

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**ESTUDO DE MISTURAS DE POLI(FLUORETO DE  
VINILIDENO)/POLI(METACRILATO DE METILA) PROCESSADAS EM CONDIÇÕES  
DE BAIXO E ALTO CISALHAMENTO**

Estevão Freire

Tese para obtenção do título de Doutor  
em Engenharia

Porto Alegre  
2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**ESTUDO DE MISTURAS DE POLI(FLUORETO DE  
VINILIDENO)/POLI(METACRILATO DE METILA) PROCESSADAS EM CONDIÇÕES  
DE BAIXO E ALTO CISALHAMENTO**

Estevão Freire  
Engenheiro Químico

Tese realizada no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Biasotto Mano e na Universidade de Caxias do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2007

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelos Orientadores e pela Banca Examinadora.

Orientador: Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, PPGEM/UFRGS

Co-orientador: Prof. Dra. Elisabeth Ermel da Costa Monteiro, IMA/UFRJ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ailton de Souza Gomes, IMA/UFRJ

Prof. Dr. César Petzhold, IQ/UFRGS

Prof. Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda, Pós Graduação em Ciência dos Solos – Faculdade de Agronomia/UFRGS

Prof. Dr. Carlos Péres Bergmann  
Coordenador do PPGEM

Dedico esta Tese aos meus pais, que sempre me incentivaram em meus estudos e na minha vida profissional.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup>. Maria Madalena de Camargo Forte, pela orientação, dedicação e esforço pessoal envidados durante este trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Elisabeth Ermel da Costa Monteiro, pela orientação e incentivo constantes durante a realização desta Tese.

À Liliam Beatriz Maschio, pelo carinho e incentivo constantes.

Aos alunos bolsistas da Universidade de Caxias do Sul que participaram das pesquisas que culminaram com esta Tese – Anisabel Buzzatti Balbinotti, Wagner Silveira, Leandro Piffer, Fabíola Milesi e Raul Didonet.

À Otavio Bianchi pelo auxílio nas análises térmicas e reológicas e valiosas discussões.

Aos colegas Victor Pita e Arceu dos Santos Filho, do IMA/UFRJ, pelo auxílio nas análises reológicas.

À Maira Finkler e Claudia Maria Chagas Bonelli, pelo incentivo e amizade.

À Autotravi Borrachas e Plásticos Ltda. pela cessão do PVDF e PMMA.

Aos professores, funcionários e alunos do PPGEM-UFRGS, pela amizade e auxílio nas discussões e análises realizadas.

Aos professores e funcionários do IMA/UFRJ, especialmente, à prof. Regina Celia Nunes, pela amizade e auxílio na discussão das análises.

À Monica Preto, pela realização das análises de RMN, à Lys Sirelli e Leonardo Dangelo.

À Universidade de Caxias do Sul, por fornecer condições de realização de parte das análises deste trabalho de pesquisa.

A Braskem, pelas análises de microscopia de luz polarizada.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente nesta Tese, o meu reconhecimento.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM REVISTA E APRESENTADOS EM CONGRESSOS

### Artigos em revista:

1. E. Freire, O. Bianchi, M. M. C. Forte, M. Preto, E. E. C. Monteiro; M. I. B. Tavares – “Thermal and low field NMR study on poly(vinylidene fluoride) and their physical mixtures with poly(methyl methacrylate)”, *Polym. Eng. Sci.*, aceito para publicação, 2007.
2. E. Freire, O. Bianchi, E. E. C. Monteiro; M. M. C. Forte – “Non-isothermal crystallization study of PVDF/PMMA blends processed in low and high speed mixer”, a ser submetido para *Journal of Calorimetry and Thermal Analysis*.

### Trabalhos completos em anais de congresso:

1. E. Freire; O. Bianchi; E. E. C. Monteiro; M. M. C. Forte – “Correlation between the glass transition temperature and processing of PVDF/PMMA blends”, XI International Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, 22 a 25 de abril de 2007.

### Resumos estendidos em anais de congresso:

1. E. Freire; M. M. C. Forte; M. Preto; E. E. C. Monteiro; M. I. B. Tavares – “Avaliação da mobilidade de misturas PVDF/PMMA por RMN”, IX Jornada Brasileira de Ressonância Magnética, Angra dos Reis, RJ, 9 a 11 de agosto de 2006.
2. E. Freire; O. Bianchi; R. C. R. Nunes; E. E. C. Monteiro; M. M. C. Forte – “Miscibility of PVDF/PMMA studied by rheological analysis”, 41<sup>st</sup>. International Symposium on Macromolecules, Macro 2006, Rio de Janeiro, RJ, 16 a 21 julho de 2006.
3. E. Freire, O. Bianchi, E. E. C. Monteiro; M. M. C. Forte - Estudos termodinâmicos de misturas PMMA/PVDF, Archipol, Argentina, 2005.
4. E. Freire, E. E. C. Monteiro, V. J. R. R. Pita, O. Bianchi, M. C. Forte, R. C. R. Nunes – “Análise do processamento de misturas PVDF/PMMA”, 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, 6 a 10 de novembro de 2005.
5. E. Freire, E. E. C. Monteiro; M. M. C. Forte – “Estudo na região do infravermelho de poli(fluoreto de vinilideno) e suas misturas físicas com poli(metacrilato de metila)”, 8<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia, SP, 6 a 10 de novembro de 2005.

### Resumos em anais de congresso:

1. E. Freire; O. Bianchi; E. E. C. Monteiro; M. M. C. Forte – “Estudo termogravimétrico de misturas poli(fluoreto de vinilideno)/poli(metacrilato de metila) (PVDF/PMMA)”, V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Poços de Caldas, MG, 2 a 5 de abril de 2006.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	I
LISTA DE TABELAS .....	VI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	VIII
RESUMO.....	XI
ABSTRACT .....	XII
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1. ASPECTOS GERAIS DE UMA MISTURA POLIMÉRICA.....	5
2.1.1. Processabilidade .....	6
2.1.2. Termodinâmica de mistura.....	10
2.1.3. Temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) e parâmetros de interação .....	14
2.2. MISTURA DE POLÍMEROS SEMICRISTALINO-AMORFO .....	19
2.3. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS.....	20
2.4. MISTURAS PVDF/PMMA.....	25
2.4.1. Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF – características gerais.....	27
2.4.2. Poli(metacrilato de metila) – PMMA .....	29
2.4.3. Características da mistura.....	32
2.4.4. Comportamento térmico .....	35
2.4.5. Aplicações.....	37
3. OBJETIVOS .....	40
3.1. GERAL.....	40
3.2. ESPECÍFICOS.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS .....	39
4.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS .....	39
4.3. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PVDF/PMMA.....	42
4.3.1. Processamento em reômetro de torque .....	42
4.3.2. Processamento em misturador do tipo Drais .....	42
4.4. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS MISTURAS.....	43
4.4.1. Reometria de torque.....	43

4.4.2. Reometria de placas paralelas.....	44
4.4.2.1. Modo rotacional.....	44
4.4.2.2. Modo oscilatório.....	44
4.5. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	44
4.5.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	45
4.5.2. Análise termogravimétrica (TGA).....	45
4.5.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	46
4.6. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROMÉTRICA.....	46
4.6.1. Espectrometria na região do infravermelho (FT-IR).....	46
4.6.3 Ressonância magnética nuclear (RMN).....	47
4.7. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MO E MEV.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1. PROCESSABILIDADE E PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS MISTURAS PVDF/PMMA.....	49
5.1.1. Reometria de torque.....	49
5.1.2. Comportamento viscoelástico das misturas PVDF/PMMA.....	59
5.1.2.1. Reometria oscilatória.....	62
5.2. INFLUÊNCIA DO TEOR DE PMMA NA T <sub>g</sub> DAS MISTURAS PVDF/PMMA.....	69
5.3. PARÂMETROS DE INTERAÇÃO CALCULADOS POR MODELOS TEÓRICOS.....	72
5.4. INFLUÊNCIA DO TEOR DE PMMA NA CRISTALIZAÇÃO E FUSÃO DO PVDF.....	79
5.5. INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA DO PVDF NAS MISTURAS PVDF/PMMA.....	82
5.5.1. Cristalização não-isotérmica pelo modelo de Avrami.....	88
5.5.2. Cristalização não-isotérmica pelo modelo combinado Avrami-Ozawa.....	94
5.5.3. Energia de ativação pelo método de Friedman.....	97
5.6. DEGRADAÇÃO TÉRMICA DAS MISTURAS PVDF/PMMA.....	102
5.7. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA.....	105
5.8. MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA DAS MISTURAS PVDF/PMMA.....	113
5.8.1. Microestrutura das misturas avaliada por FT-IR.....	113
5.8.2. Morfologia das misturas avaliada por RMN.....	133
5.8.3. Microscopia ótica em luz polarizada.....	143



5.8.4. Microscopia eletrônica de varredura .....	150
6. CONCLUSÕES .....	154
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	156
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	157
ANEXO .....	173

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade química repetitiva do (a) PMMA e (b) PVDF.....	2
Figura 2- Geometria do sistema de cilindros concêntricos usado na analogia de Porter.	8
Figura 3– Diagrama de fase temperatura <i>versus</i> composição; (a) curvas binodais correspondentes às temperaturas consolutas de solução superior (UCST) e inferior (LCST); (b) linhas binodal e spinodal para uma mistura polimérica que exhibe UCST (adaptado de [49]).	12
Figura 4 – Variação da energia livre de Gibbs de mistura ( $\Delta G_M$ ) em função da composição para uma mistura polimérica parcialmente miscível. Os pontos B são os pontos binodais, os pontos S são os pontos espinodais, onde a curva apresenta um ponto de inflexão. O ponto M representa o valor máximo de $\Delta G_M$ entre os pontos espinodais [50].	13
Figura 5 – Estágios finais, de <i>a</i> a <i>i</i> , da separação de fase via decomposição espinodal da mistura poliestireno/poli(vinil-metil-éter) [30].	14
Figura 6 - Formas cristalinas do PVDF (a) <i>alfa</i> ; (b) <i>beta</i> ; (c) <i>gama</i> [105].	29
Figura 7-Curvas torque <i>versus</i> tempo do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM a (a) 30; (b) 60 e (c) 100 rpm.	50
Figura 8– Curvas derivadas de medidas de torque <i>versus</i> tempo do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM a (a) 30; (b) 60 e (c) 100 rpm.	52
Figura 9– Energia mecânica específica para o processamento do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA em misturador LSM a 30, 60 e 100 rpm em função do teor de PMMA.	54
Figura 10– Curvas de torque estabilizado em função da velocidade de cisalhamento para (a) PVDF puro; (b) PVDF/PMMA 80/20; (c) PVDF/PMMA 60/40; (d) PVDF/PMMA 40/60; (e) PVDF/PMMA 20/80 e (f) PMMA puro.	56
Figura 11– Viscosidade do PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA em função da taxa de cisalhamento.	57

Figura 12 - Viscosidade cinemática em função da taxa de cisalhamento do PMMA processado em misturador LSM a 30, 60 e 100 rpm. ....	60
Figura 13– Módulo de armazenamento em função da freqüência do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	63
Figura 14– Módulo de perda em função da freqüência do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	64
Figura 15– Tan $\delta$ em função da freqüência do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	67
Figura 16– Viscosidade complexa em função da freqüência do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	68
Figura 17– Gráficos Cole-Cole do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	70
Figura 18- Curvas de DSC do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA 20/80 e 40/60 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	72
Figura 19 - Ajuste da equação de Kwei das misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	78
Figura 20– Curvas de fusão do PVDF e de misturas PVDF/PMMA 80/20 e 60/40 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	82
Figura 21- Curvas de cristalização não isotérmica a várias taxas de resfriamento do PVDF e de misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	85
Figura 22- Desenvolvimento da cristalinidade relativa em função do tempo de cristalização, a várias taxas de resfriamento, do PVDF e de misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	89
Figura 23– Gráficos de Avrami de $\ln[-\ln(1 - X_T)]$ versus $\ln t$ da cristalização não-isotérmica de PVDF em misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	91
Figura 24 - Gráfico $\ln \phi$ versus $\ln t$ da cristalização do PVDF em mistura PVDF/PMMA 80/20, processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	96
Figura 25– Gráfico de Friedman das misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	99

Figura 26 – Energia de ativação em função da cristalinidade relativa das misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador LSM (Haake) e HSM (Drais). ...	100
Figura 27 - Curvas de perda de massa em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	103
Figura 28 - Curvas da derivada da perda de massa em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.....	104
Figura 29 - Temperaturas de decomposição do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA em função do teor de PMMA com 10% de decomposição.....	105
Figura 30– Módulo de perda em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.....	107
Figura 31 – Módulo de armazenamento em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	108
Figura 32 - $Tan \delta$ em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.....	109
Figura 33 – Temperaturas de transição alfa e beta, obtidas por DMA, em função do teor de PVDF.....	112
Figura 34 - Espectro FTIR do PVDF em grânulo.....	113
Figura 35 - Espectro FTIR de PVDF em grânulo mostrando a.....	114
Figura 36 - Espectro FTIR de PMMA em grânulo. ....	115
Figura 37 - Espectro FTIR parcial de reflectância múltipla interna do PVDF puro. ....	118
Figura 38 - Espectro de FT-IR da mistura PVDF/PMMA 20/80 processada em misturador LSM a 60 rpm.....	119
Figura 39 - Espectro de FT-IR da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador LSM a 60 rpm.....	120
Figura 40- Espectro da região $1900-1600\text{ cm}^{-1}$ do FT-IR da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador LSM a 60 rpm. ....	122
Figura 41 - Espectro parcial da mistura PVDF/PMMA com 80% PVDF processada a 100 rpm.....	122
Figura 42- Espectro parcial do PVDF puro processado em misturador (a) LSM, a 100 rpm e (b) HSM.....	127

