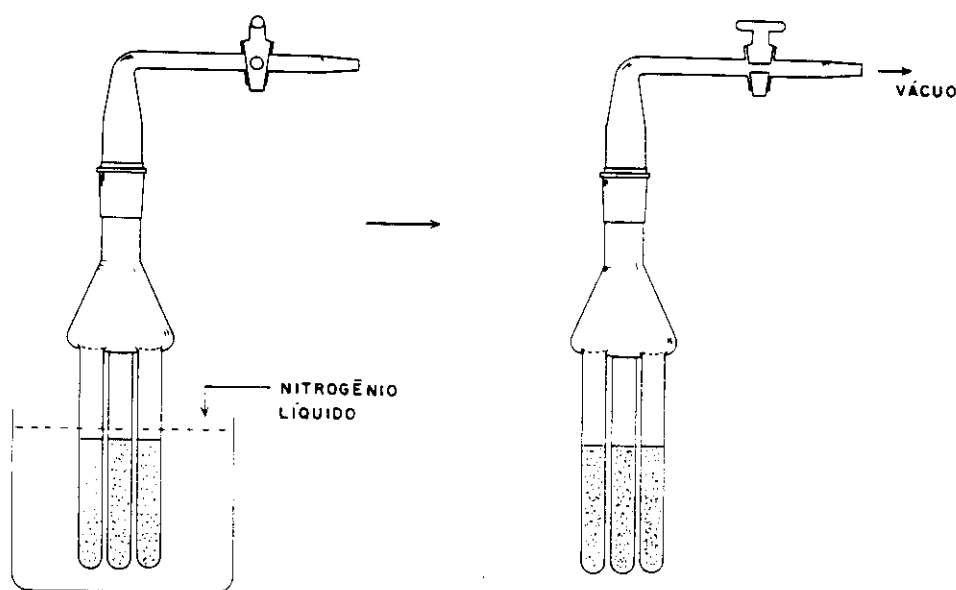


Figura 5 - Esquema experimental utilizado no processo de liofilização.

As blendas obtidas pelos dois métodos (mistura mecânica e liofilização) foram aquecidas a 130°C através de um controlador de temperatura Jasco (modelo HP-3) e prensadas numa prensa hidráulica (Schwling Siwa) nas seguintes condições: 5 min à 25MPa e 10 min à 50MPa. Inicialmente utilizou-se a prensagem com o objetivo de reticular as blendas e depois nas blendas não reticuladas manteve-se estas condições apenas para que todas as amostras tivessem a mesma história térmica.

## **2.3 - Caracterização das blendas**

---

A reação de reticulação da PEPI, as transições de fase dos polímeros puros e das blendas obtidas por mistura mecânica (item 2.2.1), ou por liofilização (item 2.2.2) e estudos de cristalização isotérmica (item 2.3.3) foram acompanhadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), T.A. Instruments, 2100. O equipamento foi calibrado usando como substância padrão o Índio, mantendo-se fluxo de nitrogênio a 100mL/min. Para as blendas obtidas por liofilização estudou-se a morfologia por microscopia óptica utilizando o microscópio óptico Olympus CBA-K. A dependência da transição vítrea em função da composição também foi acompanhada por Análise Dinâmica Mecânica (DMA), no equipamento TA Instruments modelo 983. As condições das medidas obtidas são descritas a seguir.

### **2.3.1 - Reticulação da PEPI**

---

A reação de reticulação da PEPI com a HMDA foi acompanhada por DSC, onde a mistura foi aquecida à uma taxa de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , na faixa de temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  a  $250^{\circ}\text{C}$ , sendo determinado o calor de reação e a faixa de temperatura de reticulação da PEPI. Duas amostras de 1g de PEPI foram preparadas mecanicamente seguindo o item 2.2.1 contendo 2,6 e 4,8%*m* de HMDA.

### **2.3.2 - Determinação do diagrama de fases**

---

Pesou-se cerca de 20mg das misturas obtidas mecanicamente e por liofilização e estas foram submetidas ao seguinte programa de análise: 1) aquecimento até  $100^{\circ}\text{C}$  (fusão), 2) isoterma por 3 min, 3) rampa de resfriamento a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $-100^{\circ}\text{C}$  (o resfriamento foi obtido com nitrogênio líquido), 4) isoterma por 3 min, 5) rampa de aquecimento a  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $100^{\circ}\text{C}$ . Os resultados apresentados correspondem ao 2º aquecimento (etapa 5).

### 2.3.3 - Cristalização isotérmica

A cristalização isotérmica das blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] obtidas por liofilização foi acompanhada por DSC, segundo o procedimento de Hoffman-Weeks [81], com o objetivo de obter as temperaturas de fusão de equilíbrio para os polímeros puros e para as blendas ( $T_{fe}^o$  e  $T_{fe}$ ). Pesou-se cerca de 12 mg do PEO e das blendas e seguiu-se o seguinte programa de análise: 1) aquecimento até 100°C, 2) isoterma por 5 min., 3) resfriamento rápido (aproximadamente 2 min.) até a temperatura de cristalização ( $T_c$ ), 4) isoterma por 20 min., 5) resfriamento até 20°C, 6) rampa de aquecimento a 10°C.min<sup>-1</sup> até 100°C. Para se obter o resfriamento rápido trabalhou-se com um controlador da temperatura de resfriamento (LNCA II, Du Pont Instruments) que utiliza nitrogênio líquido. Um exemplo de curva obtida segundo este procedimento é mostrado na figura 6.

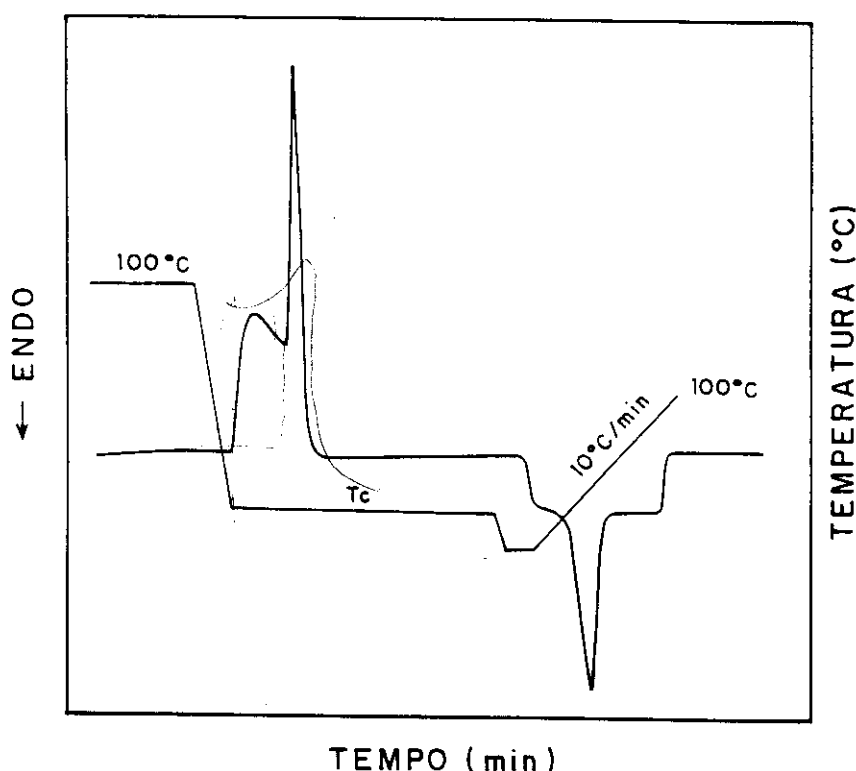


Figura 6 - Esquema da Curva de DSC obtida para cristalização isotérmica seguida da fusão do polímero puro e para as blendas.

### 2.3.4 - Análise Dinâmico Mecânica - DMA

---

A dependência da transição vítrea em função da composição das blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] obtidas por liofilização foi determinada por DMA (modelo descrito no item 2.3).

Amostra com dimensões de aproximadamente 6,0×0,7×5,0mm foram submetidas à deformação senoidal de amplitude de 0,10mm à frequência de 1Hz na faixa de temperatura de -100°C a 100°C, sendo aquecida à taxa de 2°C.min<sup>-1</sup>.

### 2.3.5 - Morfologia

---

Amostras das blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] obtidas por liofilização foram pesadas (aproximadamente 3mg) e prensadas por 1 min a  $1,4 \times 10^4$  Pa e 130°C, entre uma lâmina e uma lamínula. Fez-se um tratamento térmico para todas as blendas e polímeros puros, aquecendo-se as amostras através de um estágio de aquecimento Mettler FP5 até 100°C e resfriando-as rapidamente até temperatura ambiente. As blendas foram mantidas a temperatura ambiente por 15 dias para completar a cristalização. As amostras foram analisadas, e as regiões sem impurezas visíveis foram fotografadas (máquina fotográfica Olympus PM6). Trabalhou-se com ampliação de 200 vezes, luz polarizada e filtro azul para melhorar o contraste.

3

resultados  
e  
discussão

### 3.1. - Características Físicas dos polímeros utilizados

O PEO, à temperatura ambiente é um polímero cristalino miscível em água e quando fundido torna-se fluido. A PEPI e a [P(EPI-co-EO)] à temperatura ambiente apresentam comportamento de elastômero. As características físicas dos polímeros são mostradas na tabela II, onde a  $T_g$  e a  $T_f$  foram determinadas por DSC. As massas molares médias ( $M_n$ ), e a polidispersidade ( $M_w/M_n$ ) da PEPI e da [P(EPI-co-EO)] foram determinadas por GPC e a densidade ( $d$ ) do PEO, da PEPI e da [P(EPI-co-EO)] foram determinadas através de picnometria à 25°C.

Tabela II: Características físicas dos polímeros utilizados

	$M_n(\text{gmol}^{-1})$	( $M_w/M_n$ )	$T_f(^{\circ}\text{C})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$d_{25^{\circ}\text{C}}(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
PEO	$1,0 \times 10^5$	-	77	-50	1,130
PEPI	$1,0 \times 10^5$	7,4	-	-23	1,360
[P(EPI-co-EO)]	$2,8 \times 10^5$	3,1	-	-42	1,279

### 3.2 - Blendas de PEO/PEPI

#### 3.2.1 - Influência do método de preparação sobre o comportamento de fases

As blendas de PEO/PEPI foram preparadas inicialmente por mistura mecânica e depois por liofilização. A mistura mecânica é um método de grande importância prática e muito utilizada industrialmente no preparo de blendas comerciais [3], porém é necessário que os polímeros sejam termicamente estáveis às condições de mistura, as quais devem ser devidamente controladas, uma vez que determinam o grau de mistura. Já a liofilização é um processo utilizado em pequena escala, onde é necessário que o solvente comum utilizado para o preparo da solução possua alta pressão de vapor no estado sólido, para ser sublimado facilmente da mistura.



As curvas de DSC para as blendas de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica a 100°C e por liofilização são apresentadas na figura 7.

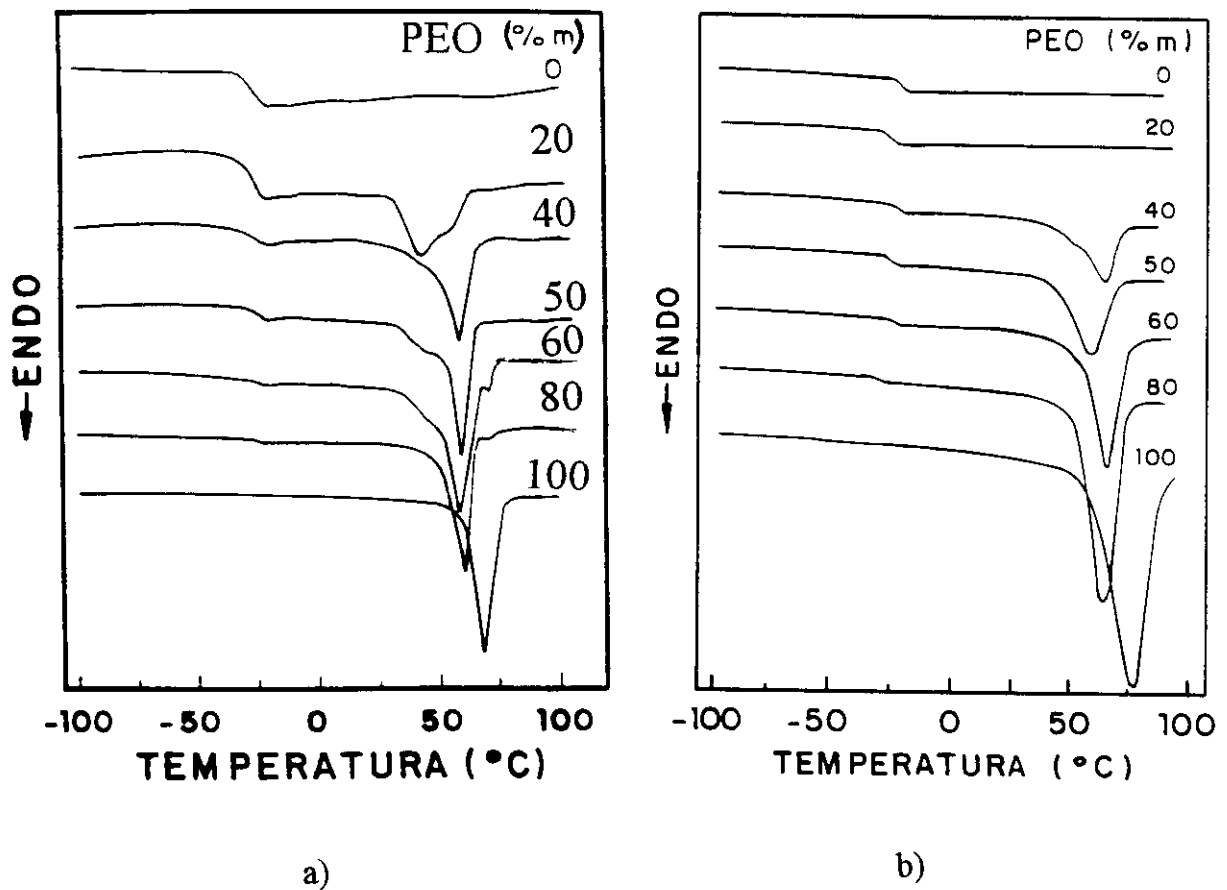


Figura 7 - Curvas de DSC para blendas de PEO/PEPI: a) preparadas por mistura mecânica à 100°C e b) preparadas por liofilização. Taxa de aquecimento: 10°C.min<sup>-1</sup>.

A PEPI é um polímero amorfo, apresentando transição vítrea a  $-23^{\circ}\text{C}$ . O PEO é um polímero semicristalino com transição vítrea a  $-50^{\circ}\text{C}$  e temperatura de fusão a  $77^{\circ}\text{C}$ . Tanto as blendas obtidas por mistura mecânica como as obtidas por liofilização apresentam uma única transição vítrea e na maioria das composições estudadas um pico endotérmico relativo à fusão da fração cristalina do PEO. Na tabela III são apresentados os valores de  $T_g$  e  $T_f$  em função da composição das blendas obtidas pelos dois métodos.

Tabela III: Valores de  $T_{g(a)}$  e  $T_{f(a)}$  para blendas de PEO/PEPI obtidas por mistura mecânica e  $T_{g(b)}$  e  $T_{f(b)}$  por liofilização, em função da composição.

PEO(%m)	$T_{g(a)}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{g(b)}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{f(a)}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{f(b)}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	-24	-23	-	-
20	-29	-27	64	-
40	-28	-27	61	63
50	-27	-26	62	58
60	-28	-26	61	65
80	-29	-32	67	63
100	-50	-50	77	77

Comparando-se o comportamento das blendas de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica e por liofilização podemos verificar que a blenda com 20%*m* de PEO não apresenta fase cristalina somente quando obtida por liofilização. As demais composições estudadas apresentam fase cristalina independente do método de preparo. As blendas de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica apresentam pico de fusão mais largos e em algumas composições como 20%*m*, 50%*m* e 60%*m* de PEO apresentam um ombro, que é característico de distribuição bimodal de tamanho de cristais. Estes fatos indicam que o método de mistura mecânica utilizado não foi eficiente para promover uma homogeneização, provavelmente devido à maior dificuldade de mistura de componentes com propriedades reológicas diferentes. No caso das blendas de PEO/PEPI preparadas por liofilização observamos um pico de fusão mais largo acompanhado de um ombro apenas para a blenda com composição de 40%*m* de PEO.

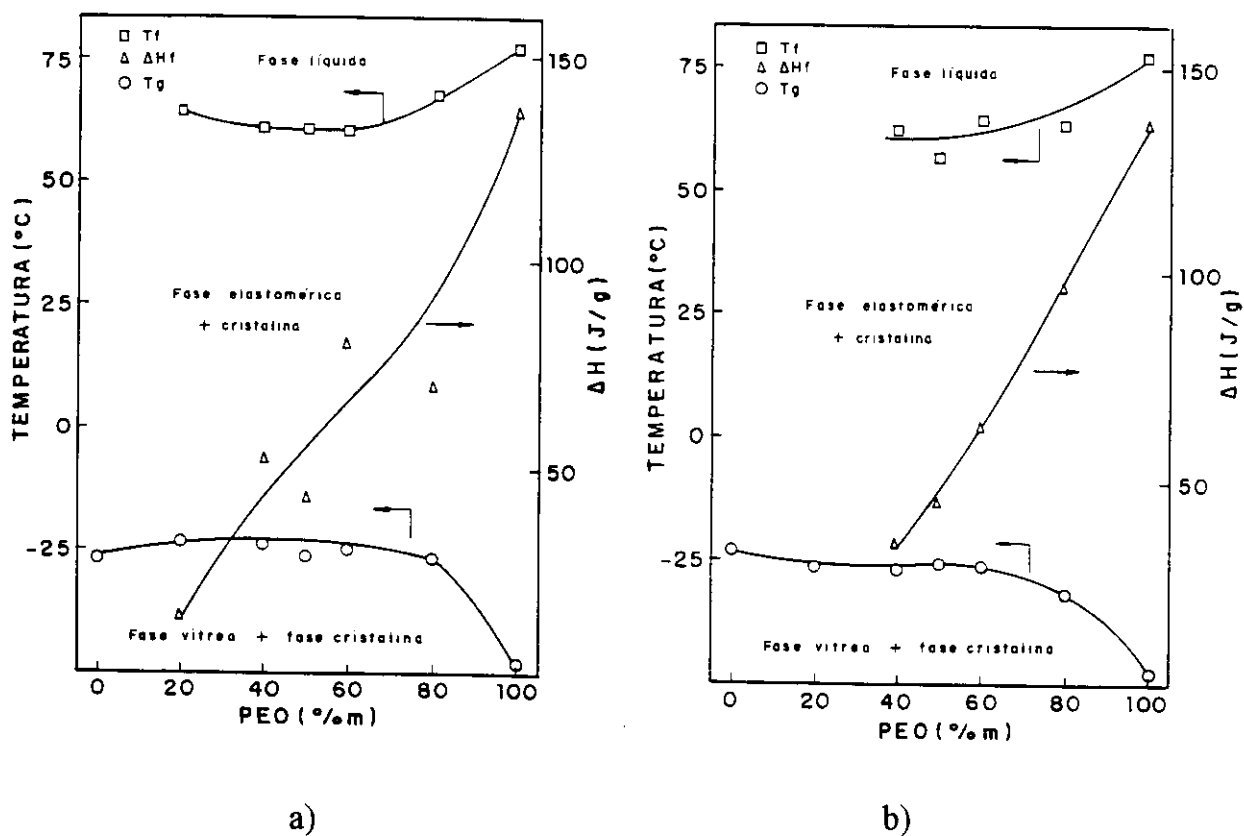


Figura 8 - Diagramas de fases para blendas de PEO/PEPI obtidas por: a) mistura mecânica a 100°C e b) liofilização.

A  $T_g$  varia muito pouco com a composição das blendas, apresentando valores próximos à da PEPI pura. Este resultado sugere que a fração amorfa da mistura é rica no componente elastomérico, já a  $T_f$  diminui com a diluição do PEO.

Pode-se observar na figura 8 a diminuição do calor de fusão ( $\Delta H_f$ ) com a diminuição da concentração de PEO, independentemente do método de mistura, implicando em uma diminuição do grau de cristalinidade. Entretanto, verifica-se nos diagramas de fases que os valores de  $\Delta H_f$  obtidos para as blendas misturadas mecanicamente são mais dispersos que os obtidos para as blendas liofilizadas, reforçando a idéia de que o método de mistura mecânica utilizada não foi eficiente.

De modo geral, apesar das diferenças citadas, os métodos de preparação das blendas afetam pouco o perfil do comportamento de fases (figura 8).

### 3.2.2 - Influência da reticulação da PEPI sobre o comportamento de fases

A reação de reticulação da PEPI com HMDA ocorre via substituição nucleofílica. Esta reação foi acompanhada por DSC.

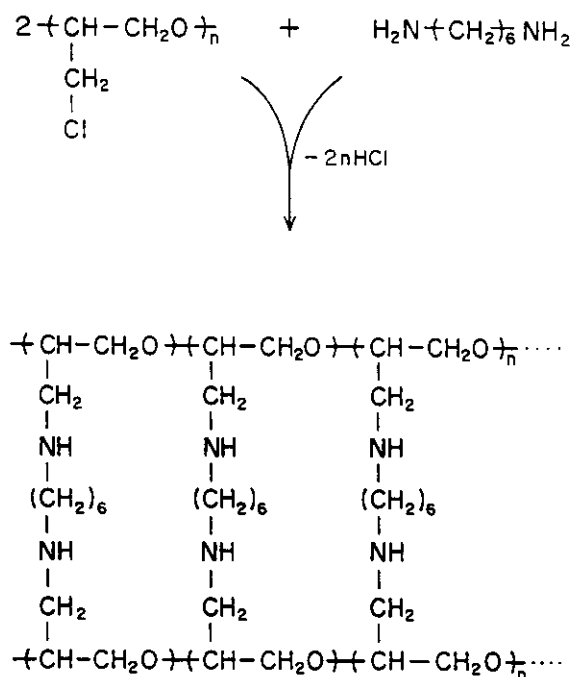


Figura 9 - Esquema da reação de reticulação da PEPI com HMDA.

Nas curvas de DSC da figura 10, pode-se observar um pico exotérmico correspondente à reação de reticulação, com máximo à aproximadamente 270°C e à 230°C para amostras contendo 2,6%*m* e 4,8%*m* de HMDA, respectivamente. O aumento na concentração da HMDA causa o abaixamento na temperatura inicial de reticulação em cerca de 40°C, enquanto que o calor de reticulação aumenta em dez vezes (3,71 J.g<sup>-1</sup> para 2,6%*m* e 37,4 J.g<sup>-1</sup> para 4,8%*m* de HMDA). O aumento do calor de reação com a concentração de HMDA é esperado devido ao maior número de ligações cruzadas formadas. Porém não em uma proporção de 10 vezes, quando a concentração do reticulante é apenas dobrada. Talvez isto ocorra devido ao método que as amostras são preparadas: a PEPI e a HMDA são misturadas mecanicamente a 100°C (item 2.2.1). A HMDA tem alta pressão de vapor, e à esta temperatura, provavelmente uma parte dela é perdida. Diferentes condições de preparo das amostras (tempo de mistura, massa total de amostra, etc.) poderiam ser a causa dos resultados obtidos.

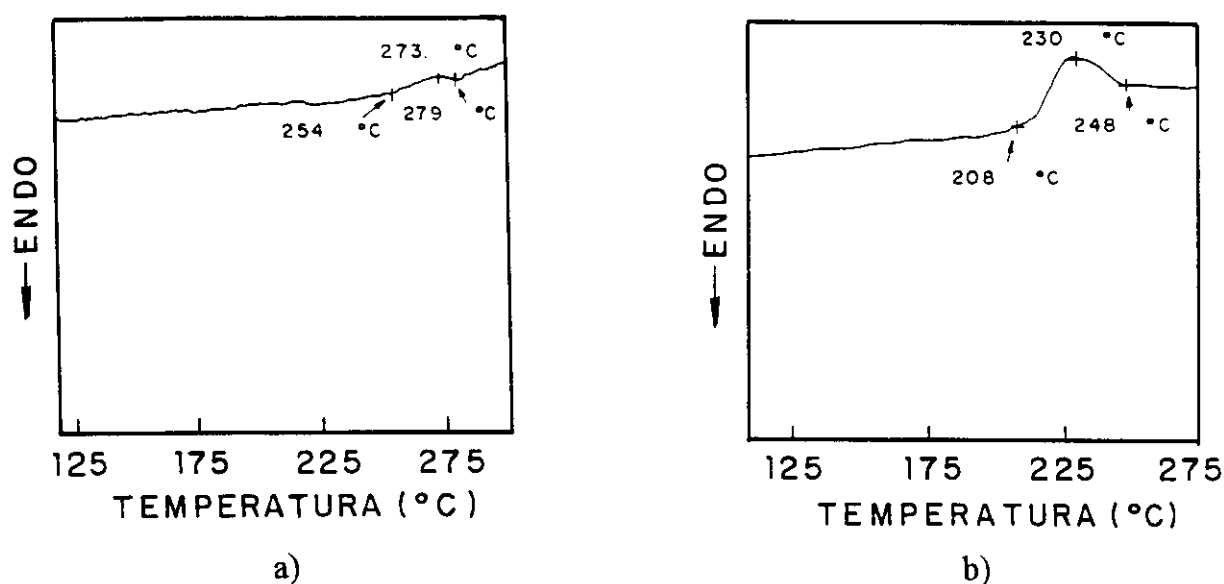


Figura 10 - Curvas de DSC referentes à reação de reticulação da PEPI com diferentes teores de reticulante: a) 2,6%*m* e b) 4,8%*m* de HMDA. Taxa de aquecimento: 10°C.min<sup>-1</sup>.

Blendas de PEO/PEPI contendo 67%*m* de PEO foram reticuladas com 2,6%*m* e 4,8%*m* de HMDA, posteriormente foram submetidas à ensaios de DSC para se avaliar a influência da densidade de reticulação sobre o grau de cristalinidade e a temperatura de fusão da mistura. Na figura 11 são apresentadas as curvas de DSC.

Observa-se que a temperatura de fusão da fase cristalina das blendas não é afetada pelo aumento da densidade de reticulação sendo de 59°C para as duas amostras analisadas. Entretanto encontrou-se para as blendas reticuladas com 2,6%*m* e 4,8%*m* de HMDA as entalpias de fusão ( $\Delta H_f$ ) de 105 J.g<sup>-1</sup> e 75 J.g<sup>-1</sup>, respectivamente. Há portanto, uma significativa diminuição do grau de cristalinidade, de 56% para 40%, com o aumento da concentração de HMDA. Este efeito deve-se ao fato da cristalização ser dificultada pelo entrelaçamento das cadeias, que acarretaria em uma baixa difusão dos segmentos cristalizáveis até os cristais em crescimento.

Misturas de PEO/PEPI com composições de 20, 40, 50, 60 e 80%*m* de PEO obtidas pelo método mecânico foram reticuladas com HMDA, mantendo-se constante a razão PEPI/HMDA (item 2.2.1). Na figura 12a e 12b são mostradas as curvas de DSC e o diagrama de fases, respectivamente para as amostras reticuladas preparadas por mistura mecânica. Na tabela IV são apresentados os valores de  $T_g$ ,  $T_f$  e  $\Delta H_f$ .

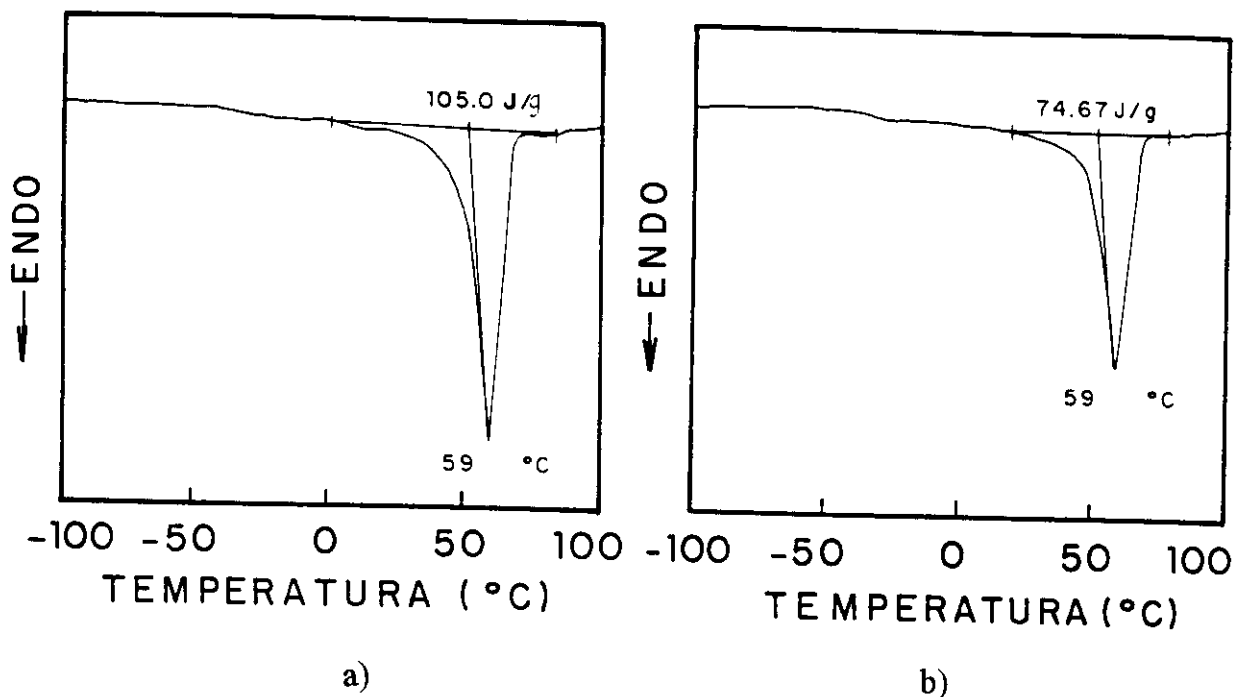


Figura 11 - Curvas de DSC para blendas de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica a 100°C reticuladas com: a) 2,6%*m* e b) 4,8%*m* de HMDA. Taxa de aquecimento: 10°C.min<sup>-1</sup>.

Tabela IV: Valores de  $T_g$ , de  $T_f$  e  $\Delta H_f$  para blendas de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica a 100°C e reticuladas com 5%*m* de HMDA.

PEO(% <i>m</i> )	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )
0	-23	-	-
20	-25	53	11
40	-27	50	16
60	-24	67	34
80	-24	68	108
100	-50	77	137

Comparando-se as curvas de DSC para as blendas e para as misturas reticuladas preparadas por mistura mecânica, figuras 7a e 12a, respectivamente, observa-se para as mesmas composições uma diminuição significativa do pico de fusão com a reticulação da PEPI. A dependência da temperatura de fusão com a composição das misturas também é bastante afetado pela reticulação da PEPI, como pode ser observado pela comparação dos diagramas de fases apresentados nas figuras 8a e 12b. A reticulação da PEPI causa uma diminuição mais acentuada de  $T_f$  e  $\Delta H_f$  com a composição, comparativamente às correspondentes misturas na forma linear. Aparentemente a reticulação não deve afetar a miscibilidade das misturas, pelo menos não no sentido de torná-la mais miscível. Dados da literatura tem mostrado que misturas poliméricas homogêneas podem tornar-se imiscíveis pela reticulação de uma das fases [92]. Neste caso, os efeitos observados só podem ser explicados pela interferência da reticulação na PEPI sobre a cinética de cristalização: a reticulação aumenta a viscosidade do meio, dificultando a segregação e difusão dos segmentos das cadeias cristalizáveis, diminuindo o grau de cristalinidade. A diminuição mais acentuada de  $T_f$  pode ser devida tanto à diminuição do tamanho de cristais (seu tamanho deve ser limitado pelas dimensões da rede de PEPI) como ao seu grau de perfeição. Comparando-se as figuras 8a e 12b verifica-se de modo geral pequenas alterações no comportamento de fases que não são significativas.