Figura 43- Espectro parcial da mistura PVDF/PMMA com 80% PVDF processada em misturador (a) LSM, a 100 rpm e (b) HSM. ....	128
Figura 44 - Espectro parcial da mistura PVDF/PMMA com 60% PVDF processada em misturador (a) LSM, a 100 rpm e (b) HSM. ....	129
Figura 45– Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo do PMMA processado em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	137
Figura 46 - Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo do PVDF processado em misturador (a) LSM e (b) HSM.....	138
Figura 47- Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo das misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	139
Figura 48 - Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo das misturas PVDF/PMMA 60/40 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	140
Figura 49 - Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo das misturas PVDF/PMMA 40/60 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	141
Figura 50 - Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo das misturas PVDF/PMMA 20/80 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM. ....	142
Figura 51 – Micrografias de MO de PVDF puro processado em misturador LSM a 160°C em (a) 1 min; (b) 3 min e (c) 4 min (aumento 200x). ....	144
Figura 52 – Micrografia de MO da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador LSM a 155°C em (a) 2 min; (b) 3 min e (c) 4 min (aumento 200x). ....	145
Figura 53 – Micrografia de MO da mistura PVDF/PMMA 60/40 processada em misturador LSM a 145°C em (a) 2 min; (b) 5 min e (c) 9 min (aumento 200x). ....	146
Figura 54 – Micrografia de MO de PVDF puro processado em misturador HSM a 160°C em (a) 2 min; (b) 3 min e (c) 4 min (aumento 200x). ....	147
Figura 55 – Micrografia de MO da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador HSM a 155°C em (a) 2 min; (b) 4 min e (c) 5 min (aumento 200x). ....	148

Figura 56– Micrografia de MO da mistura PVDF/PMMA 60/40 processada em misturador HSM a 145°C em (a) 2 min; (b) 5 min e (c) 6 min (aumento 200x). ....	149
Figura 57– Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 20/80, processados em misturador HSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração. ....	150
Figura 58- Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 40/60, processados em misturador HSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração. ....	150
Figura 59- Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 60/40, processados em misturador HSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração. ....	151
Figura 60 - Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 20/80, processados em misturador LSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração. ....	151
Figura 61- Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 40/60, processados em misturador LSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração. ....	152
Figura 62 - Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 60/40, processados em misturador LSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração. ....	152

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Tempos de homogeneização e valores de torque mínimo para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM a 30, 60 e 100 rpm.....	53
Tabela 2 – Valores de $C_{(n)}$ e $n$ .....	57
Tabela 3- Parâmetros reológicos do PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA segundo a aplicação da lei das potências .....	59
Tabela 4 - Parâmetros reológicos obtidos pela aplicação da equação de Carreau para o PMMA processado no LSM em 30, 60 e 100 rpm.....	61
Tabela 5 – Valores de frequência onde $G'' = G'$ , obtidos para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM.....	65
Tabela 6 - Propriedades térmicas do PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas no misturador LSM e HSM.....	73
Tabela 7– Temperatura de transição vítrea para composições PVDF/PMMA 20/80 e 40/60 processadas em misturador LSM e HSM determinadas por modelos empíricos .....	75
Tabela 8 - Parâmetros de interação para as misturas PVDF/PMMA 40/60 e 20/80 processadas em misturadores LSM e HSM.....	81
Tabela 9 - Entalpia de cristalização, temperatura de fusão e grau de cristalinidade do PVDF e das misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM e HSM.....	84
Tabela 10 – Temperatura de pico de cristalização não-isotérmica ( $T_c$ ) e entalpia ( $\Delta H$ ), em diferentes taxas de aquecimento, do PVDF e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM.....	86
Tabela 11– Valores de $n$ , $Z_c$ e $t_{1/2}$ obtidos da análise de Avrami para cristalização não-isotérmica de PVDF e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM.....	94
Tabela 12 -Valores de $b$ e $F(T)$ versus grau de cristalinidade baseados no método de Liu para PVDF e para misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM .....	97

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos estimados segundo a aplicação da equação de Friedman .....	101
Tabela 14 – Absorções características do poli(fluoreto de vinilideno) [190, 192].....	114
Tabela 15 – Absorções características do PMMA [193].....	115
Tabela 16– Absorções das fases cristalinas observadas no espectro do PVDF, identificadas na literatura .....	117
Tabela 17– Absorções do PVDF puro submetido a diferentes condições de cisalhamento .....	123
Tabela 18 – Absorções do PVDF 80% em misturas PVDF/PMMA submetido a diferentes condições de cisalhamento .....	125
Tabela 19 – Absorções do PVDF 60% em misturas PVDF/PMMA submetido a diferentes condições de cisalhamento .....	126
Tabela 20 – Quantidade relativa da fase <i>beta</i> , estimada pela relação $A_{510}/A_{530}$ .....	131
Tabela 21– Quantidade relativa da fase <i>beta</i> , estimada pela equação 33.....	132
Tabela 22 – Tempos de relaxação spin-rede para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM.....	133



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- $B$  - energia de interação de mistura
- $b$  - razão entre o expoente de Avrami  $n$  e o expoente de Ozawa  $m$
- $b$  - razão entre massas molares do mero
- $c$  - razão entre densidades da equação de Lu e Weiss
- DSC – calorimetria diferencial de varredura
- $E_m$  - energia mecânica específica
- FT-IR – espectrometria de infravermelho
- HSM – high shear mixer
- $h$  – profundidade da câmara de mistura
- $I$  - parâmetro de interação
- $k_{SB}$  – constante de Stefan-Boltzmann
- $k$  - constante de velocidade de cristalização
- $K^*$  - função de cristalização no resfriamento
- LSM – low shear mixer
- $M_i$  - massa molar do mero do polímero  $i$
- $M$  – torque
- $\overline{M}$  - torque estabilizado
- $m$  - massa de amostra
- $n$  – índice de escoamento
- $N_1$  - número de moléculas da espécie 1
- $N_2$  - número de moléculas da espécie 2
- PVDF – poli(fluoreto de vinilideno)
- PMMA – poli(metacrilato de metila)
- $q$  – parâmetro da equação de Kwei
- $R_e$  – raio externo
- $R_i$  – raio interno
- $R_m$  – raio médio
- rpm – rotações por minuto

$S$  – velocidade de rotação do cilindro interno em um viscosímetro rotacional

$\bar{S}$  - valor médio da velocidade dos rotores

$T$  - temperatura

$T_0$  - temperatura de cristalização inicial

$T$  - temperaturas no tempo  $t$

$T_\infty$  - temperatura após a finalização do processo de cristalização

$Tg_1$  - temperatura de transição vítrea do componente 1

$Tg_2$  - temperatura de transição vítrea do componente 2

$t_T$  - tempo de mistura

$Tg$  – temperatura de transição vítrea

$V_1$  - volume de referência

$w_1$  - fração mássica do componente 1

$w_2$  - fração mássica do componente 2

$Z_t$  - constante de velocidade de cristalização

$Z_c$  - constante de velocidade de cristalização corrigida

$\dot{\gamma}$  - taxa de cisalhamento

$\eta$  - viscosidade

$C_{(n)}$  - parâmetro que depende da geometria dos rotores e do índice de escoamento

$\bar{\tau}$  - tensão de cisalhamento média

$\bar{\gamma}$  - taxa de cisalhamento média

$C(t)$  - torque no tempo  $t$

$\Delta G_M$  - variação de energia livre de Gibbs da mistura

$\phi_1$  - fração volumétrica do componente 1

$\phi_2$  - fração volumétrica do componente 2

$\chi$  - parâmetro de interação de Flory-Huggins

LCST – temperatura consoluta de solução inferior

UCST – temperatura consoluta de solução superior

$X_i$  - volume, massa ou fração molar do polímero  $i$

$\Delta C_p$  - variação da capacidade calorífica

$K$  - parâmetro de Wood

$\Delta\alpha_1$  - variação do coeficiente de expansão volumétrica do componente 1 na Tg

$\Delta\alpha_2$  - variação do coeficiente de expansão volumétrica do componente 2 na Tg

$\rho_i$  - densidade do polímero  $i$

$T_{gi}$  - temperatura de transição vítrea do polímero  $i$

$w_i$  é a fração mássica do polímero  $i$

$\Delta C_{pi}$  - variação da capacidade calorífica do polímero  $i$  à Tg <sub>$i$</sub>

$\delta C_p^l$  - variação do calor específico do componente no estado líquido

$\delta C_p^g$  - variação do calor específico do componente no estado vítreo

$\frac{dH_c}{dt}$  - taxa de evolução de calor em um intervalo infinitesimal  $dt$

$t_0$  - tempo inicial de cristalização

$t$  - tempo instantâneo de cristalização

$t_\infty$  - tempo final de cristalização.

$\frac{dH_c}{dT}$  - entalpia de cristalização medida durante um intervalo de temperatura

infinitesimal  $dT$

$\phi$  - taxa de resfriamento

$X_T$  - cristalinidade relativa em diferentes taxas de resfriamento em experimento não isotérmico

$n$  - expoente de Avrami

$Ko(T)$  - função de resfriamento do processo

$m$  - expoente de Ozawa

$F(T)$  - valor da taxa de resfriamento escolhida na unidade de tempo de cristalização

$C$  - constante relacionada com  $f(X_T)$  e ao fator pré-exponencial ( $A$ ) da eq. Friedman

$dX_T / dt$  - velocidade de cristalização instantânea em função do tempo a uma dada cristalinidade relativa

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as misturas PVDF/PMMA processadas em proporções de 20, 40, 60 e 80% em massa em misturador de baixa taxa de cisalhamento (LSM) e alta taxa de cisalhamento (HSM). Os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica (DSC e TGA), análise reológica (reometria de torque e reometria de placas paralelas), análise morfológica (SEM e MO), além de análise microestrutural (FT-IR e RMN). Os resultados obtidos foram correlacionados com os dois tipos de processamento efetuados e mostraram que o tipo de processamento afeta a mobilidade dos componentes da mistura. As misturas PVDF/PMMA apresentaram uma tendência de diminuição do torque estabilizado com o aumento do teor de PMMA, para as composições processadas no misturador LSM em 60 e 100 rpm, sugerindo um menor esforço mecânico oferecido pelo PMMA nesta condição de processamento. Nas misturas processadas em misturador HSM, o PVDF mostrou maior dificuldade em cristalizar. O componente semicristalino na mistura, apresentou diversas fases cristalinas, ao ser resfriado, para as composições com 60 e 80% de PVDF. Resultados de análises de DMA mostraram que o pico referente à transição *beta* diminui e desaparece com o aumento do teor de PMMA. As curvas obtidas para as misturas PVDF/PMMA processadas por ambos os métodos mostraram também uma transição secundária observada para o PMMA puro em torno de 10°C. O aparecimento dessa relaxação foi atribuído ao cisalhamento imposto pelo processo de mistura. As propriedades viscoelásticas e a morfologia obtida corroboraram os resultados da processabilidade das misturas e da análise de RMN, demonstrando o efeito do tipo de misturador empregado e a separação de fase observada.

## ABSTRACT

In this work, PVDF/PMMA blends were melt blended in proportions of 20, 40, 60 e 80% by weight in two different mixers, a low shear (LSM) and a high shear mixer (HSM). The compositions were characterized by thermal analysis (DSC and TGA), rheological analysis (torque rheometry and parallel plate rheometry), morphological analysis (NMR, SEM e OM), and FT-IR. The results were correlated with the two types of processing used and showed that the type of mixer affected the mobility between the blend components. The PVDF/PMMA blends showed also a tendency of decrease of stabilized torque with PMMA content, for compositions processed in LSM mixer, at 60 and 100 rpm, suggesting a lower mechanical work caused by PMMA. PVDF showed higher difficulty to crystallize in blends processed in HSM mixer. The semicrystalline component showed different crystalline forms on cooling from the melt, regarding the composition used. DMA results showed that *beta* transition peak diminished and disappear completely as PMMA content increases. The DMA curves for PVDF/PMMA blends processed by the two methods also showed a secondary transition for PMMA around 10°C. The appearance of this relaxation was attributed to the high shear imposed by processing. The viscoelastic properties and the morphology obtained corroborated the blend processability results and NMR analysis, demonstrating the phase separation phenomena and the effects of the type of mixer used in this study.

## **1. INTRODUÇÃO**

Nas últimas décadas, destaca-se o desenvolvimento de materiais chamados “inteligentes” ou “funcionais”, os quais alteram suas características mecânicas, térmicas e químicas em resposta ao ambiente externo. Desta forma, é possível a obtenção de materiais com características especiais, onde determinadas propriedades, tais como condutividade elétrica e transparência ótica [1] variam em resposta a estímulos, tais como temperatura. Neste grupo de materiais, se encontram os polímeros piezoelétricos [2], os polímeros eletricamente condutores, os polímeros óticos não-lineares [3,4] e os polímeros líquido-cristalinos [5].