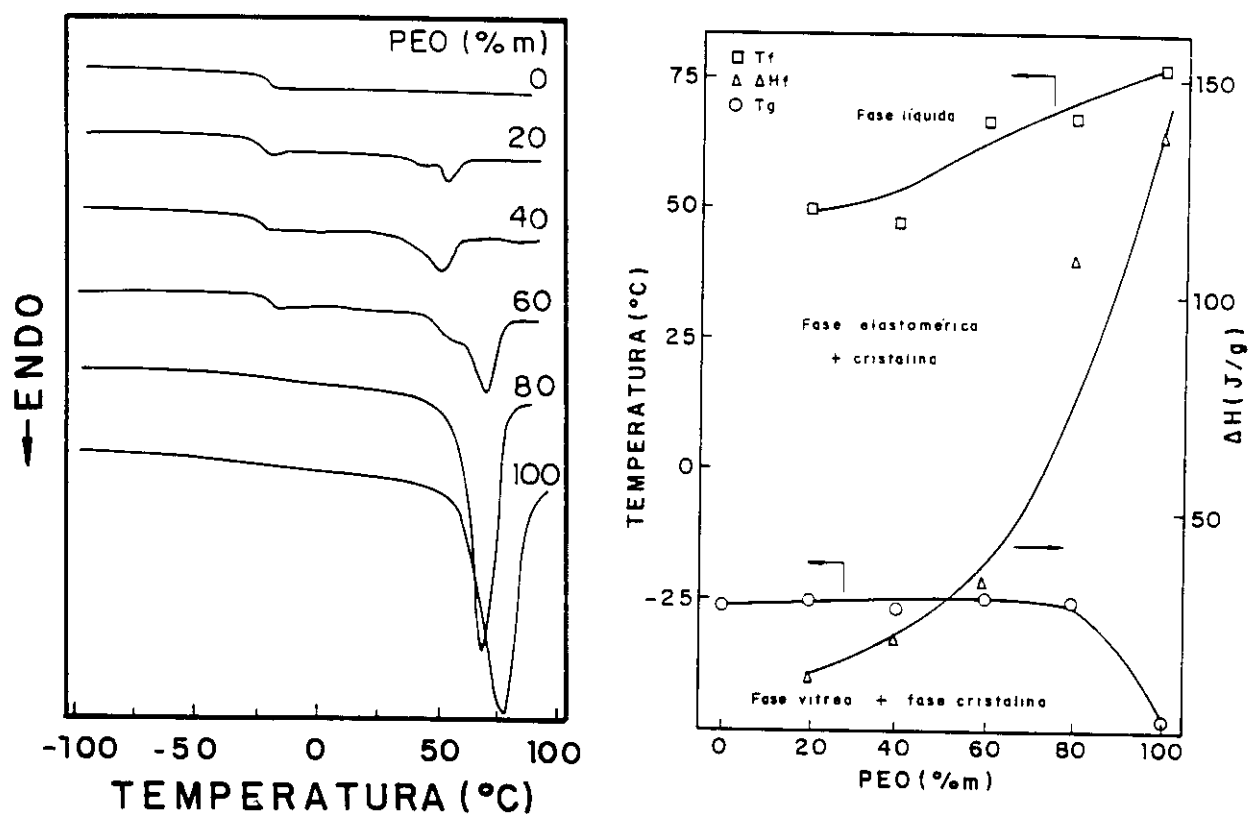


Figura 12 - a) Curvas de DSC e b) Diagrama de fases para blends de PEO/PEPI preparadas por mistura mecânica a 100°C e reticuladas com 5%<sub>m</sub> de HMDA. Taxa de aquecimento: 10°C.min<sup>-1</sup>.



### 3.2.3 - Influência da copolimerização da poli(epicloridrina) com óxido de etileno sobre o comportamento de fases.

---

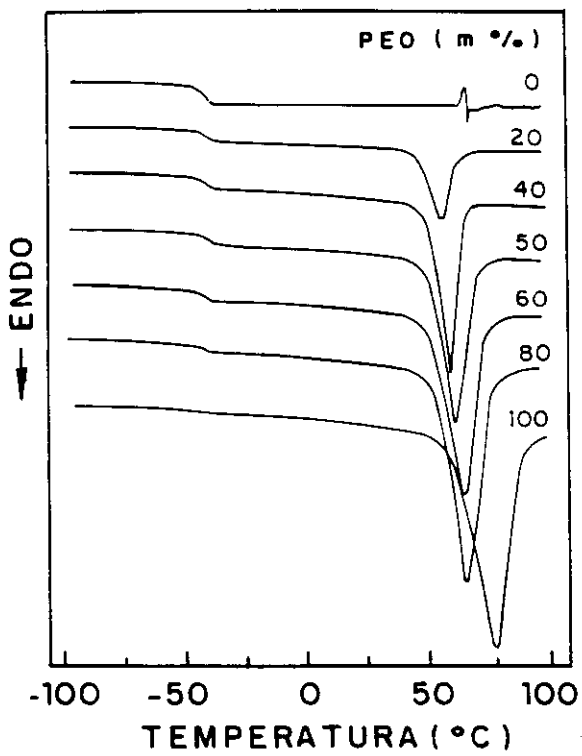
As blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] foram preparadas por liofilização. Nas figuras 13a e 13b são apresentados as curvas de DSC para blendas PEO/[P(EPI-co-EO)] com diferentes composições e o diagrama de fases, respectivamente. A [P(EPI-co-EO)] apresenta  $T_g$  a  $-42^\circ\text{C}$ , e as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)], similarmente às correspondentes blendas de PEO/PEPI, apresentam uma única  $T_g$  com valores próximos à transição da [P(EPI-co-EO)]. Enquanto as blendas de PEO/PEPI preparadas por liofilização (figura 7b) só apresentam fração cristalina para teores de PEO superior a 20%*m*, blendas com o copolímero [P(EPI-co-EO)] apresentam fase cristalina para todas as composições estudadas. Comparando os diagramas de fases (figuras 8b e 13b), observa-se para todas as composições a diminuição da temperatura de fusão das blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)] em relação ao PEO puro. A diminuição da temperatura de fusão em blendas com um componente cristalino e um amorfo, é uma indicação favorável da interação polímero-polímero [34]. A temperatura de fusão depende do tamanho e da distribuição dos cristalitos, os quais dependem da história térmica dos polímeros. Para eliminar o efeito da história térmica, todas as amostras analisadas foram inicialmente aquecidas a  $100^\circ\text{C}$  (item 2.3.2, etapa 1).

O grau de cristalinidade total ( $X_c$ ) do PEO puro e das blendas com PEPI e com [P(EPI-co-EO)] foi obtido de acordo com a seguinte equação [25]:

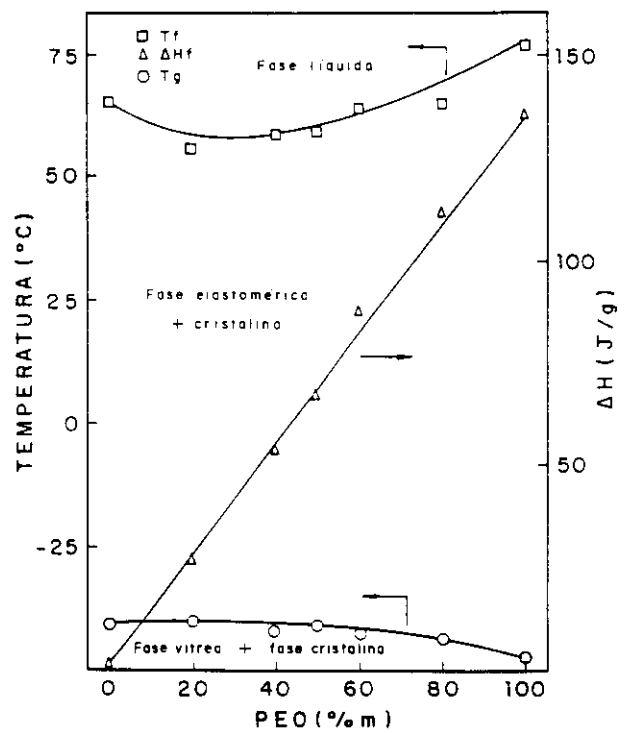
$$X_c = \Delta H_{f^*} / \Delta H_f \quad (8)$$

Onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão para o PEO 100% cristalino e  $\Delta H_{f^*}$  é a entalpia de fusão para as blendas, obtidos através do DSC. O calor de fusão para o PEO cristalino é de  $188\text{J.g}^{-1}$  [25].

Nas tabelas V e VI são apresentados os valores de  $T_g$ ,  $T_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $X_c$ , temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e  $\Delta T = (T_f - T_c)$ . A  $T_c$  foi obtida a partir de um experimento de resfriamento da amostra a partir do estado fundido à taxa de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$  (item 2.3.2, etapa 3), .



a)



b)

Figura 13 - a) Curvas de DSC e b) diagrama de fases de blends de [P(EPI-co-EO)] preparadas por liofilização. Taxa de aquecimento:  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tabela V: Valores de  $T_g$ ,  $T_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $X_c$ ,  $T_c$  e  $\Delta T$  obtidos para blendas de PEO/PEPI preparadas por liofilização em função da composição.

PEO(%m)	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
0	-23	-	-	-	-	-
20	-27	-	-	-	-	-
40	-27	63	35	18	36	27
50	-26	58	46	24	21	38
60	-26	65	62	33	40	15
80	-32	63	97	51	34	29
100	-50	77	137	73	25	52

Tabela VI: Valores de  $T_g$ ,  $T_f$ ,  $\Delta H_f$ ,  $X_c$ ,  $T_c$  e  $\Delta T$  obtidos para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] preparadas por liofilização em função da composição.

PEO (%m)	$T_g$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)	$T_c$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
0	-42	-	-	-	-	-
20	-42	56	28	15	20	36
40	-42	59	54	24	29	30
50	-42	60	67	36	31	30
60	-43	65	88	47	27	38
80	-44	65	112	60	33	32
100	-50	77	137	73	25	52

A variação do grau de cristalinidade em função da composição é mostrado na figura 14.

O grau de cristalinidade diminui para todas as composições com o aumento da concentração de PEPI e [P(EPI-co-EO)] nas blendas. No entanto, esta diminuição é mais efetiva para blendas de PEO/PEPI.

Na figura 15 é mostrada a dependência da temperatura de cristalização com a composição de blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)]. As blendas de PEO/PEPI cristalizam à temperaturas maiores que as correspondentes blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)].

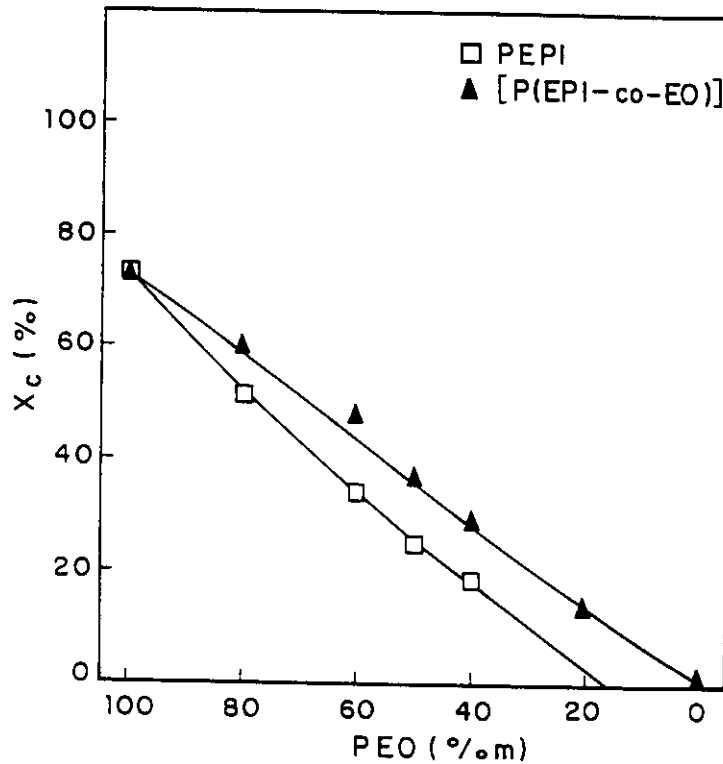


Figura 14 - Variação do grau de cristalinidade ( $X_c$ ) em função da composição das blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)], preparadas por liofilização.

A diferença  $\Delta T$  entre a temperatura de cristalização não isotérmica e a de fusão reflete a maior dificuldade ou facilidade de cristalização. Quanto maior o  $\Delta T$  maior a dificuldade de cristalização. Nas blendas de PEO/PEPI (tabela V) o valor de  $\Delta T$  é menor indicando que o PEO neste sistema tem menor dificuldade em cristalizar. Este efeito pode ser causado por uma menor miscibilidade deste sistema comparativamente às blendas de [P(EPI-co-EO)]/PEO, no estado fundido, o que afetaria a segregação do PEO da mistura, retardando-a.

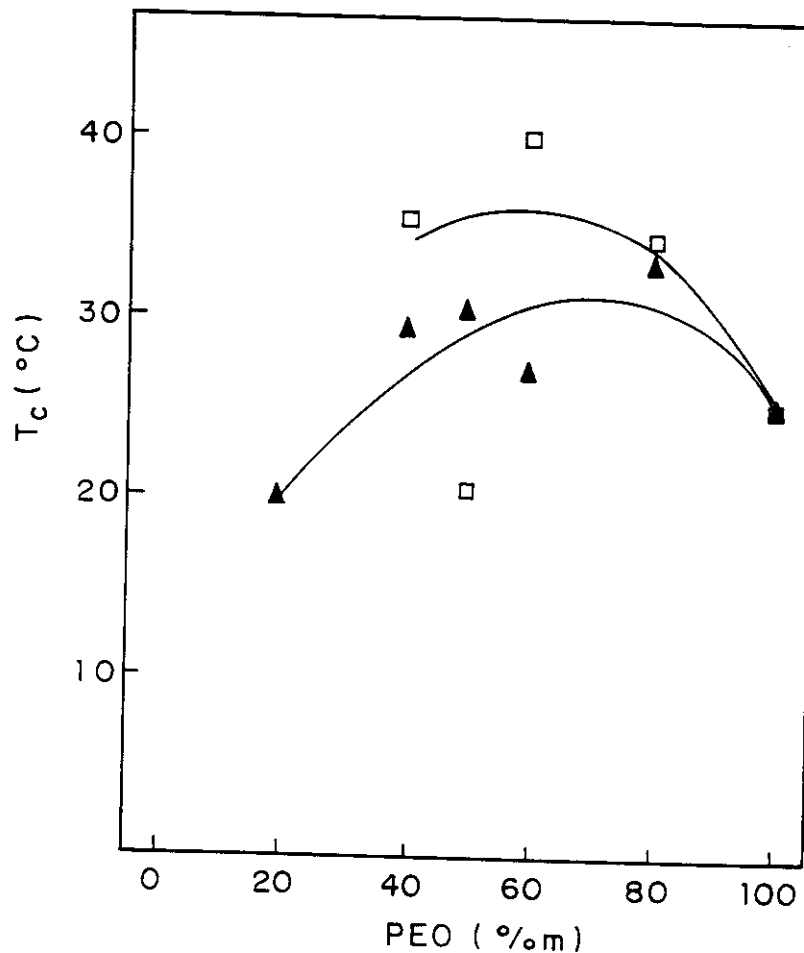


Figura 15 - Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) das blends de: ( $\square$ ) PEO/PEPI, ( $\triangle$ ) PEO/[P(EPI-co-EO)] preparadas por liofilização.

### 3.2.4 - Estudo da miscibilidade das blends através da avaliação da depressão do ponto de fusão

A miscibilidade termodinâmica no estado fundido, pode ser avaliada pela depressão do ponto de fusão das blends, que é causada pela diminuição do potencial químico com a adição de um diluente miscível, no caso a PEPI e a [P(EPI-co-EO)] [93]. A temperatura de fusão é inversamente proporcional à variação de entropia na fusão. Para polímeros o estado de equilíbrio termodinâmico é hipotético, de forma que a variação de entropia de fusão de um sistema fora de equilíbrio é menor.

Consequentemente a temperatura de fusão experimental ( $T_f$ ) é sempre menor que a temperatura de fusão de equilíbrio ( $T_{fe}$ ) [6].

As temperaturas de fusão de equilíbrio para o PEO puro ( $T_{fe^o}$ ) e para as blendas ( $T_{fe}$ ) foram determinadas baseadas no procedimento de Hoffman e Weeks [81], com o objetivo de diminuir a contribuição morfológica na depressão da temperatura de fusão. Para isto, as blendas foram cristalizadas isotermicamente à várias temperaturas (item 2.3.3). Graficou-se as temperaturas de fusão ( $T_f$ ) em função das temperaturas de cristalização ( $T_c$ ), e extrapolou-se a reta obtida até  $T_f = T_c$ , obtendo-se na intersecção as temperaturas de fusão de equilíbrio  $T_{fe^o}$  e  $T_{fe}$ , conforme as figuras 16 e 17.

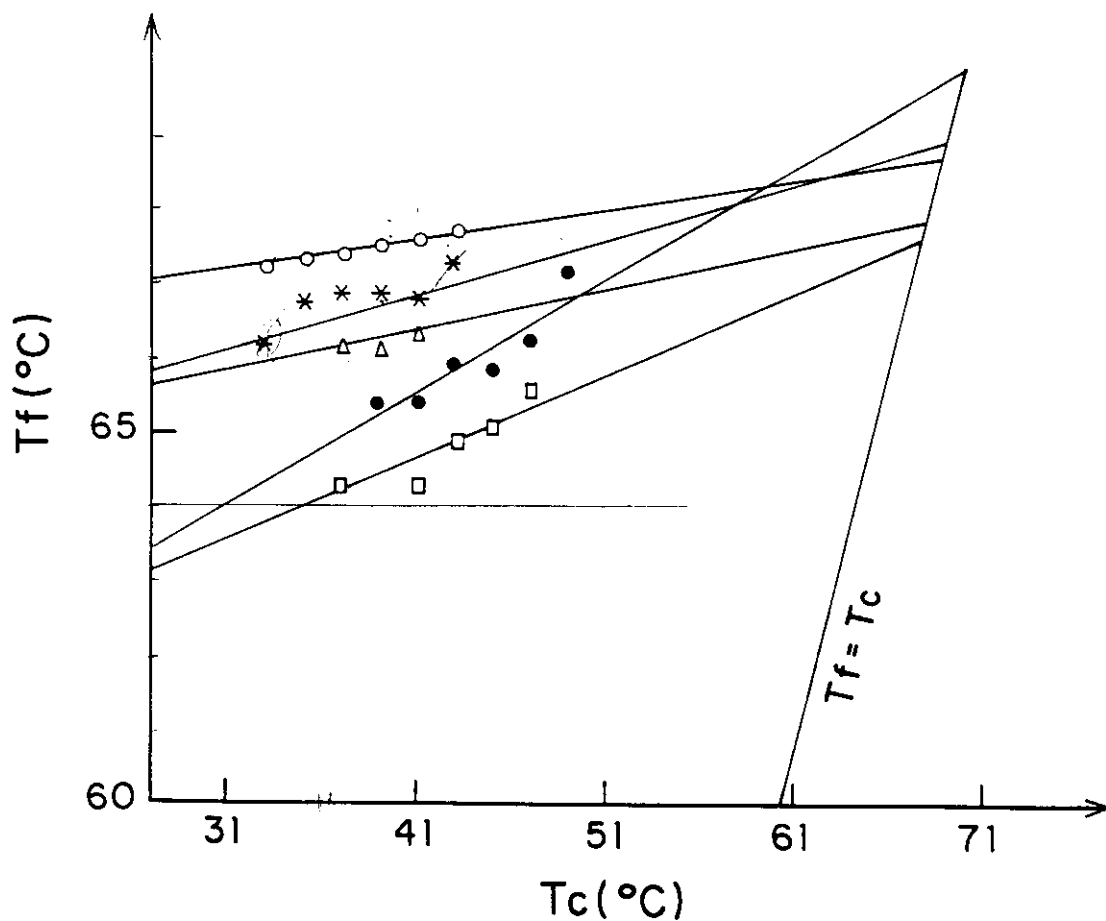


Figura 16 - Curvas de  $T_f$  vs  $T_c$  obtidas segundo o procedimento de Hoffman e Weeks para blendas de PEO/PEPI com as seguintes composições expressas em %m de PEO: ( $\square$ ) 40%<sub>m</sub>, (\*) 50%<sub>m</sub>, (O) 60%<sub>m</sub>, ( $\Delta$ ) 80%<sub>m</sub> e (●) 100%<sub>m</sub>.

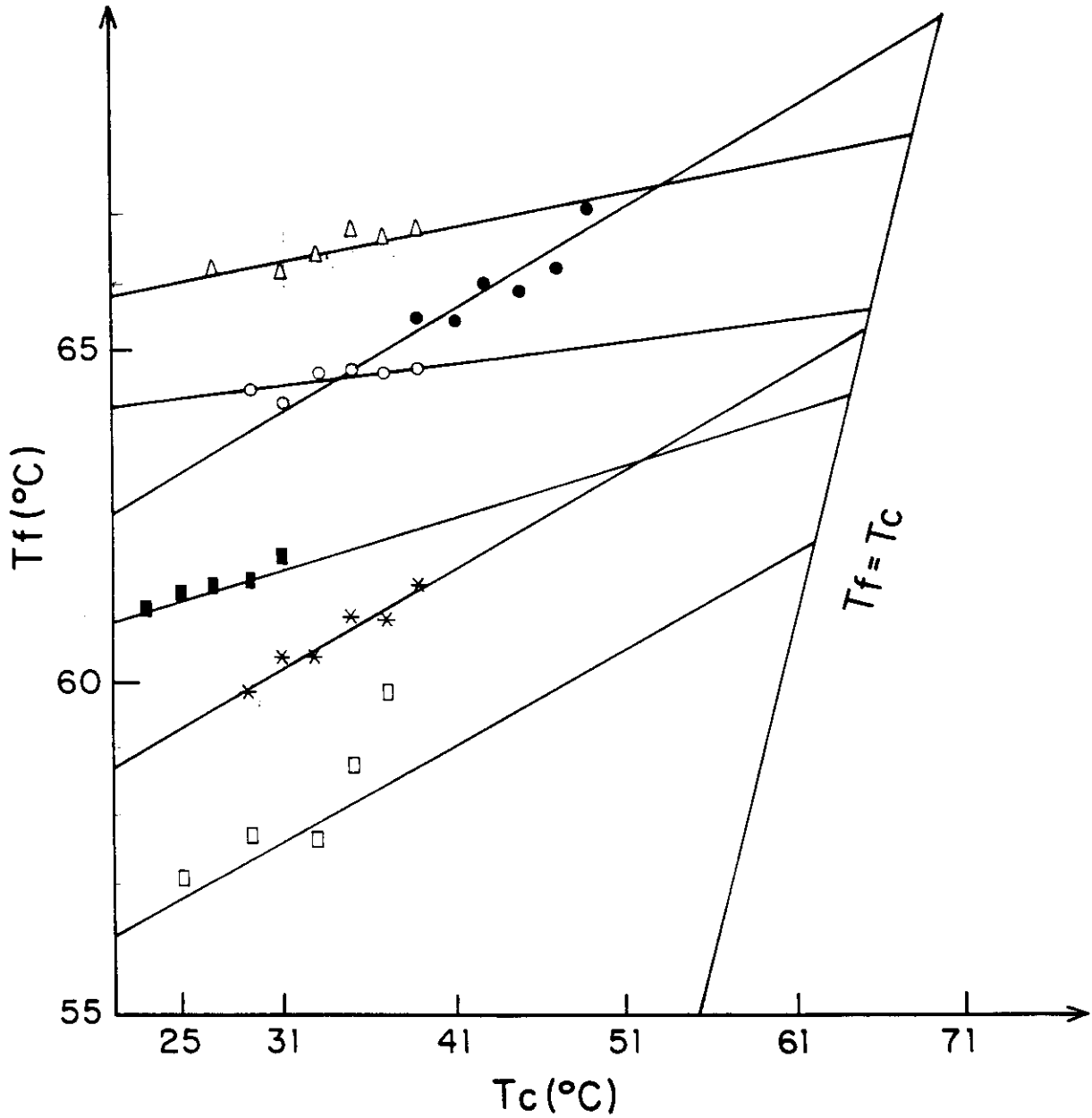


Figura 17 - Curvas de  $T_f$  vs  $T_c$  obtidas segundo o procedimento de Hoffman e Weeks em blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] com as seguintes composições expressas em %m de PEO: (□) 20%<sub>m</sub>, (■) 40%<sub>m</sub>, (\*) 50%<sub>m</sub>, (○) 60%<sub>m</sub>, (Δ) 80%<sub>m</sub> e (●) 100%<sub>m</sub>.

Nas tabelas VII e VIII são apresentados os valores das temperaturas de fusão de equilíbrio,  $T_{fe^o}$  e  $T_{fe}$  e de  $\Delta T_{fe}$  ( $T_{fe^o} - T_{fe}$ ) para as blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)], respectivamente.

Tabela VII: Valores de  $T_{fe^o}$ , de  $T_{fe}$  e ( $\Delta T_{fe}$ ) para as blendas de PEO/PEPI.

PEO (%m)	$T_{fe}$ (°C)	$\Delta T_{fe}$ (°C)
4 20	68	2
5 40	69	1
6 50	69	1
8 60	68	2
100	70	-

Tabela VIII: Valores de  $T_{fe^o}$ , de  $T_{fe}$  e  $\Delta T_{fe}$  para as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)].

PEO (%m)	$T_{fe}$ (°C)	$\Delta T_{fe}$ (°C)
20	63	7
40	64	6
50	65	5
60	66	4
80	68	2
100	70	-

Os valores das temperaturas de fusão de equilíbrio (Tabelas VII e VIII) obtidos para as blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)] são menores que para o PEO puro. A magnitude deste efeito aumenta com o aumento da concentração de PEPI e [P(EPI-co-EO)] (figura 18). Observa-se que no caso das blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] a diminuição da  $T_{fe}$  é mais efetiva, chegando a 7°C para a composição de 20%*m* de PEO. Isto não ocorre no caso das blendas de PEO/PEPI, onde a  $T_{fe}$  diminui no máximo em 2°C.



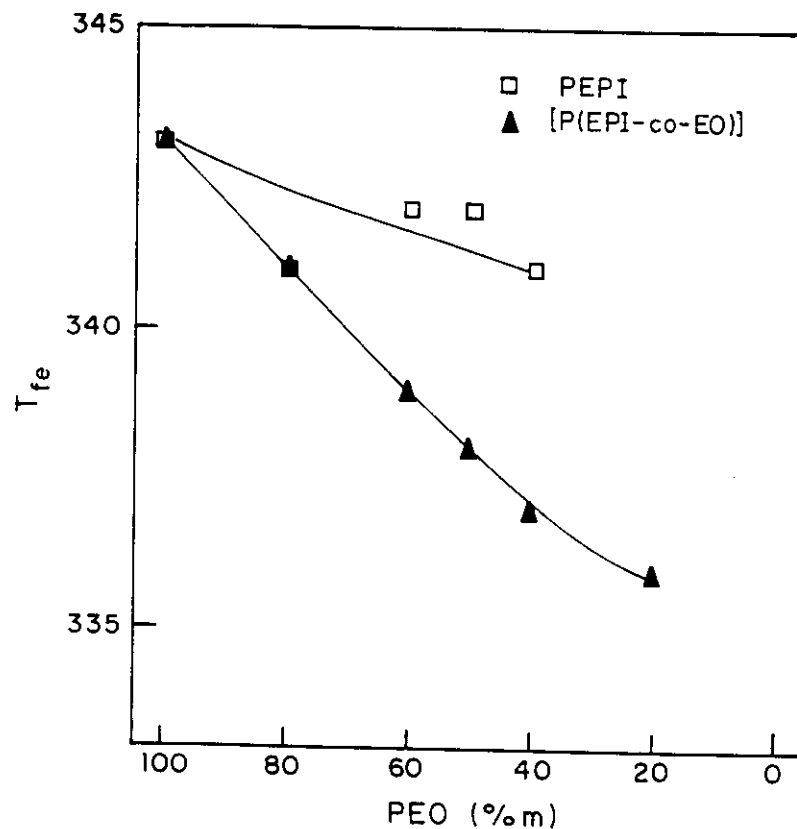


Figura 18 - Variação da  $T_{fe}$  em função da composição para blends de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)].

Nishi e Wang [83] partindo da equação de Flory, que é mais adequadamente aplicada para misturas de polímeros com solventes, derivaram uma relação para a dependência da  $T_f$  de um polímero semicristalino com a concentração de um diluente polimérico [25, 34, 43, 70, 71, 93].

$$\left(\frac{1}{T_{fe}} - \frac{1}{T_{fe}^0}\right) = -\left(\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}}\right) \left[\ln\phi_2/m_2 + (1/m_2 - 1/m_1)\phi_1 + \chi_{12}\phi_1^2\right] \quad (9)$$

Os subscritos 1 e 2 referem-se ao polímero não cristalizável e ao polímero cristalizável, respectivamente; o subscrito u indica que é por mol de unidades repetitivas; m é o grau de polimerização; V é o volume molar;  $\Delta H$  é a entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino; R é a constante universal dos gases;  $\phi$  é a fração volumétrica,  $T_{fe}$  e  $T_{fe}^0$  são as temperaturas de fusão de equilíbrio expressas em Kelvin,

para as blendas e para o polímero semicristalino puro, no caso, o PEO, respectivamente. O  $\chi_{12}$  é parâmetro de interação polímero-polímero. A fração volumétrica ( $\phi$ ) é dada por:

$$\phi_1 = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad (10)$$

Onde,  $n$  é o número de moles e  $V$  é o volume molar. Rearranjando-se a equação 9 obtém-se a seguinte equação:

$$-\left[\frac{\Delta H_{2u} V_{1u}}{R V_{2u}} \left(\frac{1}{T_{fe}} - \frac{1}{T_{fe^0}}\right)\right] + \ln \phi_2 / m_2 + (1/m_2 - 1/m_1) \phi_1 = -\beta = \chi_{12} \phi_1^2 \quad (11)$$

Graficando-se o termo  $-\beta$  vs  $\phi_1^2$ , obtidos a partir de diferentes composições traçou-se retas, da origem até cada ponto, conforme pode ser visto nas figuras 19 e 20. A inclinação de cada uma das retas corresponde ao parâmetro de interação polímero-polímero  $\chi_{12}$  para cada composição. Os valores de  $R$  e  $\Delta H_f$  utilizados foram de  $8,31 \text{ J.}(\text{mol})^{-1}$  e  $9,79 \times 10^4 \text{ J/mol}$  de unidade repetitiva, respectivamente [94].

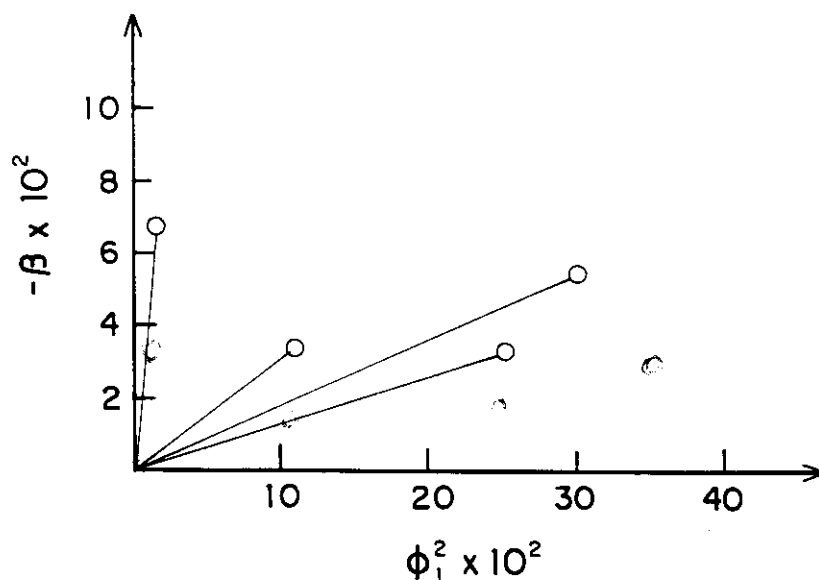


Figura 19 - Curvas de  $-\beta$  vs  $\phi_1^2$  para as blendas de PEO/PEPI.