A mistura de polímeros tem sido uma rota conveniente no desenvolvimento de novos materiais poliméricos, combinando propriedades desejáveis de dois ou mais polímeros. Esta estratégia é geralmente usada por possibilitar menor custo e ser relativamente mais rápida em relação às rotas de síntese no desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Outra vantagem da mistura de polímeros é a obtenção de materiais com uma faixa ampla de propriedades de interesse por meio da modificação da composição da mistura [6,7].

O poli(fluoreto de vinila) (PVDF) possui excelente resistência química, sendo usado em válvulas na indústria de processos químicos, em isolamento de cabos para indústria eletroeletrônica e em acabamentos arquitetônicos. Neste caso, é misturado ao poli(metacrilato de metila) (PMMA) em teores de 70 a 80% em massa, onde o PMMA tem a função de melhorar a adesão do revestimento polimérico ao substrato metálico. Além disso, possui boas propriedades piezoelétricas, que permitem o uso em sensores para em diversas aplicações [8,9]. A Figura 1 ilustra as estruturas químicas dos meros do PVDF e do PMMA.

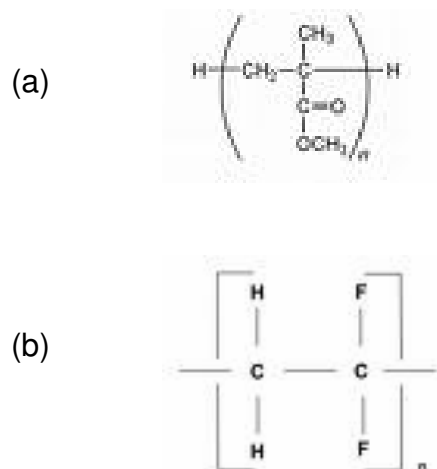


Figura 1 – Unidade química repetitiva do (a) PMMA e (b) PVDF.

O PVDF pode apresentar três arranjos cristalinos principais, I (*beta*), II (*alfa*) e III (*gama*), correspondendo a 3 conformações (TTTT, T<sub>3</sub>GTG' e TGTG') e duas formas de empacotamento (paralelo e antiparalelo). Geralmente a forma *alfa* é predominante no PVDF resfriado a partir do estado fundido [10]. Diversas técnicas são utilizadas para determinar as fases cristalinas do PVDF; sendo as mais importantes, a espectrometria na região do infravermelho (FT-IR), difratometria de raios X e calorimetria diferencial de varredura (DSC) [8].

As misturas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) têm sido estudadas desde a década de 70. A miscibilidade da mistura PVDF/PMMA no estado fundido em toda a faixa de composição é uma consequência das interações entre as cadeias dos dois polímeros do tipo ligação hidrogênio entre os grupos carbonila do PMMA e os hidrogênios do grupo CH<sub>2</sub> do PVDF [11-13].

Após o resfriamento da mistura PVDF/PMMA a partir do estado fundido, o PVDF pode cristalizar ou se manter amorfo, dependendo da taxa de resfriamento e da composição da mistura. Se o teor de PVDF é menor que 50%, a mistura é homogênea e amorfa em temperaturas inferiores a 290°C. Em misturas poliméricas onde um dos componentes é cristalino, normalmente observa-se uma diminuição da temperatura de

fusão [14,15]. Na fusão, o PVDF apresenta eventos associados às diversas conformações ou a cristaltos de diferentes tamanhos [16].

A taxa de cristalização do PVDF é reduzida quando misturado com um polímero amorfo, como o PMMA. O controle da morfologia durante o processamento da mistura é um aspecto importante na produção de novos materiais com propriedades diferenciadas em relação aos polímeros constituintes [17,18].

Existe uma carência de dados reológicos e morfológicos na literatura que podem auxiliar uma discussão aprofundada sobre aspectos referentes a miscibilidade das misturas PVDF/PMMA. Outro aspecto observado em relação às misturas PVDF/PMMA é a discrepância entre valores da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que são conseqüência da técnica usada para preparação das misturas, e que geram diferentes morfologias finais do sistema [19,20]. Diversos modelos matemáticos, empíricos e não empíricos, têm sido usados para a previsão da  $T_g$  em função da composição, em misturas poliméricas [21]. Esses aspectos, melhor estudados, podem conduzir à preparação de misturas com as características desejadas para determinada aplicação.

Uma das principais aplicações das misturas PVDF/PMMA inclui géis de eletrólitos poliméricos para uso em equipamentos eletroquímicos de alta energia, que consistem de um ou mais polímeros misturados à um sal de lítio e um plastificante. Como a condutividade iônica de eletrólitos poliméricos está associada à fase amorfa, misturas miscíveis PVDF/PMMA têm sido avaliadas para essa aplicação. O PVDF possui alta permissividade, baixo fator de dissipação e alta constante dielétrica [22]. Outra aplicação é em filmes para aplicações em exteriores (*outdoor*) em revestimento [23]. Neste caso, o PMMA é adicionado para reduzir custos e auxiliar na dispersão de pigmentos. Em formulações para revestimento, investigações têm mostrado que uma fase cristalina de PVDF deve estar presente, o que implica em teores de PVDF maiores que 50% [24].



Esta Tese de Doutorado é uma contribuição ao estudo de aspectos reológicos e termodinâmicos das misturas poliméricas PVDF/PMMA. A processabilidade e viscoelasticidade estão relacionadas com aspectos de miscibilidade dos polímeros e nesta Tese foi feito um estudo da processabilidade através de reometria de torque e as características viscoelásticas e de miscibilidade foram investigadas por reometria de placas paralelas, análise térmica e ressonância magnética nuclear.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo contempla os principais aspectos termodinâmicos, térmicos, químicos e reológicos relatados na literatura, relacionados às misturas PVDF/PMMA e suas aplicações, bem como dos polímeros constituintes, consistindo na base para a discussão dos resultados obtidos desta Tese.

### 2.1. ASPECTOS GERAIS DE UMA MISTURA POLIMÉRICA

De acordo com o comportamento de fase, as misturas poliméricas podem ser classificadas em três categorias [26]: (a) imiscível, onde um componente polimérico forma uma fase discreta em relação à outra fase; (b) miscível, onde está presente uma fase única e (c) parcialmente miscível, onde ocorre tanto formação de microestruturas de fase única quanto multifásicas, dependendo das condições de temperatura, pressão e escoamento que a mistura está submetida.

A miscibilidade termodinâmica em misturas poliméricas ocorre quase sempre devido a interações específicas entre os componentes, tais como ligação hidrogênio, complexo  $\pi$ - $\pi$  e interações ácido-base. Entretanto, há alguns sistemas que exibem miscibilidade aparentemente sem ser devido a alguma interação específica. Nesse caso, as energias de contato são quase equivalentes, a miscibilidade pode surgir devido à entropia combinatorial [27]. Há também o chamado efeito repulsão, onde a miscibilidade pode ser atingida com a introdução de comonômeros. Este fenômeno faz uso do fato que a miscibilidade em misturas de copolímeros pode ser melhorada por meio da repulsão de meros dissimilares na mesma cadeia, ou seja, mesmo quando os homopolímeros correspondentes sejam imiscíveis entre si e composição [28-30].

Dois ou mais polímeros podem ser considerados miscíveis sob o ponto de vista termodinâmico; entretanto, devido à natureza viscosa do polímero no estado fundido e a processos de difusão lenta, a miscibilidade irá depender das características do processamento (intensidade e duração da mistura, temperatura, entre outros) [31,32].

Evidências experimentais têm mostrado que os processos de mistura e separação de fases induzidas pelo cisalhamento são reversíveis após a interrupção do escoamento [26].

Os principais métodos para a obtenção de misturas poliméricas são a mistura física por meios mecânicos; a dissolução em um solvente comum e o uso de monômero como solvente para polimerização *in situ*. Por razões econômicas e simplicidade, a mistura mecânica é a mais utilizada [33]. Os fatores que afetam a evolução da morfologia da mistura durante a etapa da mistura dos componentes no estado fundido são [34]: temperatura, tempo de duração da mistura, intensidade da mistura (velocidade dos rotores ou da rosca), composição da mistura, razão de viscosidade e tensão interfacial.

### **2.1.1. Processabilidade**

A reometria de torque é uma técnica de caracterização reológica que permite avaliar o processamento de materiais poliméricos durante um determinado período de tempo a uma dada temperatura. A técnica requer pequenas quantidades de material e é geralmente usada como aproximação das condições reais de processamento industrial. Além disso, pode ser usada para estabelecer os parâmetros ótimos de processabilidade e, conseqüentemente, o desenvolvimento de morfologias que maximizem o desempenho das misturas [35,36]. Estudos envolvendo esta técnica foram realizados em sistemas poli(cloreto de vinila)/plastificantes [35], policarbonato/poli(óxido de etileno) [37] e policarbonato/acrilonitrila-butadieno-estireno [38].

Em um reômetro de torque, a geometria dos rotores e o volume de amostra são escolhidos de acordo com o tipo de polímero usado. Os rotores do tipo *sigma* são usados em baixas taxas de cisalhamento e viscosidade. Os rotores do tipo *cam* são mais usados para materiais elastoméricos. Os rotores do tipo *roller* são usados para aplicações que requerem alto grau de mistura [35]. Os rotores possuem superfícies complexas que são projetadas para a mistura de polímeros fundidos.

Porter [39] fez uma analogia do escoamento do fluido no misturador fechado a um escoamento equivalente gerado entre dois cilindros coaxiais, girando a uma velocidade constante e exercendo um torque idêntico ao do misturador fechado sobre o fluido que está sendo processado. Por meio de uma calibração com um fluido newtoniano (Polibuteno Oronite nº 128), o diâmetro efetivo dos cilindros imaginários pode ser calculado. Se a relação “viscosidade *versus* taxa de cisalhamento” de um polímero for conhecida, podem ser desenvolvidas correlações envolvendo as dimensões do reômetro de torque. Porter encontrou uma boa concordância entre a viscosidade estimada a partir de dados obtidos da câmara de mistura e a viscosidade medida em reômetro capilar. O procedimento de Porter está descrito resumidamente a seguir.

A relação entre o torque e a tensão de cisalhamento para viscosímetros rotacionais é dada por:

$$\tau = K_1 M \quad \text{Equação 1}$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento,  $K_1$  é uma constante que depende das dimensões do viscosímetro e  $M$  é o torque.

A equação 2 é aplicada ao cálculo da taxa de cisalhamento:

$$\gamma = K_2 S \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento,  $S$  é a velocidade de rotação do cilindro interno e  $K_2$  é uma constante que depende das dimensões do viscosímetro.

A viscosidade  $\eta$  é determinada utilizando as equações 1 e 2:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K_1 \cdot M}{K_2 \cdot S} \quad \text{Equação 3}$$

A partir da geometria do sistema, cilindros concêntricos, mostrado na Figura 2, e de acordo com o procedimento de Goodrich e Porter [39], os seguintes parâmetros geométricos são determinados [40]:  $R_i$  - 1,64 cm;  $R_e$  - 1,94 cm;  $R_m$  - 1,79 cm e  $h$  - 4,78 cm, onde  $R_i$ ,  $R_e$  e  $R_m$  são os raios interno, externo e médio, respectivamente, obtidos a partir a calibração com o fluido newtoniano, e  $h$  é a profundidade da câmara.

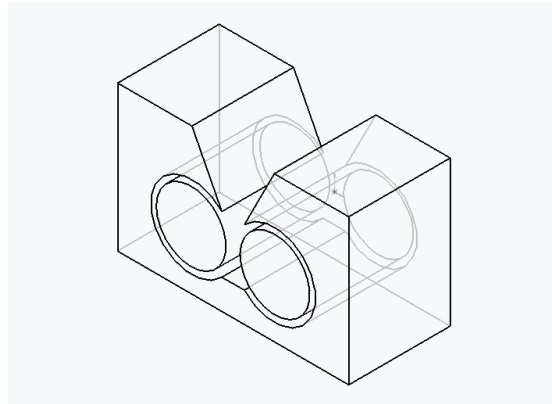


Figura 2- Geometria do sistema de cilindros concêntricos usado na analogia de Porter.

Blyer desenvolveu uma expressão para fluidos não-newtonianos, que correlaciona o torque com a velocidade dos rotores. Como o torque é função da velocidade de rotação dos rotores, o índice da potência pode ser obtido a partir da seguinte expressão [41]:

$$\bar{M} = C_{(n)} \cdot \bar{S}^n \quad \text{Equação 4}$$

onde  $\bar{M}$  é o torque estabilizado dado pelo equipamento,  $\bar{S}$  é o valor médio da velocidade dos rotores,  $C_{(n)}$  é um parâmetro que depende da geometria dos rotores e do índice de escoamento ( $n$ ).

Em condições isotérmicas, a inclinação obtida a partir de um gráfico  $\log \bar{M} \times \log \bar{S}$  deve ser igual à relação obtida em um reômetro capilar ( $\log \tau - \log \gamma$ ) [42], sendo, portanto, possível estimar os parâmetros  $C_{(n)}$  e  $n$ .