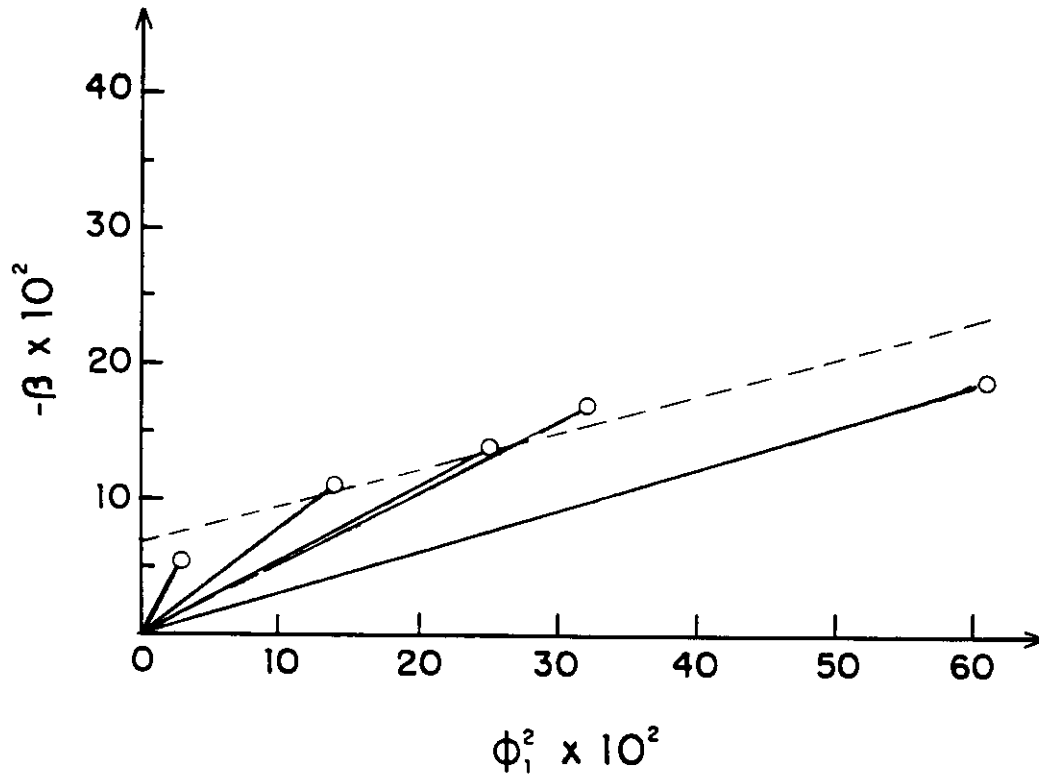


Figura 20 - Curvas de  $-\beta$  vs  $\phi_1^2$  para as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)].

Nas tabelas IX e X foram listados os valores dos parâmetros usados no cálculo do parâmetro polímero-polímero ( $\chi_{12}$ ).

Tabela IX: Parâmetros da equação 10, utilizados na determinação de  $\chi_{12}$  para blendas de PEO/PEPI.

PEO (%m)	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_1^2 \times 10^2$	$\beta \times 10^2$	$\chi_{12}$
40	0,55	0,45	0,30	-3,4	-0,12
50	0,50	0,50	0,25	-1,7	-0,07
60	0,35	0,65	0,12	-1,7	-0,14
80	0,18	0,82	0,03	-3,4	-1,15

Tabela X: Parâmetros da equação 10, utilizados para determinação de  $\chi_{12}$  para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)].

PEO (%m)	$\phi_1$	$\phi_2$	$\phi_1^2 \times 10^2$	$\beta \times 10^2$	$\chi_{12}$
20	0,78	0,22	61	-19	-0,32
40	0,57	0,43	32	-17	-0,52
50	0,50	0,50	25	-14	-0,55
60	0,37	0,63	14	-11	-0,79
80	0,18	0,82	03	-5,5	-1,8

Os valores dos parâmetros de interação polímero-polímero ( $\chi_{12}$ ) para cada composição (tabelas IX e X), indicam interações exotérmicas favoráveis entre PEPI e [P(EPI-co-EO)] com PEO, uma vez que a miscibilidade termodinâmica no estado fundido é caracterizada por valores negativos de  $\chi_{12}$ . Através da comparação destes valores pode-se observar que para as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] eles são mais negativos indicando maior miscibilidade comparativamente às blendas de PEO/PEPI.

Quando a reta constituída pelos pontos provenientes das diferentes composições passa pela origem, significa que o  $\chi_{12}$  é independente da composição. Pode-se observar (figura 19) que os pontos  $\beta$  vs  $\phi_1^2$  para as blendas de PEO/PEPI são dispersos, indicando que a miscibilidade é dependente da composição.

Já para as blendas PEO/[P(EPI-co-EO)] é possível calcular  $\chi_{12}$ , assumindo que este seja independente da composição. O cálculo de  $\chi_{12}$  foi feito tomando-se a inclinação da reta constituída pelos pontos correspondentes às diferentes composições (linha pontilhada na figura 20) obtendo-se o valor de -0,22. O coeficiente linear da reta encontrado foi de  $-7,310^{-2}$ , que apesar de próximo da origem, indica um desvio de comportamento com relação ao previsto pela equação de Nishi e Wang.

Embora tenham sido utilizados poucos pontos para o cálculo de  $\chi_{12}$ , pelo menos qualitativamente pode-se avaliar a miscibilidade das blendas estudadas.

Os valores de  $\chi_{12}$  obtidos para as blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] são comparáveis aos encontrados na literatura para outras blendas como é mostrado na tabela XI.

Tabela XI: Valores de  $\chi_{12}$  de várias blendas encontradas na literatura

Blendas	$\chi_{12}$	Referência
PEO( $M_w=4,0 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ )/PMMA( $M_w=4,0 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ )	-0,131	04
PEO( $M_w=3,65 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ )/PMMA( $M_w=9,36 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ )	-0,139	04
PEO( $M_w=2,0 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ )/aPMMA( $M_w=1,31 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ )	-0,29	25
PEO( $M_n=3,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ )/PVAc( $M_n=1,6 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ )	-0,30	31
PEO( $M_n=2,0 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ )/PHB( $M_n=2,79 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ )	*	34
PEO( $M_w=2,0 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ )/PEMA( $M_w=1,5 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ )	-1,08	43
PEPI( $M_w=7,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ )/PHB( $M_w=1,5 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ )	**	57
PEPI( $M_w=7,0 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$ )/PEO( $M_w=5,0 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ )	-0,172	95

\* dependente da composição (varia de -0,21 até -2,0).

\*\* dependente da composição (varia de -0,054 até -0,058).

Normalmente encontra-se na literatura [31, 34, 42, 57] explicações para o desvio da equação de Nishi e Wang (quando a reta não passa pela origem), atribuindo-o à fatores morfológicos e cinéticos como recristalização, segregação, etc. No entanto Painter e cols. [96] consideraram que este desvio pode ser devido às fortes interações como pontes de hidrogênio entre o polímero cristalizável e o amorfo, e sugeriram modificações na equação de Nishi e Wang levando este fator em consideração. Em sistemas com este tipo de interação há uma forte dependência de  $\chi_{12}$  com a composição. A modificação foi feita incluindo a contribuição da mudança de energia livre correspondente à formação de interações específicas. A equação modificada por Painter e cols. [96] previu com precisão o comportamento de fusão em blendas de PEO com poliuretano amorfo, poli(vinil)fenol e um copolímero de etileno-ácido metacrílico. No caso das blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)] há a possibilidade de interações entre dipolos, as quais podem ser responsáveis pela dependência de  $\chi_{12}$  com a composição das misturas.

Na figura 21 é mostrada a dependência do  $\chi_{12}$  em função da composição das blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)].

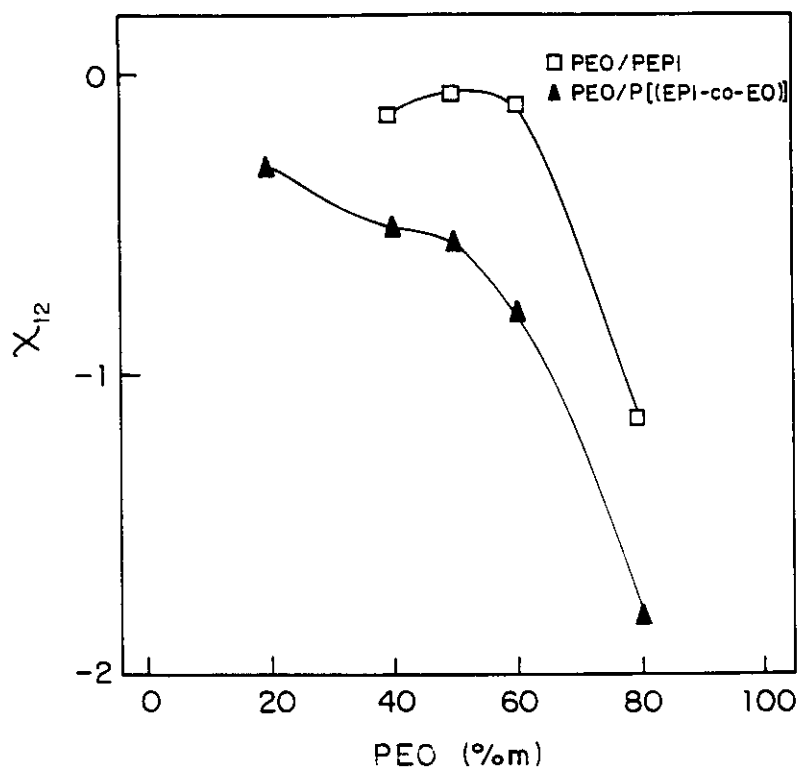


Figura 21 - Dependência de  $\chi_{12}$  com a composição das blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)].

O valor de  $\chi_{12}$  aumenta com o aumento da concentração da PEPI e [P(EPI-co-EO)]. Isto significa que composições mais ricas no elastômero são menos miscíveis. Comparando-se as blendas com mesma concentração de PEO, variando-se o elastômero, nota-se que as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] são mais miscíveis, ou seja, apresentam valores menores de  $\chi_{12}$  comparativamente às blendas de PEO/PEPI. Este aumento na miscibilidade pode ser atribuído à presença do comonômero de óxido de etileno.

É interessante observar que a maior miscibilidade para o sistema PEO/[P(EPI-co-EO)] causa uma maior dificuldade na cristalização do PEO, ou seja uma temperatura de cristalização mais baixa, como já sugerido no item 3.2.3. No entanto, mesmo estas blendas sendo mais miscíveis, apresentam um grau de cristalinidade maior que as correspondentes blendas de PEO/PEPI. Estes resultados aparentemente

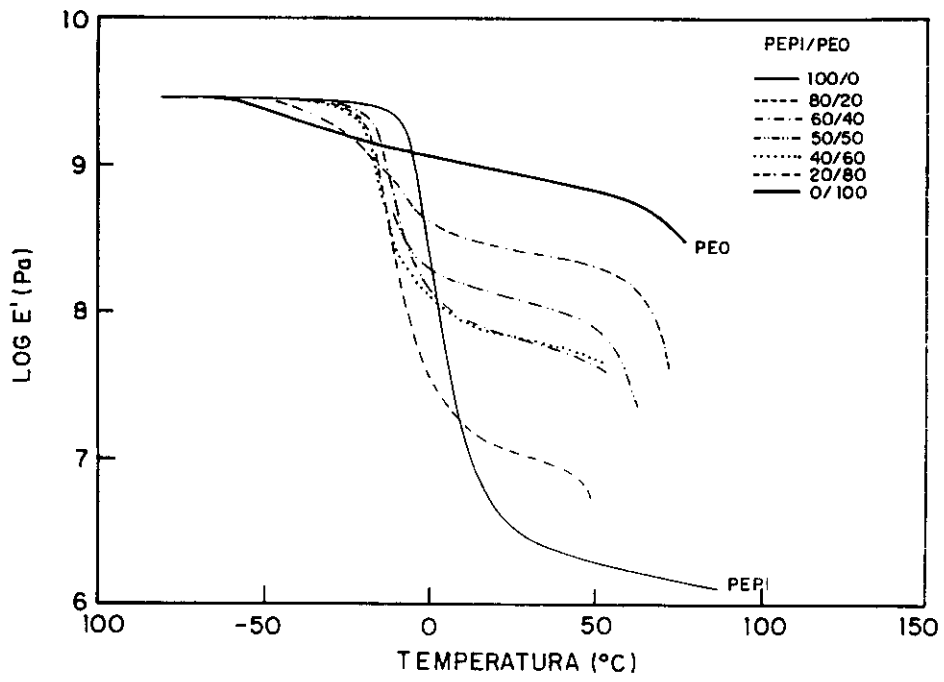
contraditórios podem ser entendidos se considerados os fatores que influenciam a cristalização.

As temperaturas de cristalização e fusão são determinadas pelas propriedades termodinâmicas das misturas. Para misturas poliméricas, estas são influenciadas pelas condições experimentais. No caso dos experimentos de resfriamento realizados, a temperatura de cristalização irá depender também da taxa de resfriamento, que determinará a variação de viscosidade do meio com o tempo. Assim, sendo as misturas de PEO/[P(EPI-co-EO)] mais miscíveis, a segregação do PEO na mistura será mais difícil, ocorrendo a temperaturas menores que as correspondentes blendas de PEO/PEPI. No entanto o grau de cristalinidade será determinado pela velocidade de cristalização que dependerá da viscosidade do meio. Se o grau de cristalinidade para as blendas constituídas por [P(EPI-co-EO)] é maior, isto sugere que a viscosidade do meio é menor. Isto é esperado, pois os segmentos de óxido de etileno no copolímero conferem às suas cadeias maior flexibilidade e portanto menor viscosidade.

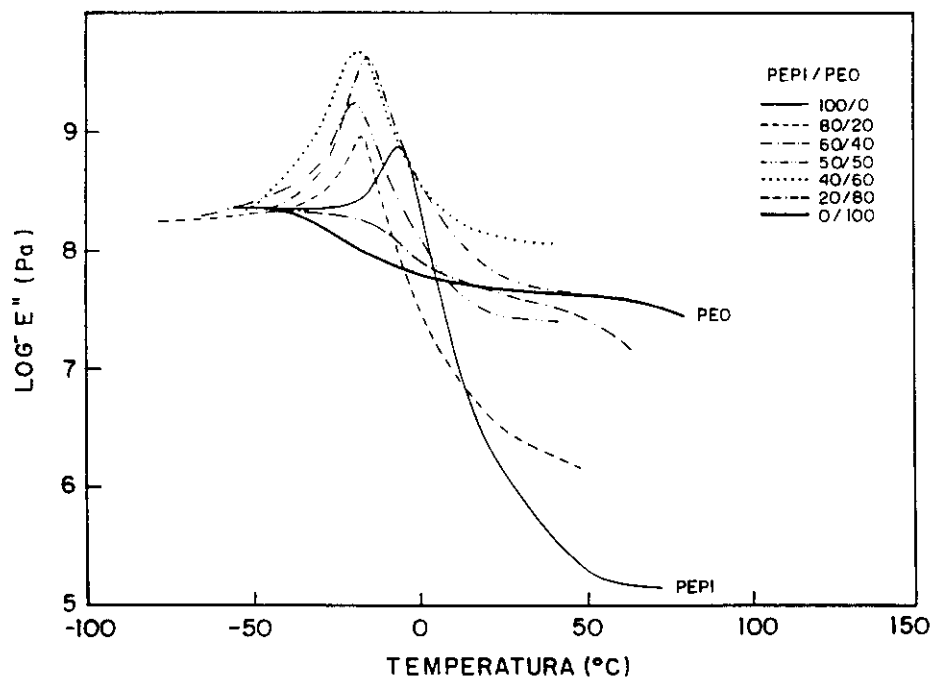
### **3.2.5 - Análise Dinâmico-Mecânica das blendas de PEPI e [P(EPI-co-EO)] com PEO.**

---

Através do DSC foi constatada uma única transição vítrea para as misturas PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)]. No entanto, como discutido no item 3.2.1, esta transição ocorre a temperaturas muito próximas à  $T_g$  do componente elastomérico, sugerindo que ou a fase amorfa é rica no elastômero, ou a transição vítrea da fase PEO amorfa não pode ser detectada através da técnica de DSC. Para resolver esta questão foram realizados ensaios de análise dinâmico-mecânica (DMA), uma vez que esta técnica é mais sensível que a técnica de DSC para se determinar diferentes relaxações, e portanto, para se decidir sobre a miscibilidade de um dado sistema. As curvas de módulo de armazenamento  $E'$ , módulo de perda  $E''$  e  $\tan\delta$  em função da temperatura para blendas de PEO/PEPI com diferentes composições são apresentadas nas figuras 22a, b e c, respectivamente. Observa-se para todas as composições estudadas um único máximo nas curvas de  $E'' \times T$  e  $\tan\delta \times T$ , associado à transição vítrea da amostra, indicando que as blendas PEO/PEPI são miscíveis. Resultados similares foram obtidos para as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)], conforme pode ser observado na figura 23.