Para o cálculo da viscosidade, é utilizada a equação de Margules, usando os parâmetros geométricos descritos anteriormente [40]. Para a estimativa da tensão de cisalhamento média ( $\bar{\tau}$ ) (equação 5) e da taxa de cisalhamento média ( $\bar{\gamma}$ ) (equação 6), são utilizadas as constantes determinadas por Goodrich e Porter. Na equação 6, a velocidade média dos rotores,  $\bar{\omega}$ , é dada em rad/s.

$$\bar{\tau} = \frac{\bar{M}}{2\pi.Rm^2.h} \quad \text{Equação 5}$$

$$\bar{\gamma} = \frac{2.\bar{\omega}}{\left[ n.R_m^{\frac{2}{n}} \left( \frac{1}{R_i^{\frac{2}{n}}} - \frac{1}{R_e^{\frac{2}{n}}} \right) \right]} \quad \text{Equação 6}$$

Por meio da derivação da curva torque-tempo, é possível estimar o tempo para a estabilização do torque. Este ponto da curva corresponde à variação de potência requerida para processar a mistura polimérica (equação 7).

$$\frac{d\bar{M}(N.m)}{dt(s)} = \frac{J}{s} = \text{Potência}(W) \quad \text{Equação 7}$$

A energia mecânica específica ( $E_m$ ) utilizada no processamento da mistura, expressa em J/g é dada pela seguinte expressão:

$$E_m = \frac{\bar{\omega}}{m} \int_0^{t_r} C_t dt \quad \text{Equação 8}$$

onde  $m$  é a massa de amostra,  $C(t)$  é o torque no tempo  $t$  (N.m) e  $t_T$  (s) é o tempo de mistura.

### 2.1.2. Termodinâmica de mistura

O tratamento termodinâmico de misturas poliméricas é derivado da termodinâmica dos gases e soluções. Para as definições das grandezas termodinâmicas de soluções, o tratamento parte da definição da entropia a partir de considerações estatísticas [43].

A energia livre de mistura é dada pela soma das energias de diluição por molécula assumindo incompressibilidade [43]:

$$\Delta G_M = k_{SB}T[N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + N_1\phi_2\chi] \quad \text{Equação 9}$$

Onde  $\Delta G_M$  é a variação de energia livre de Gibbs da mistura,  $N_1$  e  $N_2$  são o número de moléculas das espécies 1 e 2 respectivamente,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações volumétricas dos componentes 1 e 2 respectivamente  $\chi$  é o parâmetro de interação de Flory-Huggins e  $k_{SB}$  é a constante de Stefan -Boltzmann. Os dois primeiros termos da equação são entrópicos, enquanto o último termo é de natureza entálpica. Assume-se incompressibilidade, considerando o volume livre constante.

A definição do parâmetro de interação polímero-solvente parte do cálculo da variação de entalpia na mistura. A partir da expressão de van Laar para soluções regulares e definindo  $\chi_1$  como parâmetro de interação polímero-solvente, tem-se que [44]:

$$k_{SB}T\chi_1 = BV_1 \quad \text{Equação 10}$$

onde  $B$  é a energia de interação para a mistura dos segmentos dos dois componentes e  $V_1$  é um volume de referência que é usualmente tomado como sendo o volume molar de uma das unidades repetidas no sistema.

Para ocorrer miscibilidade no equilíbrio, a variação de energia livre de Gibbs da mistura deve ser negativa e a derivada segunda da energia livre de Gibbs da mistura em relação à composição deve ser positiva. A entropia combinatorial sempre favorece a mistura, mas essa contribuição diminui com o aumento da cadeia polimérica e é quase desprezível na faixa de massa molar dos polímeros comerciais. Portanto, a miscibilidade é fortemente dependente da energia de mistura descrita pelo parâmetro  $B$  [45].

De um ponto de vista termodinâmico, interações específicas em uma mistura polimérica composta de um componente amorfo e outro semicristalino levam a uma diminuição da  $T_m$  de equilíbrio, porque refletem uma variação do potencial químico da fase amorfa. A cinética de cristalização é reduzida pela diluição do componente cristalizável na superfície de crescimento [46]. O entendimento do método está sedimentado pela teoria de Nishi e Wang [47] que iguala a energia livre de fusão dos cristais à energia livre de mistura dos dois componentes, conforme modelo clássico de rede de Flory-Huggins para sistemas polímero-solvente.

A ocorrência de separação de fase durante a elevação da temperatura em misturas poliméricas é um fenômeno comum [48]. A Figura 3 (a) mostra o comportamento de misturas que exibem temperatura consoluta inferior de solução (LCST), e temperatura consoluta superior de solução (UCST).

Após o aquecimento, a partir da região de fase única, alcança a região metaestável, onde a separação de fase é governada por fenômenos de nucleação e crescimento (decomposição binodal). Com o aumento da temperatura, a mistura alcança a região instável de duas fases, onde a separação de fase ocorre pelo mecanismo de decomposição espinodal. Diferentemente do mecanismo de nucleação e



crescimento, que requer energia de ativação para iniciar a separação de fase, a decomposição espinodal procede espontaneamente, sendo mais rápida e de maior facilidade de observação para misturas poliméricas de alta massa molar ou altamente viscosas [26]. As linhas binodal e espinodal demarcam regiões de cinéticas diferentes de separação de fase (Figura 3 (b)). Considerando uma mistura polimérica entre um polímero semicristalino e outro amorfo, a separação de fase via mecanismo de nucleação e crescimento ocorre na região metaestável entre as linhas binodal e espinodal e o mecanismo via decomposição espinodal na região instável dentro da linha espinodal [49].

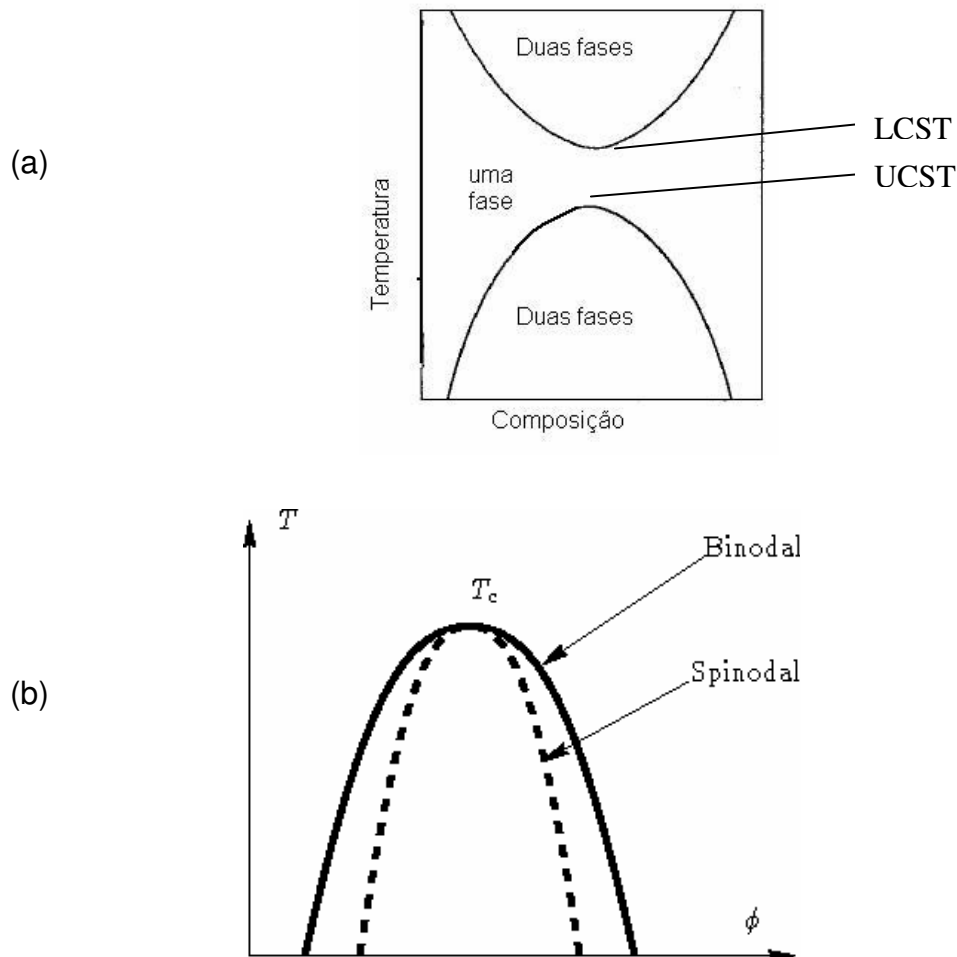


Figura 3– Diagrama de fase temperatura *versus* composição; (a) curvas binodais correspondentes às temperaturas consolutas de solução superior (UCST) e inferior (LCST); (b) linhas binodal e spinodal para uma mistura polimérica que exibe UCST (adaptado de [49]).

A Figura 4 apresenta o diagrama da variação da energia livre de Gibbs em função da composição de uma mistura polimérica, mostrando os pontos binodal e espinodal.

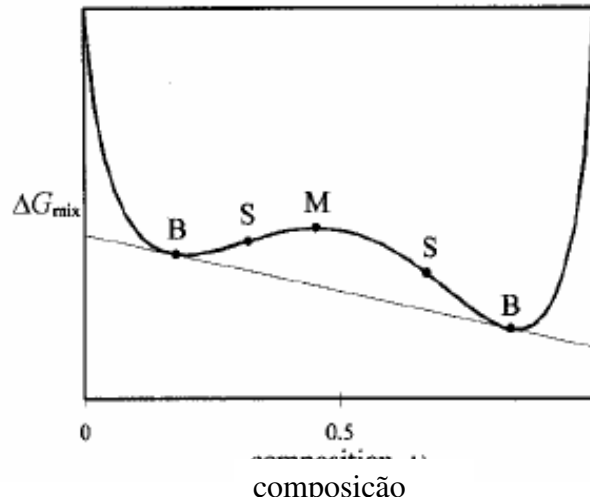


Figura 4 – Variação da energia livre de Gibbs de mistura ( $\Delta G_M$ ) em função da composição para uma mistura polimérica parcialmente miscível. Os pontos B são os pontos binodais, os pontos S são os pontos espinodais, onde a curva apresenta um ponto de inflexão. O ponto M representa o valor máximo de  $\Delta G_M$  entre os pontos espinodais [50].

No processo de nucleação e crescimento, os núcleos são formados por flutuações na composição suficientemente grandes que subsequenteemente crescem por um processo de difusão controlada. Por outro lado, a decomposição espinodal procede por meio de variações na composição de forma espontânea e contínua. A morfologia final da mistura pode ser tanto uma estrutura do tipo matriz-gota ou co-continua. Estruturas formadas por decomposição espinodal são inicialmente caracterizadas por um alto grau de interconectividade, conforme pode ser verificado na Figura 5. Devido à ação da tensão interfacial, essas estruturas podem se quebrar em fragmentos dispersos. Por outro lado, após a nucleação, uma morfologia do tipo gota está presente, e pode coalescer em estruturas mais ou menos interconectadas [30].

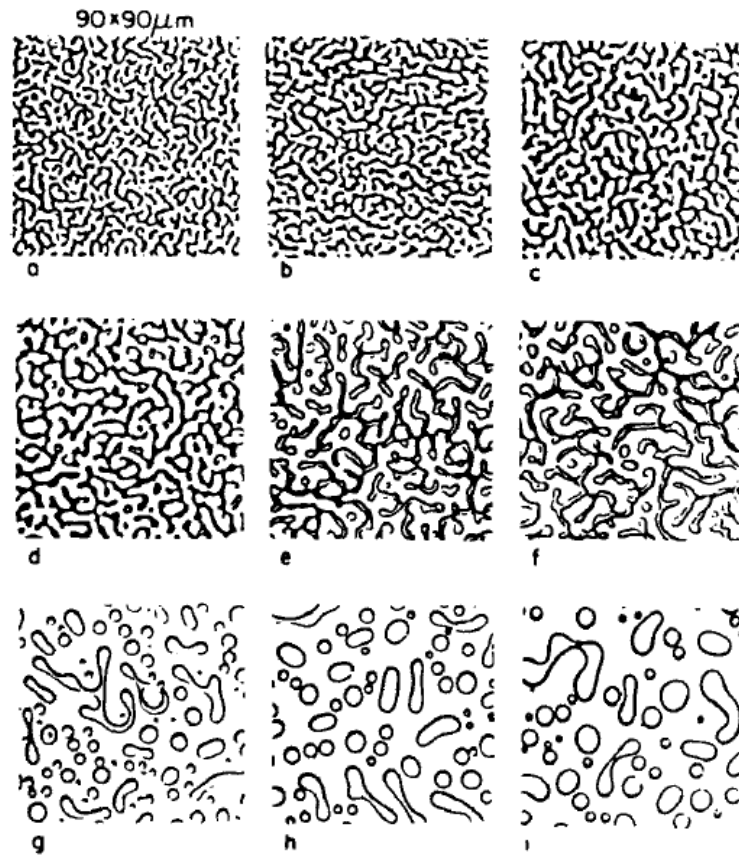


Figura 5 – Estágios finais, de a a i, da separação de fase via decomposição espinodal da mistura poliestireno/poli(vinil-metil-éter) [30].

A detecção reológica da temperatura de separação de fase (binodal) pode ser inferida pelo aumento do módulo elástico, pela presença de um pico na  $\tan \delta$  durante a varredura de temperatura em um ensaio dinâmico-mecânico e no aparecimento de dois picos no início da separação de fases no gráfico de Cole-Cole [51].

### 2.1.3. Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e parâmetros de interação

A determinação da  $T_g$  em misturas poliméricas pode fornecer uma idéia da extensão da miscibilidade, embora a presença de duas  $T_g$ 's pode não necessariamente indicar imiscibilidade, pois pode existir um estado macroscopicamente homogêneo detectado por métodos calorimétricos; entretanto métodos dinâmico-mecânicos podem

detectar domínios heterogêneos em uma escala submicrométrica [52]. Um método para prever a quantidade de fase amorfa em misturas poliméricas é a determinação do número de Tg's, pois a cada Tg corresponde uma fase amorfa [53].

Diversas relações para prever o comportamento da Tg para misturas poliméricas são originadas ou da teoria do volume livre ou de considerações termodinâmicas [54]. A dependência experimental da Tg em relação à composição foi inicialmente modelada para copolímeros. A equação empírica mais simples é a da regra das misturas, que considera uma simples média ponderal entre os componentes. As relações Tg *versus* composição em misturas miscíveis podem ser divididas em 3 categorias: misturas com interações fracas ou sem nenhuma interação específica; misturas com interações relativamente fracas e misturas com interações específicas fortes. As misturas com interações fracas apresentam um desvio negativo da regra das misturas (equação 11) [45].

$$Tg = w_1 Tg_1 + w_2 Tg_2 \quad \text{Equação 11}$$

onde  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $Tg_1$  e  $Tg_2$  representam respectivamente a fração mássica e as temperaturas de transição vítrea de cada polímero.

A forma logarítmica da regra das misturas é dada por Fried [55]:

$$\ln Tg = w_1 \ln Tg_1 + w_2 \ln Tg_2 \quad \text{Equação 12}$$

O modelo de Nielsen [55] é o mais geral para misturas binárias miscíveis na forma da regra das misturas e considera um parâmetro de interação :

$$Tg_M = X_1 Tg_1 + X_2 Tg_2 + I X_1 X_2 \quad \text{Equação 13}$$

onde  $X_i$  pode ser o volume, massa ou fração molar de cada polímero e  $I$  é um parâmetro de interação.

Outras equações freqüentemente usadas incluem a regra das misturas inversa, conhecida como equação de Fox [56]. A equação abaixo é uma aproximação da equação 20 quando se considera  $\Delta C_p.T_g = cte.$  e a razão entre as  $T_g$ 's próxima à unidade, aproximando o termo  $\ln T_g$  para  $T_g$ .

$$\frac{1}{T_{g,M}} = \frac{w_1}{T_{g_1}} + \frac{w_2}{T_{g_2}} \quad \text{Equação 14}$$

A equação de Fox, que leva ao desvio negativo da regra das misturas, é apropriada para misturas poliméricas onde as interações entre os componentes são fracas. A equação de Fox é baseada na aditividade dos volumes [55].

Com a aplicação da regra de Simha-Boyer à equação de Couchman ( $\Delta C_p.T_g = cte.$ ), onde  $\Delta C_p$  é a variação da capacidade calorífica, e  $K$  a razão da variação das capacidades caloríficas dos dois componentes, chega-se a equação de Utracki-Jukes [45]:

$$\ln T_g = \frac{w_1 \ln T_{g_1} + K w_2 \ln T_{g_2}}{w_1 + K w_2} \quad \text{Equação 15}$$

A equação de Gordon-Taylor (GT) originalmente derivada para copolímeros, considera aditividade de volumes (modelos de volume livre) [56,57]:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g_1} + K w_2 T_{g_2}}{w_1 + K w_2} \quad \text{Equação 16}$$

onde o parâmetro de Wood,  $K$ , está relacionado a parâmetros específicos em algumas equações derivadas teoricamente. Por exemplo, na equação de Gordon-Taylor,  $K$  tem o significado de:

$$K = \frac{\Delta\alpha_2}{\Delta\alpha_1} \quad \text{Equação 17}$$

onde  $\Delta\alpha_1$  e  $\Delta\alpha_2$  representam as variações dos coeficientes de expansão volumétrica dos componentes 1 e 2 no estado vítreo ou a razão dos incrementos de Cp. Um valor de  $K$  próximo à unidade é um indicativo de uma mistura amorfa intimamente misturada, que é tomado como evidência que o par polimérico é termodinamicamente miscível [58].

Kwei estendeu a equação de Gordon-Taylor considerando o parâmetro  $q$  que reflete a natureza e magnitude dessas interações [45,59].

$$Tg = \frac{w_1 T_{g1} + K w_2 T_{g2}}{w_1 + K w_2} + q w_1 w_2 \quad \text{Equação 18}$$

Outra equação que descreve o desvio da Tg da aditividade é a equação de Jenckel-Heusch, que tem a seguinte forma [60]:

$$Tg = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} + m(T_{g2} - T_{g1})w_1 w_2 \quad \text{Equação 19}$$

onde  $w_1$  e  $w_2$  são as frações mássicas dos componentes 1 e 2 na mistura e  $m$  é uma constante selecionada para otimizar o ajuste.

Couchmann, em uma série de artigos [61-67], enfatizou a teoria entrópica da dependência da Tg com a composição. A teoria considera que os sistemas miscíveis podem ser tomados como randômicos, uma simplificação comumente usada na teoria das soluções. Ele considerou a Tg uma transição de segunda ordem de Ehrenfest, e derivou uma série de equações a partir da continuidade do volume, da entropia ou da entalpia à Tg.

$$\ln T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad \text{Equação 20}$$

Para a determinação do parâmetro de interação, pode-se utilizar a equação de Lu e Weiss [68]

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + \frac{A w_1 w_2}{(w_1 + k w_2)(w_1 + b w_2)(w_1 + c w_2)^2}$$

Equação 21

onde  $A = \frac{-\chi R(T_{g1} - T_{g2})c}{M_1 \Delta C_{p1}}$

$$k = \frac{\Delta C_{p2} - w_1 \delta C_p^l}{\Delta C_{p1} - w_2 \delta C_p^g}$$

onde  $c = \rho_1 / \rho_2$ ,  $b = M_2 / M_1$ , onde  $\rho_i$  é a densidade do polímero  $i$  e  $M_i$  é a massa molar do mero do polímero  $i$ .  $T_{gi}$  é o valor da temperatura de transição vítrea do polímero  $i$ ,  $w_i$  é a fração mássica do polímero  $i$ ,  $\Delta C_{pi}$  é a variação da capacidade calorífica do polímero  $i$  à  $T_{gi}$  e  $\delta C_p^l$  é a variação do calor específico do componente no estado líquido e  $\delta C_p^g$  é a variação do calor específico do componente no estado vítreo.

As interações entre os componentes são responsáveis pelo desvio da  $T_g$  experimental da  $T_g$  prevista pelas equações. Esses desvios também podem ser ocasionados pela mistura não homogênea dos componentes [55].

As equações de Gordon Taylor, Fox e Couchman são capazes de descrever adequadamente o comportamento da  $T_g$  em função da composição onde ocorre desvio negativo da regra das misturas. Desvios positivos ocorrem em sistemas com interações intermoleculares fortes. Brekner *et al* [60] modificou a equação GT incluindo dois parâmetros ajustáveis que não podem ser determinados independentemente. Prud'homme e Lin correlacionaram qualitativamente os parâmetros  $k$  na equação de Gordon Taylor e  $q$  da equação de Kwei, com a força das interações em misturas binárias [69].

As equações que seriam aplicáveis ao sistema PVDF/PMMA seriam aquelas que descrevessem um comportamento de miscibilidade entre os dois componentes poliméricos representa

## **2.2. MISTURA DE POLÍMEROS SEMICRISTALINO-AMORFO**

Há uma forte redução da taxa de cristalização de polímeros cristalinos em misturas miscíveis com polímeros amorfos. Durante o processo de cristalização, o polímero amorfo se difunde para fora da frente de crescimento cristalino, i.e. ocorre uma exclusão [70,71]. A difusão rápida do componente amorfo para fora da frente de crescimento cristalino, devido à sua grande mobilidade, provoca um gradiente de concentração na frente de crescimento de fluxo. A existência deste gradiente foi confirmada pela distribuição de concentração observada por microscopia de ultravioleta. Por causa da existência do gradiente de concentração, a cinética de cristalização é não-linear, i.e., a velocidade de crescimento esferulítico é constante no início, mas diminui nos estágios finais [72,73]. Portanto, a taxa de cristalização é influenciada não só pela composição inicial do polímero fundido mas também por variações locais de composição. Isso faz com que apareça uma camada na interface de frações de baixa massa molar e frações estruturalmente irregulares do polímero cristalino. Esta camada afeta a taxa de cristalização de dois modos: o transporte de unidades cristalizáveis para a frente de crescimento cristalino fica afetado e a taxa de nucleação é reduzida devido à diminuição do ponto de fusão de equilíbrio nesta zona [74].

O estudo do comportamento da cristalização de misturas poliméricas pode fornecer informações sobre a miscibilidade, interação entre os componentes e mesmo o grau de dispersão [33]. A cinética de cristalização de polímeros relaciona forças geradas internamente, pelo excesso de energia livre no sistema, ao transporte de moléculas da fase líquida desordenada (fundida ou em solução) para uma fase ordenada sólida (cristal) e à rotação e rearranjo de moléculas na superfície do cristal [75].



A taxa de cristalização pode ser observada microscopicamente por meio da medida do crescimento de esferulitos sob condições isotérmicas, em função do tempo. O raio do esferulito geralmente cresce linearmente com o tempo. Este fato indica que o crescimento do cristal nas faces de crescimento é controlado por nucleação, em oposição ao crescimento controlado por difusão [75].

### 2.3. CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE POLÍMEROS

O estudo da cinética de cristalização é um fenômeno de grande importância no processamento de polímeros, sendo particularmente importante para a análise e projeto das condições de processamento. Vários métodos analíticos têm sido desenvolvidos para descrever a cinética de cristalização não-isotérmica de polímeros: o método modificado de Avrami [76-78]; o método de Ozawa [79]; o método de Ziabicki [80] e outros, tais como o método combinado Ozawa-Avrami [81].

Em um método calorimétrico isotérmico a fração de material cristalizável  $X_t$ , pode ser expressa como uma função do tempo de cristalização, conforme mostrado na equação 22 [82]:

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt} \quad \text{Equação 22}$$

onde  $\frac{dH_c}{dt}$  é taxa de evolução de calor em um intervalo infinitesimal  $dt$ ;  $t_0$ ,  $t$  e  $t_\infty$  são respectivamente os tempos iniciais, instantâneo e final de cristalização.

Em um experimento não-isotérmico, a cristalinidade relativa (fração de material cristalizável) mostrada na equação 22 pode ser expressa como função da temperatura e não do tempo, por meio da equação 23 [83].

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \quad \text{Equação 23}$$

onde  $\frac{dH_c}{dT}$  representa a entalpia de cristalização medida durante um intervalo de temperatura infinitesimal  $dT$ . O limite  $T_0$  denota a temperatura de cristalização inicial e  $T$  e  $T_\infty$  são as temperaturas no tempo  $t$  e após a finalização do processo de cristalização, respectivamente.

A temperatura  $T$  pode ser convertida em tempo de cristalização  $t$  por meio da seguinte equação [79]:

$$t = \frac{T_0 - T}{\phi} \quad \text{Equação 24}$$

onde  $\phi$  é a taxa de resfriamento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Uma das primeiras teorias desenvolvidas para explicar a cinética de cristalização em polímeros é baseada no trabalho de Avrami [76-78], que adaptou equações do estudo da metalurgia física para o estudo da cinética de cristalização isotérmica considerando a dependência do tempo de cristalização com a fração em volume de material cristalizado.

Entretanto, a teoria apresentava limitações para sua aplicação, e foi adaptada para o estudo da cinética de cristalização não-isotérmica de polímeros, que pode ser estudada pela seguinte equação modificada de Avrami [84].

$$X_T = 1 - e^{-Z_t t^n}$$

Equação 25

onde  $X_T$  é a cristalinidade relativa em diferentes taxas de resfriamento,  $n$  é o expoente de Avrami, que depende do mecanismo da cristalização e forma dos cristalitos (fibrila, disco, esferulito),  $Z_t$  denota a constante de velocidade de cristalização;  $t$  é o tempo decorrido durante o processo de cristalização.

Se o expoente de Avrami na cristalização não isotérmica está relacionado unicamente à velocidade de nucleação e à morfologia de crescimento dos cristalitos, deveria assumir valores inteiros. Entretanto, dados experimentais analisados na literatura mostram que o expoente de Avrami é um valor não inteiro, porque é influenciado pela massa molar e cristalização secundária [75]. Usando a equação 25 na forma logaritmica, a equação de Avrami pode ser expressa como:

$$\ln[-\ln(1 - X_T)] = \ln Z_t + n \ln t$$

Equação 26

Plotando  $\ln[-\ln(1 - X_T)]$  versus  $t$  para cada taxa de resfriamento, obtém-se uma reta de onde pode-se determinar os parâmetros  $n$  e  $Z_t$ . Deve ser considerado que na cristalização não isotérmica, os valores dos parâmetros  $n$  e  $Z_t$  são diferentes da cristalização isotérmica, devido ao fato que a temperatura varia constantemente no primeiro caso.