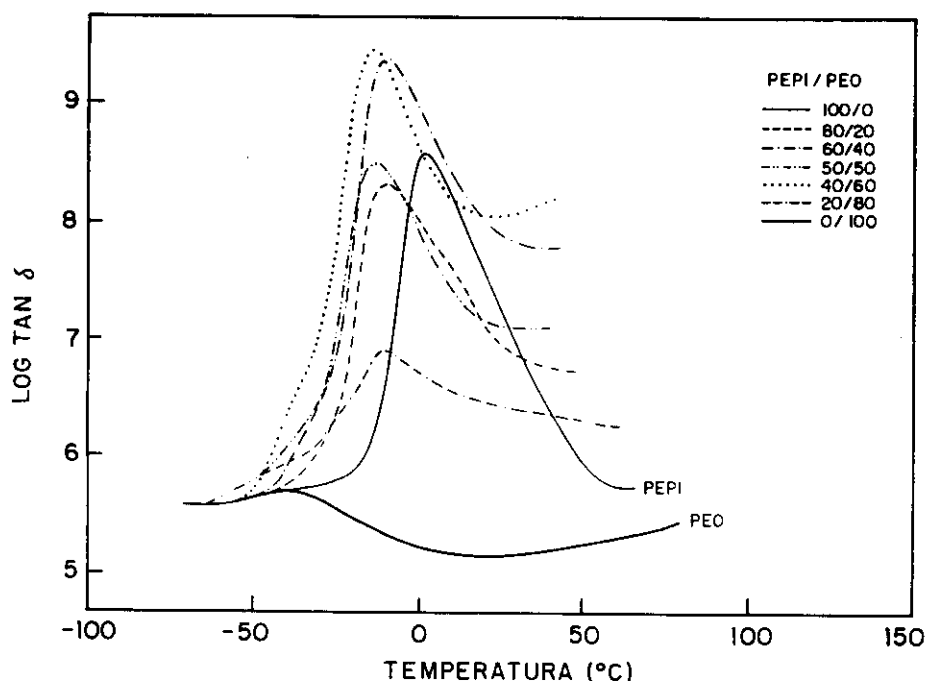


a)



b)

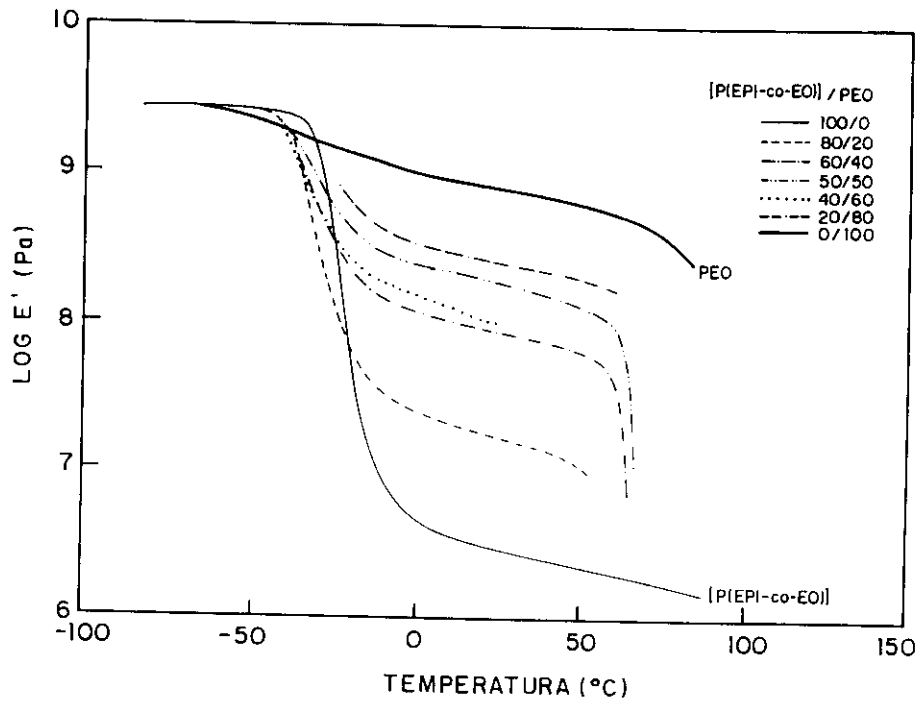




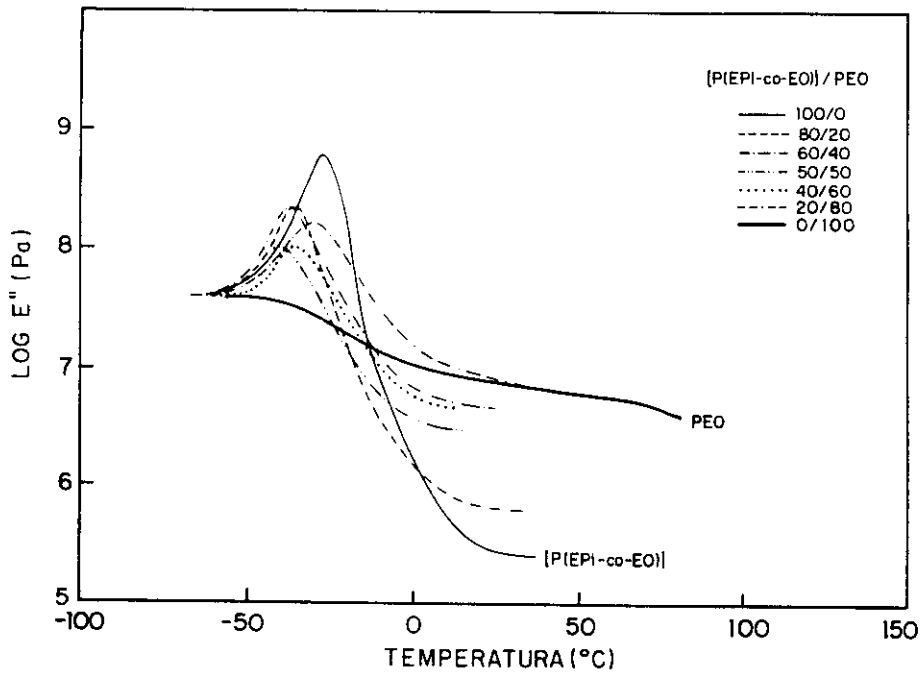
c)

Figura 22- a)  $\log E' \times T$ , b)  $\log E'' \times T$  e c)  $\tan \delta \times T$  para blendas de PEO/PEPI com diferentes composições (frequência 1Hz).

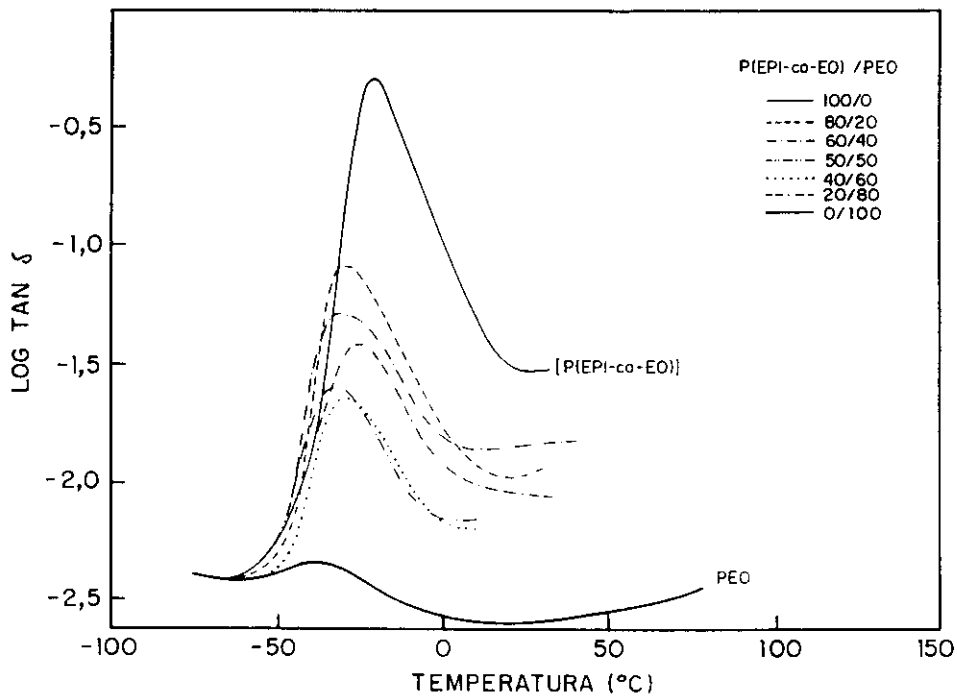
A curva de  $\log E' \times T$  para o PEO apresenta uma queda em torno de  $-50^\circ\text{C}$ , a qual se deve à transição vítrea, e outra a temperaturas maiores que  $60^\circ\text{C}$ , correspondente à fusão. No equipamento de DMA usado não é possível medir amostras com baixa viscosidade, por isso, as medidas "perdem resolução" a temperaturas maiores que a temperatura de fusão do PEO. A curva de  $\log E' \times T$  para a PEPI apresenta uma queda principal em torno de  $0^\circ\text{C}$ , devida à transição vítrea, e uma menos intensa a temperaturas maiores que  $80^\circ\text{C}$ , correspondente à transição elastômero-líquido viscoso. A [P(EPI-co-EO)] apresenta o mesmo comportamento, porém as relaxações ocorrem a temperaturas diferentes (tabelas XII e XIII).



a)



b)



c)

Figura 23- a)  $\log E' \times T$ , b)  $\log E'' \times T$  e c)  $\log \tan \delta \times T$  para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] com diferentes composições (frequência 1Hz).

Analisando-se as curvas de módulo de armazenamento  $E'$  em função da temperatura observa-se que o aumento da concentração do componente semicristalino nas blendas, o PEO, causa o aumento do módulo na região de comportamento elástico compreendida entre  $20^{\circ}\text{C}$  e  $60^{\circ}\text{C}$ . Isto significa que a fração cristalina atua como reforço para a blenda e que quanto maior o grau de cristalinidade, maior o módulo elástico. Este resultados podem ser facilmente visualizados nas figuras 22a e 23a.

Nas curvas de módulo de perda  $E''$  em função da temperatura (figuras 22b e 23b) nota-se o alargamento do pico correspondente à transição vítrea com o aumento da concentração do PEO. A própria transição vítrea do PEO é larga, devido à sua alta cristalinidade. Portanto, o alargamento da transição para estas blendas com o aumento do teor de PEO é atribuído à cristalinidade.

Nas tabelas XII e XIII são apresentadas as temperaturas de transição vítrea em função da composição, determinadas tomando-se a temperatura correspondente ao

máximo das curvas  $\log E'' \times T$  para as blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)], respectivamente.

Os valores para as  $T_{gs}$  obtidos por DMA são maiores que os obtidos por DSC refletindo as condições experimentais de cada técnica. Além disso, observa-se uma maior dependência das  $T_{gs}$  obtidas por DMA com a composição. Isto deve-se ao fato de que a técnica de DMA é mais sensível que o DSC para determinação de transições. A transição vítrea é visualizada pela técnica de DSC através de uma variação da capacidade calorífica, e sendo um processo que ocorre numa faixa de temperatura, sua determinação está sujeita a erros. No caso do DMA, a transição vítrea é detectada pela conversão máxima de energia mecânica em energia térmica, portanto a  $T_g$  é tomada como o máximo da curva de  $\log E'' \times T$ .

Na figura 24 é mostrada a dependência da  $T_g$  com a composição das blendas.

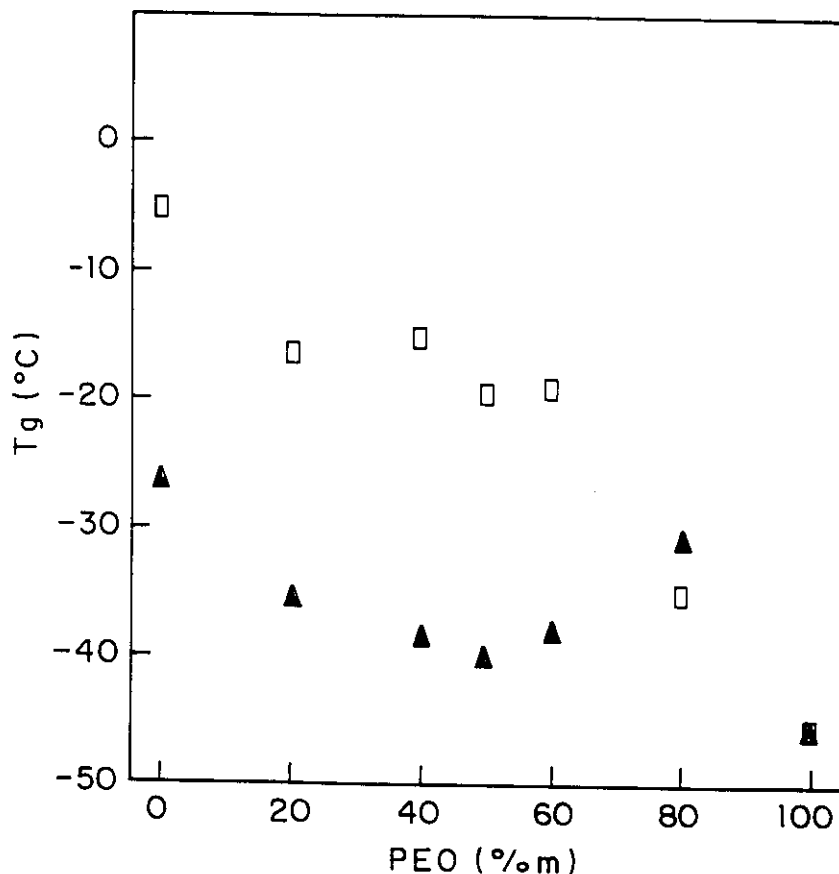


Figura 24 - Dependência da  $T_g$  com a composição para blendas de (□) PEO/PEPI e (▲) PEO/[P(EPI-co-EO)].

A aparente não coerência da variação da  $T_g$  com a composição, deve-se ao fato de que a composição da fração amorfa varia. Assumindo-se que a dependência da  $T_g$  com a composição das blendas seja linear, podemos estimar a composição da fase amorfa. A composição da fase amorfa expressa pela fração em massa de PEO é apresentada nas tabelas XII e XIII. É apresentada também a composição da fase amorfa das misturas obtidas a partir do grau de cristalinidade das amostras, determinados por DSC.

Tabela XII:  $T_{gs}$  obtidas por DMA em função da composição global e da composição da fase amorfa de blendas de PEO/PEPI, determinada a partir de dados de DMA e DSC.

PEO <sub>global</sub> (%m)	$T_g$ (°C)	PEO <sub>(A)</sub> (%m)	PEO <sub>(B)</sub> (%m)
0	-5	0	0
20	-15	20	23
40	-18	27	29
50	-19	34	31
60	-15	40	23
80	-34	59	64
100	-52	100	100

Tabela XIII:  $T_{gs}$  obtidas por DMA em função da composição global e da composição da fase amorfa de blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)], determinada a partir de dados de DMA e DSC.

PEO <sub>global</sub> (%m)	$T_g$ (°C)	PEO <sub>(A)</sub> (%m)	PEO <sub>(B)</sub> (%m)
0	-28	0	0
20	-31	6	9
40	-36	21	31
50	-40	22	50
60	-38	25	41
80	-36	50	31
100	-52	100	100

(A) Determinada a partir do grau de cristalinidade (DSC).

(B) Determinada a partir da  $T_g$  (DMA).

Nas figuras 25 e 26 são mostradas a variação da composição da fase amorfa em função da composição global das misturas, determinadas assumindo-se a dependência linear da  $T_g$  com a composição e a partir de dados calorimétricos (DSC).

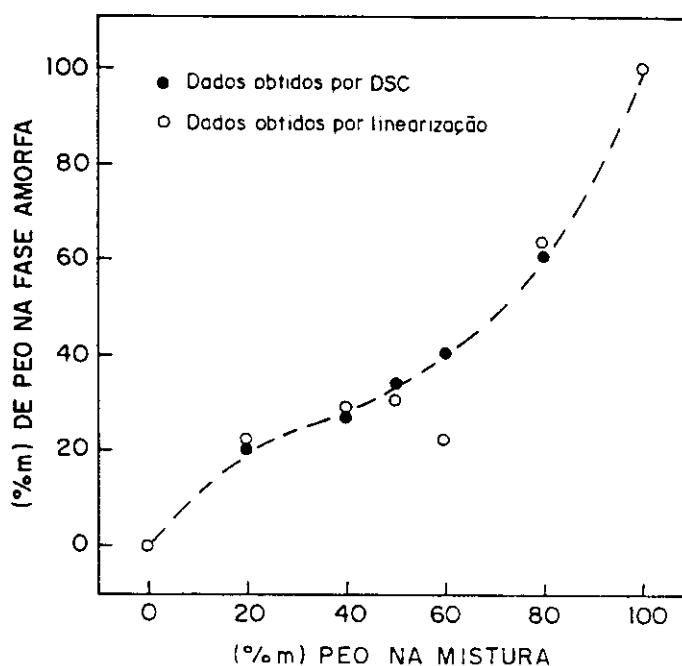


Figura 25 - Variação da composição da fase amorfa em função da composição global para blendas de PEO/PEPI.