Como a taxa de cristalização não-isotérmica é dependente da velocidade de resfriamento, Jeziorny corrigiu a constante de velocidade  $Z_t$ , apresentando a equação 27, onde  $Z_c$  é a constante de velocidade de cristalização corrigida e  $\phi$  é a taxa de resfriamento [82]:

$$\ln Z_c = \frac{\ln Z_t}{|\phi|} \quad \text{Equação 27}$$

O tempo necessário para a cristalização de 50% da amostra, que é o tempo de meia-vida de cristalização,  $t_{1/2}$ , pode ser calculado a partir da constante de cristalização corrigida  $Z_c$  usando a equação seguinte:

$$t_{1/2} = \left( \frac{\ln 2}{Z_c} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 28}$$

Ozawa [79] propôs uma formulação matemática que modifica a equação de Avrami, considerando processos de transformação sob condições não isotérmicas. De acordo com Ozawa, a cristalinidade relativa  $X_T$  após resfriamento contínuo a uma taxa constante  $C$ , até uma temperatura  $T$ , pode ser determinado pela seguinte equação:

$$X_T = 1 - e^{-\frac{K_o(T)}{C^m}} \quad \text{Equação 29}$$

Onde  $K_o(T)$  é a “função de resfriamento do processo”, um parâmetro cinético que considera a geometria e a mudança da taxa de nucleação e crescimento dos cristais, e  $m$  é o chamado expoente de Ozawa.

Liu e colaboradores [81] propuseram um modelo cinético por meio da combinação das equações de Ozawa e Avrami. Como o grau de cristalinidade está relacionado à taxa de resfriamento  $|\phi|$  e o tempo de cristalização  $t$  ou temperatura  $T$ , a relação entre  $|\phi|$  e  $t$  pode ser definida para um dado grau de cristalinidade  $X_T$ . O método combinado Avrami-Ozawa pode ser expresso por meio da seguinte relação:

$$\ln|\phi| = \ln F(T) - b \ln t$$

Equação 30

$$\text{onde } F(T) = \left[ \frac{K^*(T)}{k} \right]^{\frac{1}{m}}$$

$F(T)$  refere-se ao valor da taxa de resfriamento escolhida na unidade de tempo de cristalização, quando o sistema alcança um determinado grau de cristalinidade;  $b$  é a razão entre o expoente de Avrami  $n$  e o expoente de Ozawa  $m$ .  $k$  é a constante de velocidade de cristalização e  $K^*(T)$  é a função de cristalização no resfriamento, que está relacionada à taxa global de cristalização e indica o quão rápido ocorre a cristalização. De acordo com a equação 30, a um dado grau de cristalinidade, o gráfico  $\log|\phi|$  versus  $\log t$  será uma reta com um coeficiente linear em  $\ln F(T)$  e uma inclinação de  $-b$ .

Alguns procedimentos matemáticos têm sido propostos na literatura para o cálculo da energia de ativação  $\Delta E_a$ . Dentre eles, o método de Kissinger [84] tem sido amplamente usado. Kissinger propôs um método para a determinação da energia de ativação  $\Delta E_a$  para o transporte de segmentos macromoleculares para a superfície em crescimento por meio do cálculo da variação do pico de cristalização com a taxa de resfriamento. Entretanto, o procedimento para a obtenção de  $\Delta E_a$  foi formulado para experimentos que utilizam aquecimento [86]. Outra limitação é que o método se aplica somente a processos cuja cinética pode ser representada adequadamente por um valor constante de  $E_a$  ao longo da região da varredura experimental de temperatura; entretanto, a energia de ativação efetiva da cristalização varia fortemente com a temperatura. Vyazovkin [86] mostrou que a colocação do sinal negativo para  $\phi$  é um procedimento matematicamente inválido, que torna a equação de Kissinger não aplicável aos processos que ocorrem no resfriamento. O uso de métodos de múltiplas taxas de aquecimento, tais como métodos isoconversionais são igualmente não aplicáveis à cristalização do fundido, porque requerem o cálculo do logaritmo da taxa de aquecimento, que é negativa para um processo de resfriamento e o uso do valor

absoluto pode invalidar os cálculos. Portanto, o método diferencial isoconversional de Friedman [87] e o método integral avançado isoconversional de Vyazovkin [88] são os mais apropriados. A equação de Friedman é expressa como [82]:

$$\ln\left(\frac{dX_T}{dt}\right)_{X_T,i} = C - \frac{\Delta E_{aX_T}}{RT_{X_T,i}} \quad \text{Equação 31}$$

Onde C é uma constante relacionada com  $f(X_T)$  e ao fator pré-exponencial (A).  $dX_T/dt$  é a taxa de cristalização instantânea em função do tempo a uma dada cristalinidade relativa. Por meio da seleção de graus apropriados de cristalinidade, os valores de  $dX_T/dt$  a um dado  $X_T$  são correlacionados à temperatura de cristalização correspondente a esse  $X_T$ , *i. e.*,  $T_{X_T}$ . Plotando o lado esquerdo da equação em relação à  $1/T_{X_T}$  uma linha reta deve ser obtida com um coeficiente angular igual a  $\frac{\Delta E_{aX_T}}{R}$ .

## 2.4. MISTURAS PVDF/PMMA

A compatibilidade do sistema PVDF/PMMA na fase fundida é atestada por vários autores [89-91]. A mistura PVDF/PMMA pode ser considerada parcialmente miscível, podendo exibir microestruturas mono ou multifásicas, dependendo das condições de temperatura, pressão e escoamento às quais está submetida [92-95]. O sistema, que é estável abaixo da temperatura de transição vítrea correspondente pode sofrer separação de fase quando sujeito ao aquecimento acima da Tg [93]. Abaixo da Tm do PVDF, ocorre cristalização a partir do estado fundido, em concentrações acima de 50% [17]. Esse fenômeno produz um sistema de duas fases, consistindo de uma fase cristalina, onde o PVDF está presente e uma fase amorfa composta de PVDF e PMMA [93,96]. Enquanto alguns autores relatam que o PVDF cristaliza quando resfriado a partir do fundido em misturas que contém PVDF acima de 40% em massa [17], outros relatam que a concentração limite para não ocorrer separação de fase é 50% em

massa de PVDF [17,92,96]. Entretanto, alguns autores estabeleceram que misturas com teores de PVDF acima de 40% em massa conduzem à formação de um composto semicristalino baseado em uma fase cristalina de PVDF, uma fase amorfa composta de PVDF/PMMA e uma interfase cristalino-amorfa [93,97]. Paul *et al.* destacaram que esse sistema apresenta um comportamento LCST com ponto de névoa em torno de 330°C, acima da temperatura de decomposição do PMMA (220°C), para misturas com alto teor de PVDF [98].

Técnicas de caracterização, tais como ressonância magnética nuclear, se constitui em uma ferramenta valiosa para obtenção de informações a respeito da distribuição de domínios das misturas e interações entre os dois componentes. A ressonância magnética nuclear de baixo campo é uma técnica que pode ser usada para medir o tempo de relaxação *spin*-rede de hidrogênio ( $T_1H$ ) de materiais [99-102]. O processo pelo qual o sistema de *spins* atinge o equilíbrio a partir de um estado de não equilíbrio é denominado relaxação. O mecanismo em que o sistema de *spins* no estado de maior energia perde energia para o ambiente para recuperar o equilíbrio térmico é chamado de relaxação *spin*-rede, caracterizado pelo tempo  $T_1$ . A eficiência do processo pode ser correlacionada com fatores como temperatura, viscosidade em solução, tamanho molecular e estrutura. No caso de polímeros em solução é geralmente curto, mas para sólidos pode ser bastante longo. Portanto, o valor está intrinsecamente relacionado à morfologia do sistema. Estruturas compactas atrasam o processo de relaxação, enquanto a introdução de domínios amorfos torna o sistema mais móvel, o que diminui o tempo de relaxação. Além dos tempos de relaxação, as variações de mobilidade registradas para as amostras examinadas podem ser correlacionadas com os efeitos observados relativos ao tipo de mistura empregada [101,102].

Por meio de medidas de tempos de relaxação em RMN de  $^{19}F$  ao longo de uma faixa de temperatura, chegou-se à conclusão que uma fração substancial de moléculas de PVDF nas regiões amorfas contem cadeias de PMMA em distâncias vizinhas, o que é evidenciado por um grau de mistura íntima de PVDF e PMMA em uma escala molecular [103].

Na patente US 5.023.123 [104] é relatado que a compatibilidade entre os dois polímeros pode ser entendida como consequência direta da repulsão entre as subunidades CH<sub>2</sub> e CF<sub>2</sub> do PVDF, bem como a repulsão entre a parte alifática e o grupo éster do PMMA; a compatibilidade entre o PVC e o PMMA pode ser interpretada de forma análoga. O assunto é ainda controverso.

#### **2.4.1. Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF – características gerais**

A disposição simétrica espacial dos átomos de hidrogênio e flúor ao longo da cadeia polimérica do PVDF confere uma polaridade que influencia a solubilidade, propriedades dielétricas e a morfologia. A cristalinidade do PVDF varia de 35 a 70%, dependendo da história térmica. O dipolo formado pelos grupos CH<sub>2</sub> e CF<sub>2</sub> do mero faz com que o polímero seja solúvel em solventes polares, tais como dimetilformamida, tetrahydrofurano, acetona e ésteres. O efeito de blindagem dos átomos de flúor adjacentes aos grupos CH<sub>2</sub> confere ao polímero alta resistência química e alta estabilidade térmica. Os principais fatores que influenciam as propriedades do PVDF são a massa molar, a distribuição da massa molar e a extensão de irregularidades ao longo da cadeia polimérica, ou seja a proporção de ligações cabeça-cauda e cabeça-cabeça, além da forma cristalina. As formas cristalinas do PVDF envolvem formas lamelares esferulíticas. As diferenças em tamanho e na distribuição dos domínios, além da cinética de crescimento cristalino, estão relacionadas ao método de polimerização [105].

A piezoelectricidade do PVDF é uma de suas principais características e tem sido estudada desde o final da década de 70 [106-108]. O efeito piezoelétrico consiste na produção de uma polarização elétrica em um material por meio da aplicação de uma deformação mecânica [108]. É conhecido que a piezoelectricidade em filmes de PVDF vem da alta polarização residual, que é maior em regiões cristalinas do polímero comparada às regiões amorfas. Portanto, o aumento do grau de cristalinidade no PVDF



pode ser considerado um aspecto importante para a obtenção de propriedades piro e piezoelétricas altas [109].

As fases polimórficas do PVDF estão presentes em diferentes proporções, dependendo da pressão, intensidade do campo elétrico, temperatura de cristalização a partir do fundido e das condições de cristalização a partir de diferentes solventes [110].

A forma cristalina *alfa* é obtida pela cristalização do PVDF a partir do estado fundido em temperaturas abaixo de 150°C em estruturas esferulíticas, consistindo de cristais monocínicos, na conformação TGTG'. A conformação das cadeias da forma *alfa* é polar com as contribuições dos momentos de dipolo tanto normal quanto paralelo à cadeia. Na conformação da forma *alfa*, os átomos de flúor e hidrogênio estão localizados alternadamente em cada lado da cadeia; entretanto a célula unitária não apresenta polarização espontânea, porque a polaridade estrutural intrínseca é neutralizada devido ao empacotamento antiparalelo das cadeias [109].

A forma cristalina *beta* possui uma estrutura ortorrômbica com as cadeias na conformação planar *zig zag* (TTTT) com os átomos de flúor de um lado e os hidrogênios de outro. Pode ser obtida a partir de deformação mecânica de amostras extrusadas ou moldadas por compressão, a temperaturas próximas à fusão [110]. Por meio de deformação mecânica da forma *gama*, obtém-se a forma *beta* [109]. A forma *beta* apresenta o maior empacotamento molecular dentre as formas cristalinas do PVDF [109]. A fase *beta* é composta de pequenos cristalitos com dimensões de 10 nm organizados em grupos de lamelas, com fase intralamelar amorfa parcialmente orientada [105]. Uma terceira forma cristalina, forma *gama*, é obtida a partir da forma *alfa* por cristalização do fundido sob alta pressão, sendo propostas estruturas de célula unitária ortorrômbica com conformação T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub>G'; e uma estrutura monocínica. A Figura 6 mostra as principais formas cristalinas apresentadas pelo PVDF [105].

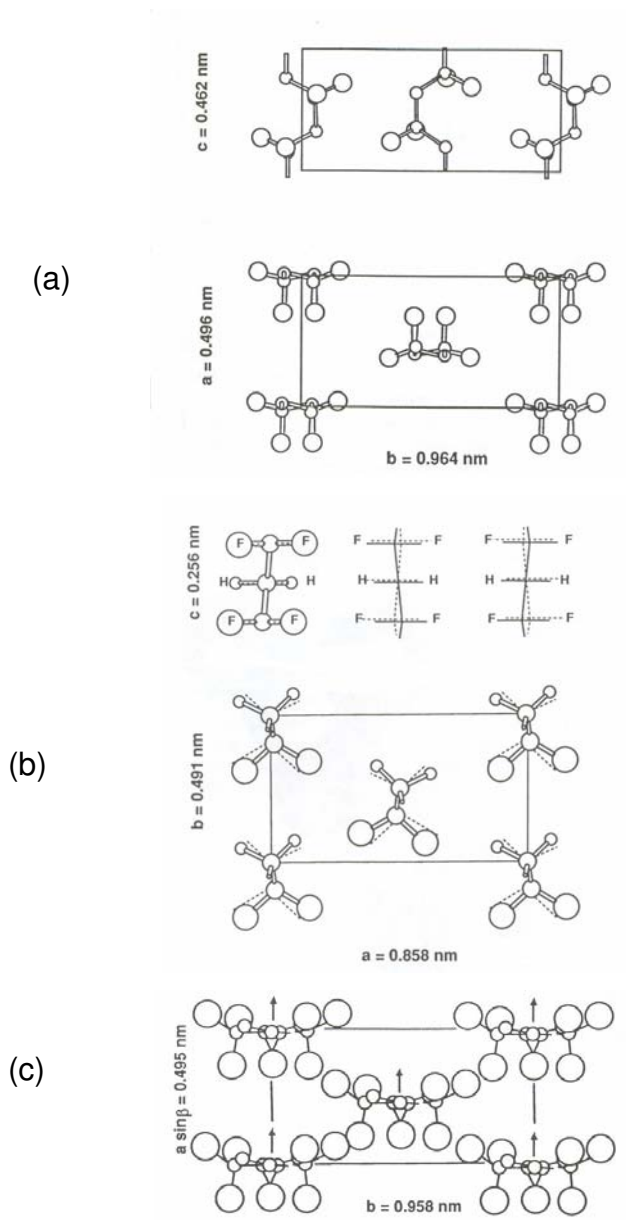


Figura 6 - Formas cristalinas do PVDF (a) *alfa*; (b) *beta*; (c) *gama* [105].

Outras formas cristalinas constituem em derivações das formas principais. A forma *delta*, ou *alfa* polar pode ser obtida por meio da aplicação de um campo elétrico entre 100 e 300MV/m, no PVDF em estado sólido na forma *alfa*. Acima de 300 MV/m, a forma *alfa* polar é transformada na forma *beta* [109]. A forma *delta* possui dois meros e duas cadeias na conformação molecular TGTG' contidas em uma célula unitária

ortorrômbica [110]. A forma *epsilon* possui um empacotamento de cadeias apolar na conformação  $T_3GT_3G'$ , sendo uma forma análoga à fase *gama* polar [105].

A forma *beta* orientada é obtida por estiramento de filmes da fase *alfa* a temperaturas entre 70 e 100°C. A forma *beta* não orientada pode ser obtida por cristalização a partir de solventes como DMF e DMA a temperaturas abaixo de 70°C [111]. Estudos de difração de raios X e RMN no estado sólido mostram que, quando termicamente tratado e estirado, o PVDF apresenta inevitavelmente uma mistura de fases *alfa* e *beta*. O PVDF extrusado possui 95% *alfa* e 5% *beta*, e após o estiramento o polímero fica com 95% *beta* e 5% *alfa* [112].

A forma *gama* polar pode ser obtida a partir tanto de soluções como de cristalização a temperaturas acima de 160°C ou por recozimento da fase *alfa* entre 175 e 185°C. Dados de DSC mostraram o aparecimento de três curvas endotérmicas para amostras cristalizadas acima de 152°C, atribuídos à fusão das formas *alfa*, *beta* e *gama*, em ordem crescente de temperatura [110,113].

Na fusão do PVDF os diversos picos registrados podem ser associados não só à presença de diferentes formas cristalinas, mas também a cristallitos de diferentes tamanhos. A fusão da forma cristalina *gama* ocorre a temperaturas acima das temperaturas de fusão dos cristallitos do tipo *alfa* e *beta*; entretanto, as temperaturas de fusão variam consideravelmente com a massa molar e com os parâmetros de processamento, tais como pressão. Em amostras de filmes de PVDF analisadas por DSC, o pico de cristalização da forma *alfa* aparece entre 157 e 177°C, enquanto que o pico de cristalização *gama* aparece entre 187 e 197°C [114].

Sajkiewicz [115] mostrou que o pico exotérmico de cristalização de amostras resfriadas a várias taxas de resfriamento está situado entre 147 e 80°C. Abaixo de 70°C um pico pequeno adicional exotérmico é registrado, que já havia sido relatado durante resfriamento e aquecimento de PVDF em trabalhos anteriores.

O PVDF apresenta três transições moleculares: *alfa* entre 60 e 80°C, *beta* em torno de -20 e -40°C e *gama* entre -70 e -80°C que são interpretadas diferentemente, por vários autores [92,98]. Os autores referidos usam como base da interpretação o trabalho de Yano [116], que usou amostra plastificada. Segundo Guney [114], o PVDF apresenta duas transições principais – a principal sendo a Tg, em torno de -37°C, associada à fase amorfa e uma segunda Tg, associada à interfase amorfo-cristalina, entre 30 e 60°C. Transições acima de 60°C são atribuídas a fenômenos pré-fusão [117].

Estudos de DMA indicam três relaxações principais no PVDF: *gama*, em torno de -80°C, atribuída a movimentos locais de cadeia; relaxação *beta*, ou Tg inferior, em torno de -32°C, atribuído a movimentos da cadeia principal de grande amplitude, e relaxação *alfa*, ou Tg superior, em torno de 40°C, atribuída a movimentos de cadeias em dobras nas superfícies lamelares [118].

#### **2.4.2. Poli(metacrilato de metila) – PMMA**

A família dos polímeros acrílicos compreende acrilonitrila, acrilatos, metacrilatos e copolímeros. O poli(metacrilato de metila) é dentre os polímeros metacrílicos o mais comercializado. Da mesma forma que os outros polímeros lineares, as propriedades mecânicas e térmicas dos polimetacrilatos são fortemente dominadas pela atração intermolecular, simetria espacial e rigidez da cadeia [119].

O PMMA é o mais usado em aplicações que requerem rigidez, devido à sua transparência e uma combinação de rigidez, densidade e moderada tenacidade. A Tg é cerca de 105°C e o baixo índice de refração faz com que o PMMA seja um excelente material para aplicações óticas, tais como lentes [119].

Polimetacrilatos, especialmente PMMA, são usados como auxiliares de processo para PVC. A mistura PVC/PMMA é um sistema conhecido onde interações específicas do tipo ligação hidrogênio envolvendo o hidrogênio *alfa* do PVC e o grupo carbonila do PMMA, foram demonstradas por FT-IR [120].

A viscosidade do PMMA a condições usuais de processamento é maior que polímeros tais como polietileno, polipropileno ou poliestireno. Como os demais polímeros amorfos, o acrílico apresenta um valor baixo do índice da lei das potências, indicando que sua viscosidade no estado de fluxo é sensível à taxa de cisalhamento. Os polímeros acrílicos também possuem um baixo índice de consistência, indicando que sua viscosidade é muito sensível a variações de temperatura, principalmente a temperaturas próximas a sua T<sub>g</sub>. A alta viscosidade do acrílico conduz a superaquecimento se velocidades de rosca altas são usadas [121].

Mecanismos da degradação térmica do PMMA têm sido estudados [122,123], bem como mecanismos cinéticos [124,125]. O PMMA apresenta baixa degradação abaixo de 250°C; entretanto, a taxa de degradação aumenta rapidamente acima de 280°C. O PMMA inicia sua decomposição principalmente nas extremidades da cadeia. A degradação tem início lentamente a 220°C, e com aquecimento subsequente a 305°C ocorre a degradação completa [126].

Durante o processo de aquecimento, o PMMA exibe bolhas numerosas a 150°C, atribuídas a vapor de monômero oriundo da decomposição térmica [127]. A taxa de despropagação térmica depende do grau inicial de polimerização do polímero, dependência que tem sido usada para identificar o mecanismo de degradação térmica. Alguma degradação pode ocorrer por eliminação de grupo lateral, levando a produção de produtos insaturados [123].

### **2.4.3. Características da mistura**

PVDF é miscível com PMMA e imiscível com membros maiores da série dos metacrilatos, tais como poli(metacrilato de propila) poli(metacrilato de isopropila) e poli(metacrilato de isobutila). Misturas PVDF/PMMA possuem uma microestrutura complexa composta de uma fase cristalina de PVDF e uma fase amorfa de

PVDF/PMMA, que inclui regiões ricas em PVDF e outras ricas em PMMA, em um sistema com fases separadas [128].

Hahn, a partir de medidas de relaxação dielétrica, concluiu que a transição *beta* do PVDF é proveniente da interfase cristal-fase amorfa, onde o PMMA está completamente excluído [96]. Entretanto, Mijovic *et al.* [129] relataram que esses resultados não podem ser generalizados, pois foram realizados em uma faixa estreita de frequência. Mijovic conclui que os picos de perda dielétrica para misturas de diferentes composições em uma determinada região de frequência não aparecem na mesma frequência; ao invés, são deslocados para frequências maiores com o aumento do teor de PMMA, e, portanto, devem ter diferentes características de relaxação. Portanto, a temperatura da relaxação *alfa* varia com a composição da mistura. Paul e Altamirano [98] observaram um deslocamento da tan delta para temperaturas menores (maiores frequências) com o aumento do teor de PMMA.

Dois modelos têm sido propostos para descrever a morfologia de fase de misturas miscíveis de PVDF com outros polímeros. O primeiro modelo é um modelo de três fases composto de lamelas cristalinas, uma interfase cristal-fase amorfa e uma fase amorfa misturada. Este modelo é originado a partir de dados de espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS). Neste modelo, a transição *beta* é correspondente à transição cristal-amorfo. O segundo modelo é baseado na coexistência de fases amorfas misturadas, regiões cristalinas imperfeitas e domínios cristalinos de PVDF quase puros, consistindo de fases cristalinas e amorfas. Este modelo é baseado em dados de análise dinâmico-mecânica (DMA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) [130].

A existência de uma interfase cristal-fase amorfa em polímeros semicristalinos lamelares, que teria propriedades diferentes da fase totalmente amorfa foi demonstrada em misturas de polímero cristalino-não cristalino, por estudos de relaxação dielétrica. Esta interfase é originada devido a dificuldades de empacotamento. A partir de estudos de espalhamento de raios X foi determinado que o material amorfo está localizado

totalmente dentro dos esferulitos nessas misturas e que está localizado dentro das regiões amorfas entre as lamelas de PVDF. Por isso foi proposto que haja uma separação de fase parcial que ocorre nas regiões interlamelares e isso foi relacionado com a existência da interfase cristal-fase amorfa no PVDF. A formação da interfase foi considerada uma propriedade intrínseca de cristais lamelares de PVDF, já que as cadeias de PVDF são conhecidas por conter quantidades consideráveis de defeitos cabeça-cabeça e cauda-cauda. Tal interfase expelle o segundo componente, o PMMA, apesar de sua interação favorável com o PVDF. Isto dá origem a regiões amorfas de duas fases [131]. Existe portanto três fases, consistindo de uma região contendo regiões cristalinas, uma interfase amorfa consistindo de PVDF puro e uma fase amorfa mista. Hoje é aceito que a morfologia de polímeros cristalinos consiste de uma fase lamelar, uma fase amorfa e uma interfase cristal-fase amorfa [97,131].

Dependendo de fatores que incluem as condições de cristalização, interação entre os componentes, o componente amorfo pode se localizar na zona interlamelar entre as lamelas cristalinas; ser excluído da zona interlamelar, mas estar confinado nos esferulitos ou ser rejeitado parcialmente ou totalmente dos esferulitos, resultando na formação de uma matriz na qual os esferulitos estão inseridos [131]. Mijovic [128] concluiu que a morfologia de misturas PVDF/PMMA é melhor representada pela localização interlamelar do componente amorfo. Isso é corroborado pelos estudos de Morra e Stein [89] que mostraram por meio de SAXS que a espessura da região amorfa entre as lamelas cristalinas aumenta com o aumento do PMMA.

No espectro de relaxação dielétrica, o pico relacionado ao processo *alfa-a* aparece para o PMMA acima de 130°C. Portanto, se o PVDF e PMMA estão homogêneamente misturados na fase amorfa interlamelar, um pico único do processo *alfa-a* é esperado aparecer a temperaturas maiores que 0°C. Em PVDF puro, um pico acima de 30°C é assinalado como processo *alfa-c* da fase cristalina, caracterizada pela mudança conformacional TGTG´ - G´TGT, ao longo do eixo da cadeia [128].

Na mistura PVDF/PMMA, podem ser distinguidos 4 mecanismos de relaxação [128]: relaxação *alfa-a*, associada à movimentos segmentais locais na interfase cristal-fase amorfa; *alfa-c*, relacionada às imperfeições na fase cristalina do PVDF; *alfa-m*, atribuída à movimentos moleculares na fase miscível amorfa PVDF/PMMA e uma relaxação *beta* em cada componente.

Em uma mistura miscível, a cristalização do PVDF é restrita pela mistura com o PMMA, porque o processo de difusão do PVDF para a superfície do cristal é obstruído, devido à interação atrativa com o PMMA [130]. Trabalhos de Tsutsumi *et al.* [131] verificaram que a inclusão do PMMA em teores menores que 30% em massa favorece a cristalização da forma *beta* diretamente do fundido. Estudos de FTIR mostraram que PVDF/PMMA 70/30 leva à forma *beta* quando a mistura é resfriada rapidamente a partir do estado fundido e recozida a temperaturas mais altas [132].

#### **2.4.4. Comportamento térmico**

Estudos de misturas de PVDF/PMMA obtidas tanto a partir do estado fundido quanto de solução indicam que o aumento do teor de PMMA na mistura resulta em um aumento na T<sub>g</sub> e em uma diminuição na temperatura de fusão e de cristalização do PVDF [15,47].

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar o abaixamento da temperatura de fusão em sistemas poliméricos cristalino-amorfo. Para misturas PVDF/PMMA, tem sido sugerido que efeitos morfológicos como tamanho e perfeição das regiões cristalinas são responsáveis pelo abaixamento da T<sub>m</sub>. Entretanto, Nishi e Wang [47] observaram que  $\phi$ , que é um parâmetro morfológico da equação proposta pelos autores para cristalização isotérmica, é independente da composição; além disso, se os efeitos morfológicos forem significativos, o comportamento na fusão deveria ser mais suscetível à variações na taxa de aquecimento.