Para as blendas de PEO/PEPI há uma boa concordância entre as composições calculadas pelos diferentes métodos. Entretanto, para as blendas de PEO/[(EPI-co-EO)] os resultados obtidos a partir da linearização da  $T_g$  são bastante dispersos, e os obtidos por dados calorimétricos mostram uma tendência bem definida: apresentam um desvio negativo em relação à linearidade. Estes resultados são importantes porque mostram,

em primeiro lugar, que a composição da fase amorfa varia em função da composição global da mistura, apesar da pequena variação na  $T_g$ . Em segundo lugar, a boa concordância entre os valores obtidos para a composição da fase amorfa através de dados do DMA e de DSC, demonstra que a  $T_g$  para estas misturas (PEO/PEPI) deve variar linearmente com a composição.

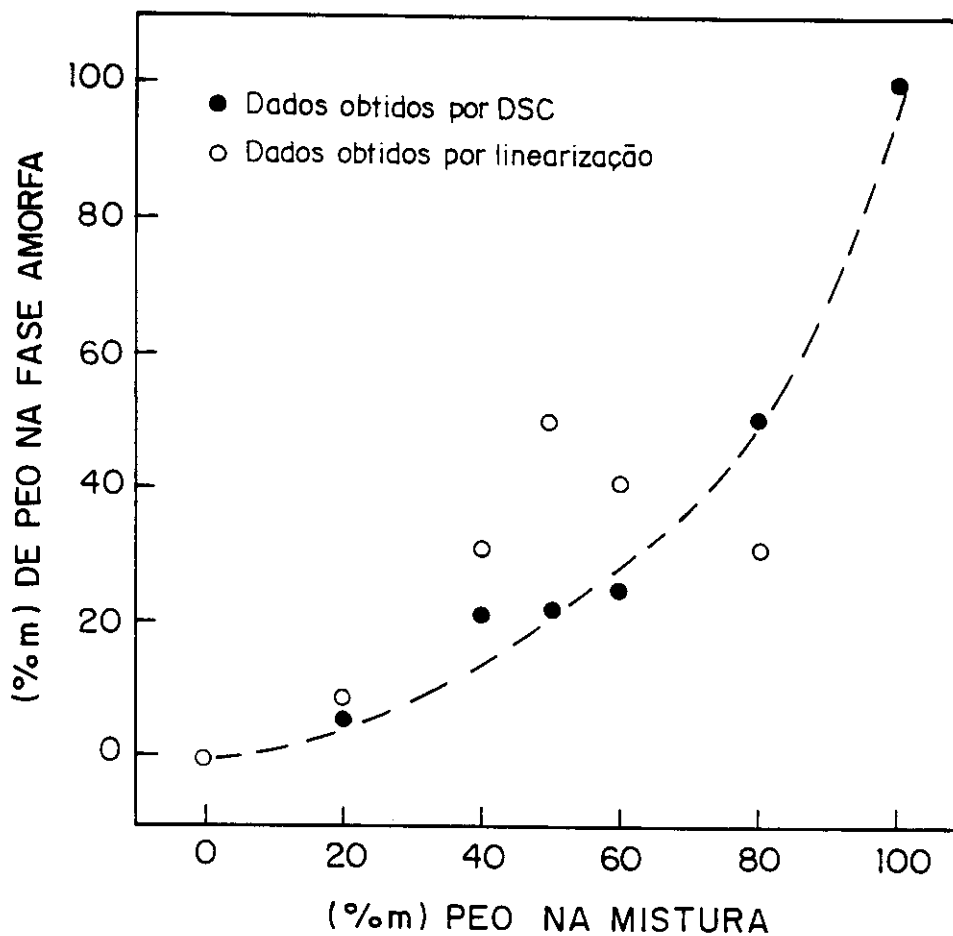


Figura 26 - Variação da composição da fase amorfa em função da composição global para blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)].

O mesmo não ocorre para as misturas de PEO/[P(EPI-co-EO)] onde espera-se que a dependência da  $T_g$  com a composição apresente um desvio negativo da linearidade.

### 3.2.6 - Morfologia das blendas de PEPI e [P(EPI-co-EO)] com PEO

O tamanho e a distribuição do tamanho dos cristais, assim como a sua forma e orientação, determinam a fusão do material e dependem exclusivamente das condições de nucleação e crescimento dos mesmos.

Na cristalização, quando ocorre nucleação térmica, esta é originada de flutuações produzidas por movimentos moleculares ao acaso com a predominância de regiões cristalinas, chamadas de embriões. Estas regiões são instáveis acima da temperatura de fusão do material e abaixo desta temperatura há uma dependência do tamanho crítico dos cristais com a temperatura. Os embriões maiores que seu tamanho crítico, são capazes de crescimento, e podem formar um núcleo cristalino. Muitos embriões formados são destruídos por não apresentarem tamanho suficiente para vencer a barreira de energia imposta pela criação de uma superfície entre estes e a fase amorfa, alcançando assim, um estado mais estável, de menor energia livre. O crescimento que é outro fator que influi no tamanho dos cristais, ocorre devido às nucleações secundária e terciária. A razão máxima da nucleação secundária ocorre à temperaturas mais altas que a nucleação primária. O número e o tamanho dos cristalitos dependem da temperatura de cristalização [87]. Não foi possível observar nucleação secundária nas micrografias, sendo que este tipo de nucleação é pouco significativo.

O PEO quando cristaliza a partir do fundido forma esferulitos com a característica cruz de malta, como pode ser visto na figura 27.

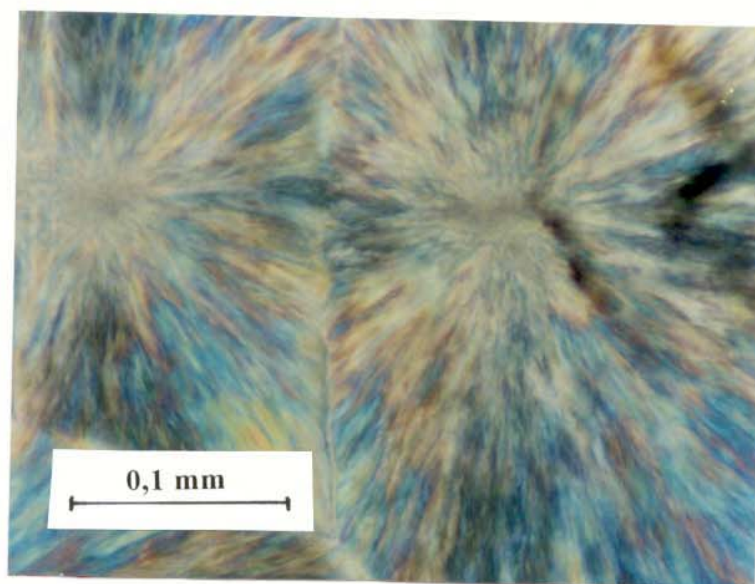
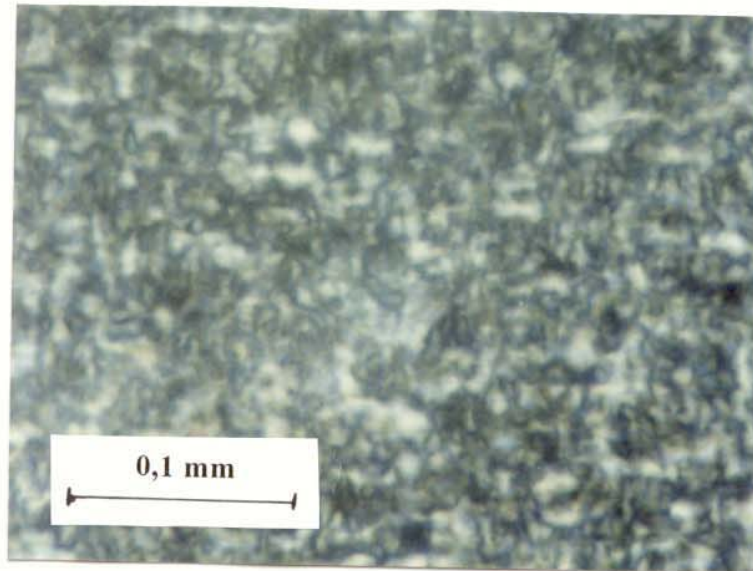


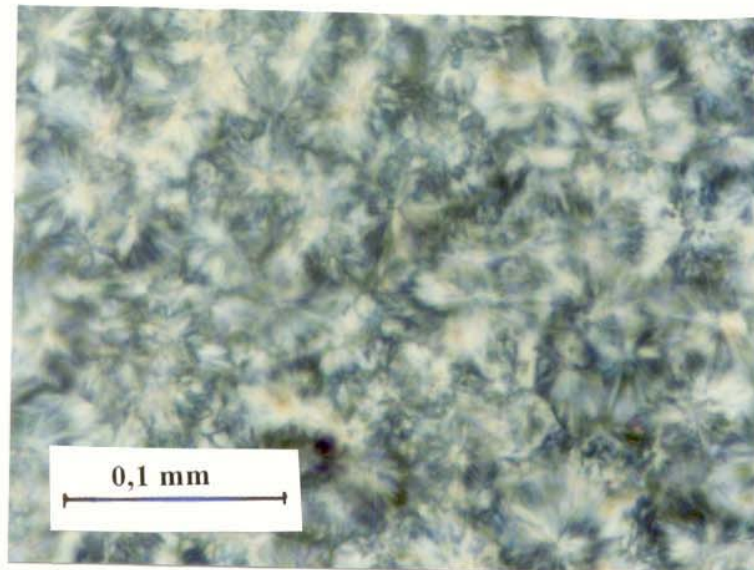
Figura 27 - Micrografia óptica (ampliação 200 vezes com luz polarizada e filtro azul) do PEO puro.



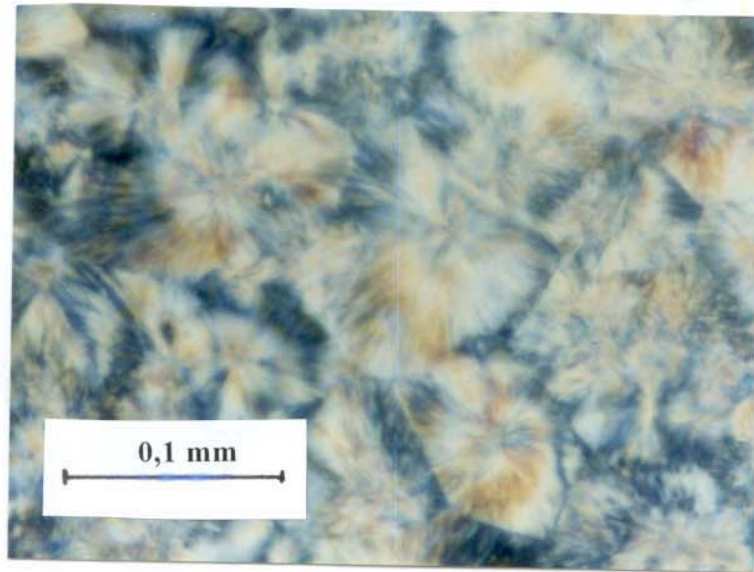
Na figura 28 são mostradas as micrografias das blendas de PEO/PEPI, com diferentes composições.



a)



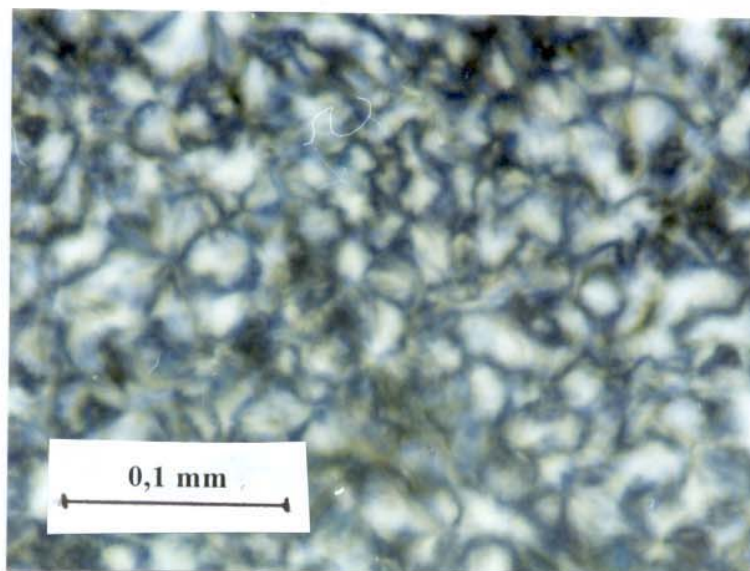
b)



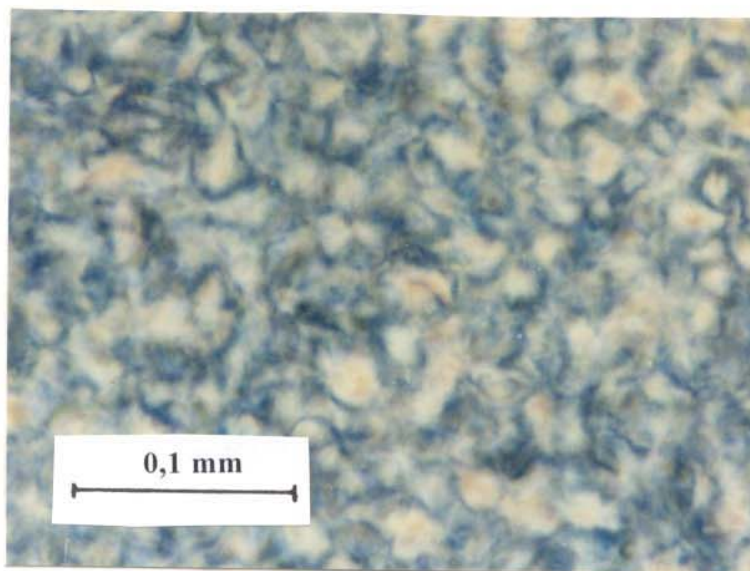
c)

Figura 28 - Micrografias ópticas (ampliação de 200 vezes com luz polarizada e filtro azul) de blendas de PEO/PEPI com a) 40%<sub>m</sub>, b) 60%<sub>m</sub> e c) 80%<sub>m</sub> de PEO.

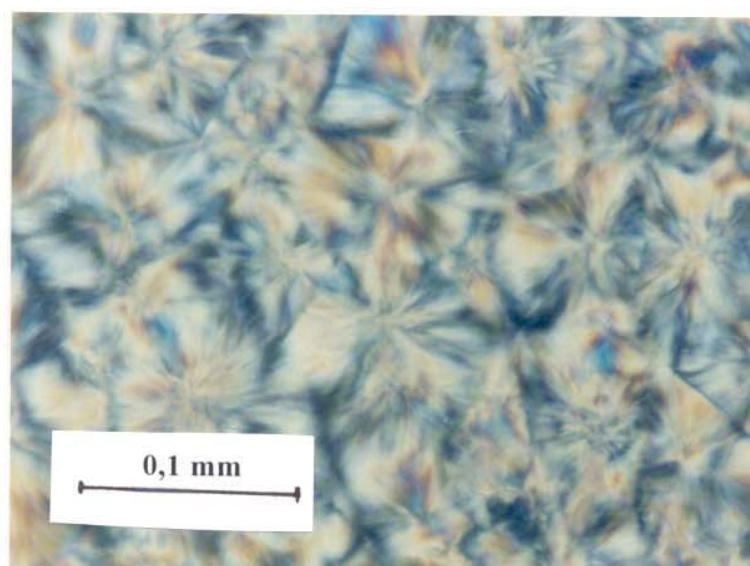
Na figura 29 são mostradas as micrografias ópticas das blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)], com diferentes composições.



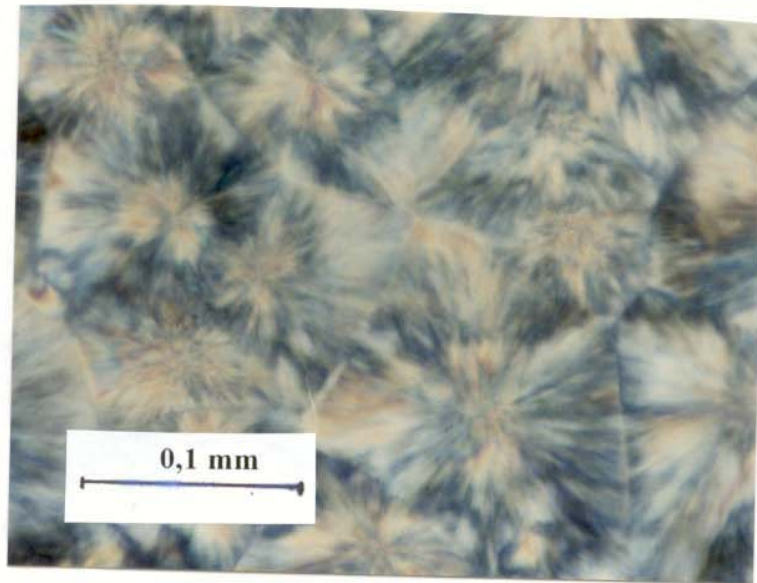
a)



b)



c)



d)

Figura 29 - Micrografias ópticas (ampliação 200 vezes com luz polarizada e filtro azul) de blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] com a) 20%<sub>m</sub>, b) 40%<sub>m</sub>, d) 60%<sub>m</sub> e e) 80%<sub>m</sub> de PEO

A influência da composição das blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] sobre a cristalização do PEO pode ser visualizada comparando-se as micrografias apresentadas nas figuras 27, 28 e 29. A microscopia óptica com luz polarizada revelou uma grande dependência do tamanho dos cristais com a concentração do elastômero nas blendas. O aumento da concentração do elastômero causa diminuição do tamanho dos cristais e desaparecimento da característica cruz de malta (para todas as composições estudadas) em relação ao PEO puro e tanto para blendas de PEO/PEPI, como para PEO/[P(EPI-co-EO)]. Isto implica que um número maior de núcleos cresce simultaneamente, formando-se um número maior de cristais, sugerindo que a etapa de nucleação é dependente da composição.

### 3.4 - Conclusões

---

A avaliação da influência do método de preparo das blendas de PEO com PEPI, mostrou que a liofilização é mais eficiente comparado ao método de mistura mecânica. Através do DSC pode-se verificar que o método de preparo não afeta o comportamento de fases das blendas, mas afeta a distribuição de tamanho de cristais, onde as blendas com tamanho de cristais mais homogêneas são obtidos por liofilização.

Tanto a reticulação como a copolimerização da poli(epicloridrina) não influenciam o comportamento de fases, e sim o grau de cristalinidade, sendo que a copolimerização também influencia a temperatura de cristalização das blendas

Nas blendas de PEO com PEPI e [P(EPI-co-EO)] preparadas por liofilização foi utilizado como critério para avaliação da miscibilidade, a depressão do ponto de fusão. Utilizando a equação de Nishi e Wang, encontrou-se valores negativos do parâmetro de interação polímero-polímero  $\chi_{12}$  para todas as composições, indicando a miscibilidade das mesmas. A copolimerização favorece a miscibilidade, pois as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)] apresentaram valores mais negativos para todas as composições comparadas às blendas de PEO/PEPI. O parâmetro  $\chi$  é dependente da composição para as blendas estudadas: blendas ricas no elastômeros são menos miscíveis.

A miscibilidade das blendas foi confirmada através de DMA, sendo que a dependência da temperatura de transição vítrea com a composição apresenta um comportamento linear para as blendas PEO/PEPI e um desvio negativo em relação à linearidade para as blendas de PEO/[P(EPI-co-EO)].

Os estudos da morfologia das blendas de PEO/PEPI e PEO/[P(EPI-co-EO)] preparadas por liofilização mostrou que o aumento da concentração da PEPI e da [P(EPI-co-EO)] causa uma diminuição do tamanho dos cristais, sugerindo que a etapa de nucleação é dependente da composição.



4

bibliografia

#### 4. - Bibliografia

---

- [1] Thomas, D.A. e Sperling, L.H.; *Interpenetrating Polymer Networks* em: *Polymer Blends*, Paul, D.R e Newman, S. (eds.), 1978, vol. 2, cap. 11, p. 3.
- [2] Marcos, J.I.; Orlandi, E.; Zerbi, G.; *Polymer*, **31** (1990) 1899.
- [3] Walsh, D.J.; Rostami, S.; *Advances in Polymer*, **70** (1985) 119.
- [4] Cortazar, M.M.; Calahorra, M.E.; Guzman, G.M.; *J. Eur. Polym.*, **18** (1982) 165.
- [5] Simielli, E.R., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, jan/mar (1993) 45.
- [6] Manrich, S., Tese de Doutorado, *Cristalização e fusão de blendas constituídas por poliuretano acrilato (PUA) e resina epoxi (RE)*, UFSCar (1993).
- [7] Cowie, J.M.G., *Specific intermolecular interactions in polymer blends* em: *Integration of Fundamental Polymer Science and Technology*, Kleintjens, L.A. e Lemstra, P.J. (eds.), Elsevier, London, 1986, p. 138.
- [8] Daniliuc, L.; De Kessel, C.; David, C.; *J. Eur. Polym.*, **28** (1992) 1365.
- [9] Pomposo, J.A.; Eguiazabal, I.; Calahorra, E.; Cortazar, M.; *Polymer*, **34** (1993) 95.
- [10] Butzbach, G.D.; Wendorff, J.H.; *Polymer*, **32** (1991) 1155.
- [11] Body, R.W. e Kyllingstad, V.L., *Polyether Elastomers*, em: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. (eds.), 2<sup>a</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 6, p.308.
- [12] Chujo, Y. e Saegusa T., *Ring-Opening Polymerization* em: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. (eds.), 2<sup>a</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 14, p.635.
- [13] Odian, G; *Principes of Polymerization*, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1981, cap. 7, p. 512.
- [14] McCormick, C.L.; Bock, J.; Schulz, D.N.; *Water-Soluble Polymers* em: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. (eds.), 2<sup>a</sup> ed, John Wiley & Sons, New York, 1988, vol. 17, p.755.

- [15] Albinsson I.; Mellander, B.-E.; Stevens, J.R.; *Polymer*, **31** (1991) 2712.
- [16] Huang, W.; Frech, R.; *Polymer*, **35** (1994) 235.
- [17] Cowie, J.M.G. e Cree, S.H.; *Ann.. Rev. Phys. Chem.*, **40** (1989) 85.
- [18] Armand, M.; *Adv. Mater.*, **2** (1990) 278.
- [19] Scrosati, B. e Crose, F.; *Polym. for Adv. Tech.*, **4** (1993) 198.
- [20] Matsuda, V.; Morita, M.; Tsutsumi, H.; *Polym. for Adv. Tech.*, **4** (1993) 209.
- [21] Vachon, C.; Vasco, M.; Perrier, M.; Prud'homme, J.; *Macromolecules*, **26** (1993) 4023.
- [22] Ballard, D.G.H.; Cheshire, P.; Manro, T.S.; Przeworski, J.E.; *Macromolecules*, **23** (1990) 1256.
- [23] Kohjiya, S.; Hojuchi, T.; Yamashita, S.; *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 1721.
- [24] Venugopal, G.; Krause, S.; Wnek, G.E.; *Polymer*, **34** (1993) 3241.
- [25] Cimmino, S.; Di Pace, E.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; *Makromol. Chem.*, **191** (1990) 2447.
- [26] Nakafuku, C.; *Polymer*, **34**, (1993) 4166.
- [27] Martuscelli, E.; Pracella, M.; Yue, W.P.; *Polymer*, **25** (1984) 1097.
- [28] Alfonso, G.C.; Russel T.P.; *Macromolecules*, **19** (1986) 1143.
- [29] Jinghua, Y.; Alfonso, G.C.; Turturro, A.; Pedemonte, E.; *Polymer*, **34** (1993) 1465.
- [30] Silvestre, C.; Karasz, F.E.; Maxknight, W.I.; Martuscelli, E.; *J. Eur. Polym.*, **23**, (1987) 745.
- [31] Kalfoglou, N.K.; Sotiropoulou, D.D.; Margaritis, A.G.; *J. Eur. Polym.*, **24** (1988) 389.
- [32] Avella, M.; Martuscelli, E.; Greco, P.; *Polymer*, **32** (1991) 1647.
- [33] Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M.; *Polymer*, **34** (1993) 3234.



- [34] Avella, M.; Martuscelli, E.; *Polymer*, **29** (1988) 1731.
- [35] Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Saviano, M.; Silvestre, C.; *Polymer*, **32**, (1991) 1461.
- [36] Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Cecere, A.; Fontelos, M.; *Polymer*, **34**, (1993) 1207.
- [37] Unger, R.; Beyer, D.; Donth, E.; *Polymer*, **32**, (1991) 3305.
- [38] Lim, J.C.; Park, J.K.; Song, H.Y.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **32** (1994) 29.
- [39] Kwon, I.H.; Jo, W.H.; *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **2** (1993) 37.
- [40] Lee, S.G.; Lee, M.S.; Jo, W.H.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **29** (1991) 759.
- [41] Chu, E.Y.; Pearce, E.M.; Kwei, T.K.; Yeh, T.F.; Okamoto, Y.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12** (1991) 1.
- [42] Yoo, H.Y.; Umemoto, S.; Kikutani, T.; Okui, N.; *Polymer*, **1** (1994) 117.
- [43] Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Canetti, M.; De Lalla, C.; Seves, A.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **27** (1989) 1781.
- [44] Mchugh, E.A.; Schineider, N.S.; Wilusz, E.; Brennick, J.R.; *Rubb. Plast. News*, **17** (1987) 18.
- [45] Vanderberg, E.J.; *J. Polymer Science*, **7** (1969) 525.
- [46] Lindfors, K.R.; Pan, S.; Dreyfuss, P.; *Macromolecules*, **26** (1993) 2919.
- [47] Vanderberg, E.J.; *Pure Appl. Chem.*, **48** (1976) 295.
- [48] Vanderberg, E.J. e Bailey, W.J., *Macromolecular Synthesis*, John Wiley & Sons, New York, 1972, vol.4, p.49.
- [49] Adank, V.G. e Goshorn, T.R.; *Angew. Makromol. Chem.*, **16/17** (1971) 103.
- [50] Cheng, H.N. e Smith, D.A.; *Makromol. Chem.*, **192** (1991) 267.

- [51] Biedron, T.; Kubisa, P.; Penczek, S.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **29** (1991) 619.
- [52] Ceausescu, E.; Corciovei, M.; Ivan, G.; Danila, E.; Giurginca, M.; Taran, F.; Sarbie, T.; *Mat. Plast.*, **26** (1989) 5.
- [53] Corciovei, M.; Giupitoiu, A.; Taran, F.; *Mat. Plast.*, **27** (1990) 98.
- [54] Reina, J.A.; Cadiz, V.; Mantecon, A.; Serra, A.; *Angew. Makromol. Chem.*, **209** (1993) 95.
- [55] Zhang, X.; Shimoda, M.; Toyoda, A.; *J. Polym. Sci: Part B: Polym. Phys.*, **32** (1994) 1399.
- [56] Galia, M.; Mantecon, A.; Cadiz, V.; Serra, A.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **32** (1994) 829.
- [57] Dubini, E.; Paglia, E.D.; Betrame, P.L.; Canetti, M.; Seves, A.; Marcandalli, B.; Martuscelli, E.; *Polymer*, **34** (1993) 996.
- [58] Sadocco, P.; Canetti, M.; Seves, A.; Martuscelli, E.; *Polymer*, **34**, (1993) 3368.
- [59] Fernandes, A.C.; Barlow, J.W.; Paul, D.R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **32** (1986) 5481.
- [60] Fernandes, A.C.; Barlow, J.W.; Paul, D.R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **29** (1984) 1971.
- [61] Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T.; *Polymer-Polymer Miscibility*. Academic Press, New York, 1979, cap. 2, p. 47.
- [62] Tsujitá, Y.; Kato, M.; Kinoshita, T.; Takizawa, A.; *Polymer*, **33** (1992) 773.
- [63] Sanchez, I.C.; Lacombe, R.H.; *Polym. Lett. Ed.*, **15** (1977) 71.[64]
- [64] Gwo, W.; Higgins, J.S.; *Polymer*, **31** (1990) 699.
- [65] Saeki, S.; *Polymer*, **34** (1993) 1444.
- [66] Wolf, B.A.; *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 323.
- [67] Eichinger, B.E.; Flory, P.J.; *Trans. Faraday Soc.*, **64** (1968) 2035.
- [68] Flory, P.J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, 11<sup>a</sup> ed., 1953, Cap. 12, p. 495.

- [69] Di Paola-Baranyi, G.; Fletcher, S.J.; Degré, P.; *Macromolecules*, **15** (1982) 885.
- [70] Nishio, Y.; Haratani, T.; Takahashi, T.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **28** (1990) 355.
- [71] Greco, P.; Martuscelli, E.; *Polymer*, **30** (1989) 1475.
- [72] Huo, P.P.; Cebe, P.; *Macromolecules*, **26** (1993) 3127.
- [73] Higgins, J.S., *Light Neutron and X-Ray Scattering Techniques for studying polymers blends* em: *Polymer Blends and Mixtures*, Walsh, D.J. (ed.), Martin Nijhoff Publishers, Netherlands, 1985, p.69.
- [74] Zetsche, A.; Kremer, F.; Jung, W.; Schulze, H.; *Polymer*, **31** (1990) 1883.
- [75] Wang, C.B., Cooper, S.L., *Segmental orientation in multicomponent polymer systems* em: *Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems*, Advanced Chemical Series, American Chemical Society, Washington, 1984, p. 112.
- [76] Kambour, R.P., *The mechanical properties of homogeneous glassy polymer blends*. em: *Polymer Blends and Mixtures*, Walsh, D.J. (ed.), Martin Nikoff Publishers, Netherlands, 1985, p.331.
- [77] Shaw, M.T., *Microscopy and others methods of studying blends* em: *Polymer Blends and Mixtures*, Walsh, D.J. (ed.), Martin Nikoff Publishers, Netherlands, 1985, p.35.
- [78] Wendlandt, W.W. e Gallagher, P.K., *Instrumentation* em: *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Turi, E.A. (ed.), Academic Press, Orlando, 1981, cap. 1, p.3.
- [79] Fujioka, K.; *Compatibility of a random copolymer of varying composition with each homopolymer*, em: *Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems*, Advanced Chemical Series, American Chemical Society, Washington, 1984, p. 149.
- [80] Chung, S.J.; Cebe, P.; *Polymer*, **33** (1992) 2212.
- [81] Hoffman, J.D.; Weeks, J.J., *J. Res. N.B.S. Phys. and Chem.*, **66**, (1962) 13.
- [82] Flory, P.J.; *J. Chem. Phys.*, **17** (1949) 223.
- [83] Nishi, T.; Wang, T.T.; *Macromolecules*, **8** (1975) 909.
- [84] Wetton, R.E.; Corish, P.J.; *Polymer Testing*, **8** (1989) 303.

- [85] Ward, I.M., *Mechanical Properties of Solid Polymer*, 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, London, 1985, cap. 5, p. 95.
- [86] Schoff, C.K.; *Rheological Measurements em: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. (eds.), 2<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, vol 14, p.454.
- [87] Eisele, U., *Introduction to Polymer Physics*, Spinger-Verlag, New York, 1990, parte II, p.79.
- [88] Saito, W.; *Macromol.*; **24** (1991) 4446.
- [89] Rodriguez, F., *Principes of Polymer Systems*, 2<sup>a</sup> ed., Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1982, cap. 8, p 213.
- [90] Sundararajan, P.R.; Gerroir, P.J.; Bluhm, T.L.; Piche, Y.; *Polymer Bulletin*, **27** (1991) 345.
- [91] Petrenco, K.D.; Privalco, V.P.; Lipatov, Y.S.; *Polymer*, **31** (1990) 1283.
- [92] Felisberti, M.I.; Müller, G.; Stadler, R.; *Polym. Mat. Sci. & Eng.*, **62** (1990) 659.
- [93] Kyu, T.; Hu, S.R.; Stein, R.S.; *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **25** (1987) 89.
- [94] Kuphal, J.A.; Sperling, L.H.; Robeson, L.M.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **42** (1991) 1525.
- [95] Herrero, C.R.; Acosta J.L.; *J. Polymer*, **26** (1994) 786.
- [96] Painter, P.C.; Shenoy, S.L.; Bhagwagar, D.E.; Fisburn, J.; Coleman, M.M.; *Macromolecules*, **24** (1991) 5623.