O abaixamento da  $T_m$  do PVDF e o aumento da  $T_g$  com o aumento da concentração de PMMA, reduz o intervalo onde ocorre a cristalização. A mistura, que é estável abaixo de sua  $T_g$ , pode sofrer separação de fase sob aquecimento acima da  $T_g$ . Por meio de raios X e FTIR, concluiu-se que entre 60 e 75% em massa de PVDF ocorre formação da forma *beta* após a separação de fases. Para valores acima de 80%, ocorre formação da forma *alfa* [131,132]. Léonard et al. [132] mostraram que a forma *beta* do PVDF pode ser obtida diretamente para uma composição PVDF/PMMA 70/30 recozida por 30 minutos, enquanto que para a mistura resfriada lentamente do estado fundido a fase *beta* praticamente é inexistente, em qualquer faixa de composição.

Dados da literatura mostram que as misturas PVDF/PMMA apresentam duas transições vítreas: a 60°C e -40°C. A primeira corresponde a provavelmente à  $T_g$  da fase amorfa referente a 50/50 PVDF/PMMA; a segunda ocorre próximo à transição *beta* do PVDF. Essa transição não é alterada significativamente com a adição de PMMA até 40%. Segundo Hirata e Kotaka [93], ocorre separação de fase no fundido em misturas que exibem cristalização no resfriamento.

Conforme já mencionado, em PVDF puro obtido por resfriamento a partir do estado fundido, a fase *alfa* é predominante e a transição da fase *alfa* para a *beta* pode ser induzida por estiramento. Resfriamento rápido ou mistura com PMMA produz mais fase *beta* por meio do aumento da temperatura de nucleação *beta* e por meio do aumento da quantidade de conformações TT do PVDF devido a interações específicas com PMMA. Essas interações intermoleculares resultam no deslocamento de picos de absorção e/ou aparecimento de novas absorções no espectro infravermelho. O pico a 1716  $\text{cm}^{-1}$  no espectro de subtração no infravermelho mostra que a banda característica de carbonila a 1730  $\text{cm}^{-1}$  sofre um deslocamento para baixas frequências devido a interações específicas entre os grupos carbonila do PMMA e grupos metileno do PVDF. A presença da banda a 882  $\text{cm}^{-1}$  característica de seqüências curtas *trans* de PVDF sugere que as seqüências *trans* no estado fundido podem aumentar após adição de PMMA. Tal aumento é atribuído à suposição que as conformações totalmente *trans* do PVDF permitem interações mais eficientes com o PMMA, que tem conformações

estáveis totalmente *trans* que superam as conformações *trans-gauche* mesmo no estado fundido da mistura [133].

#### **2.4.5. Aplicações**

O PVDF, que pode ser misturado a polímeros amorfos para melhorar as propriedades óticas é comumente usado para revestimentos industriais, como com misturas com PMMA-co-poli(acrilato de etila) [134]. As misturas PVDF/PMMA podem ser aplicadas em géis poliméricos eletrólitos, usados como fonte de energia recarregável, misturados com sal de lítio e um plastificante. O PVDF possui alta permissividade, relativamente baixo fator de dissipação e alta constante dielétrica, o que ajuda a maior ionização dos sais de lítio, fornecendo uma grande quantidade de carreadores de carga [22].

Diversas patentes estão relacionadas à produção de lâminas coextrusadas [135-140]. As patentes US 5.132.164 [141], US 5.256.472 [142], US 6.306.971 [143] e US 7.033.671 [144] se referem à composições de PVDF e elastômeros e poli(cloreto de vinila) clorado e poliamida.

Revestimentos em pó baseados em PVDF obtidos por diversos métodos têm sido descritos em patentes [145-149]. A patente US 6.362.271 B1 [150] descreve misturas a base de PVDF para revestimentos arquitetônicos. A patente US 5.034.460 [151] está relacionada a revestimentos baseados em PVDF. A patente US 5.229.460 [152] descreve um método para preparação de um revestimento baseado em um polímero fluorado.

As patentes US 4.615.848 [153], US 4.820.586 [154] e US 4.606.871 [155] se referem a método para fabricação de um filme que apresenta propriedades piroelétricas e piezoelétricas. A patente US 6.492.762 B1 [156] compreende transdutores piezoelétricos de multicamadas poliméricas, sendo as camadas constituídas de PVDF.

Patentes referentes à misturas de PVDF com diversos polímeros e compatibilizantes estão descritas na literatura. A patente US 5.959.022 [157] descreve uma mistura polimérica contendo PVDF e polímeros com grupamentos imida, que aumentam a dureza e resistência à abrasão do PVDF. A patente US 6.093.772 [158] descreve compatibilizantes para sistemas imiscíveis, tais como PVDF/poliolefinas e PVDF borracha de etileno-propileno. A patente US 6.313.222 [159] descreve uma mistura polimérica miscível de PVDF e poliimida aromática, com características superiores de propriedades mecânicas e dureza, onde a poliimida age como agente nucleante para o PVDF. A mistura de PVDF com resina acrílica, geralmente na proporção de PVDF/PMMA 70:30 resulta em redução do módulo de elasticidade, aumento da resistência ao calor, dureza e abrasão. A patente US 6.083.627 [160] descreve misturas entre PVDF e poliamida 11 ou 12 tendo menos de 45% em massa de PVDF para uso como revestimento em pó para substratos metálicos. A patente US 6.777.484 B2 [161] descreve composições de poliolefinas graftizadas com misturas de polímeros fluorados e acrílicos.

A patente US 6.989.427 [162] refere-se a misturas de PVDF a um copolímero tribloco ABC com o objetivo de melhorar a resistência ao impacto do PVDF e “afinar” a morfologia do PVDF. A patente US 6.790.870 B1 [163] descreve um método de produção de uma espuma microcelular baseada na mistura de PVDF/ PMMA com CO<sub>2</sub> supercrítico.

A patente US 6.940.211 B2 [164] se refere ao uso do PVDF como polímero eletroativo para transdutores e atuadores. A patente US 6.781.284 B1 [165] está relacionada a polímeros eletroativos que são pré-deformados para produzir energia mecânica a partir de energia elétrica. A patente US 5.505.870 [166] se refere a material laminado piezoelétrico compósito composto de material cerâmico, com silano e PVDF. A patente US 6.812.509 B2 [167] se refere a uma célula de memória composta, dentre outros componentes, de polímero ferroelétrico, como o PVDF.

A patente US 6.811.911 [168] está relacionada com matrizes condutoras iônicas, membranas e eletrodos, particularmente com membranas compostas de filme polimérico. A patente US 6.828.065 B2 [169] está relacionada a eletrólitos poliméricos caracterizados por alta condutividade iônica a temperatura ambiente e que seja capaz de ser formado em uma configuração de filme muito fino, para uso em baterias de lítio.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. GERAL**

O objetivo geral desta tese foi avaliar a influência do tipo de processamento, no estado fundido, de misturas poli(fluoreto de vinilideno)/poli(metacrilato de metila) (PVDF/PMMA) nas propriedades térmicas, reológicas e químicas, através da determinação de parâmetros reológicos, termodinâmicos e cinéticos, além do estudo da influência do PMMA nas fases cristalinas do PVDF.

#### **3.2. ESPECÍFICOS**

- Investigar a microestrutura e morfologia das misturas PVDF/PMMA em função da composição por meio de análise espectroscópica e microscopia.
- Estudar a cinética da cristalização não-isotérmica das misturas PVDF/PMMA em função da composição e do tipo de processamento, utilizando modelos teóricos de Avrami e modificados.
- Avaliar o comportamento viscoelástico das misturas no estado fundido em função da composição e tipo de processamento.
- Avaliar a influência do tipo de processamento nas fases cristalinas do PVDF nas misturas PVDF/PMMA.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1. MATERIAIS UTILIZADOS**

- Poli(fluoreto de vinilideno), tipo *Kynar 740*,  $M_n = 100.000$  g/mol e  $M_w = 156.000$  g/mol [170]; MFI (ASTM D1238) = 6,0 g/10 min [171], procedência Arkema, doado por Autotravi Borrachas e Plásticos Ltda;
- Poli(metacrilato de metila), tipo *Plexiglas V052*, MFI (ASTM D1238) = 2-3,7 g/10/min [172], procedência Atofina, doado por Autotravi Borrachas e Plásticos Ltda.
- Clorofórmio, P.A., Quimex.

### **4.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS**

- Reômetro de torque, Haake, Rheocord 9000, com câmara de mistura Rheomix 600, rotor do tipo roller;
- Misturador de alta velocidade tipo Drais (MH-50), M.H. Equipamentos Ltda.;
- Serra-fita;
- Prensa hidráulica com aquecimento, Schulz;
- Prensa hidráulica sem aquecimento, Schulz;
- Calorímetro diferencial de varredura, DSC-50, Shimadzu;
- Analisador termogravimétrico, TGA-50, Shimadzu;
- Reômetro de placas paralelas, Physica MCR-101, Anton Paar;
- Analisador termodinâmico-mecânico (DMTA), 2980, TA Instruments;
- Espectrômetro de infravermelho, Perkin Elmer, modelo 1720X;
- Equipamento de ressonância magnética nuclear, espectrômetro Maran Ultra 23 Resonance, Oxford – UK.

### **4.3. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PVDF/PMMA**

Neste item são apresentados os métodos de preparação das misturas no estado fundido em reômetro de torque e em misturador de alta velocidade tipo Drais.

#### **4.3.1. Processamento em reômetro de torque**

As amostras foram processadas em um reômetro de torque utilizando rotores do tipo *roller*, sendo considerado nesta tese um misturador de baixo cisalhamento (LSM). As misturas foram processadas a 190°C utilizando velocidades de 30, 60 e 100 rpm por aproximadamente 20 minutos, nas proporções em massa de 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100 de PVDF/PMMA.

O cálculo da massa de polímero utilizada na câmara de mistura do reômetro foi realizado da seguinte forma: como a câmara de mistura possui um volume livre de 69 cm<sup>3</sup>, e os rotores utilizam aproximadamente 30% deste volume; foi utilizado 70% do volume livre da câmara como volume base. A massa a ser introduzida na câmara do equipamento foi calculada por meio da média ponderal das densidades dos polímeros (para o PVDF, 1,76g/cm<sup>3</sup>, para o PMMA, 1,19 g/cm<sup>3</sup>).

#### **4.3.2. Processamento em misturador do tipo Drais**

Para o cálculo das massas utilizadas no misturador do tipo Drais, um misturador de alto cisalhamento (HSM), as misturas PVDF/PMMA foram feitas utilizando as mesmas proporções que no reômetro de torque e uma massa total de 65g. A câmara de mistura possui um volume livre de 80 cm<sup>3</sup>. Neste tipo de misturador, os componentes são fundidos pela ação do atrito entre os componentes, o rotor e a câmara. O equipamento do tipo Drais funciona com duas velocidades de rotação, a primeira (velocidade 1) corresponde à velocidade de partida, sendo a fase de pré-mistura e fragmentação; nesta velocidade o motor do equipamento apresenta o maior torque e sua velocidade é 2.565 rpm. A segunda velocidade, de 5.145 rpm (velocidade

2) corresponde à fase de homogeneização. A mudança da primeira para a segunda velocidade foi definida quando a leitura da corrente elétrica do equipamento estabilizou. As misturas foram inicialmente processadas na velocidade 1, para a obtenção da pré-mistura. Em média o tempo de processamento foi de aproximadamente 1 minuto. Após o processamento, as amostras foram retiradas do misturador e esfriadas à temperatura ambiente.

#### **4.4. CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS MISTURAS**

Neste item são apresentados os métodos para a determinação de viscosidade e taxa de cisalhamento a partir de dados de reometria de torque, e o procedimento utilizado na análise de reometria de placas paralelas.

##### **4.4.1. Reometria de torque**

A viscosidade foi determinada por meio da derivação de Porter mostrada no item 2.1.1.

Para a estimativa da tensão de cisalhamento média ( $\bar{\tau}$ ) e da taxa de cisalhamento média ( $\bar{\dot{\gamma}}$ ), foram utilizadas as constantes determinadas por Goodrich e Porter, segundo as equações (5) e (6). A razão de velocidades entre os rotores é 3/2, de acordo com dados técnicos [39]. Nesta Tese, foi considerado o valor médio da velocidade dos rotores.

O tempo necessário para a estabilização do torque, bem como a energia mecânica para o processamento foram calculados segundo as eq. (7) e (8). Para a determinação desse tempo, foi usado o primeiro intervalo de medida, onde  $\frac{d\bar{M}}{dt} = 0$ . Essa relação é válida a partir do ponto onde os valores de potência estiverem estabilizados.



#### **4.4.2. Reometria de placas paralelas**

Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro de placas paralelas. Os ensaios em modo rotacional e oscilatório foram realizados em atmosfera de nitrogênio a 190°C.

##### **4.4.2.1. Modo rotacional**

Os ensaios em modo rotacional foram realizados para as amostras de PMMA processadas na câmara de mistura com reômetro de torque nas velocidades de 30, 60 e 100 rpm. Foram utilizados corpos de prova na forma de pastilhas de 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A distância entre as placas foi de 1mm. A variação da viscosidade cinemática foi realizada em taxas de cisalhamento de  $10^{-3}$  a  $10s^{-1}$ .

##### **4.4.2.2. Modo oscilatório**

Neste experimento foram utilizadas as amostras processadas no reômetro de torque a 100 rpm e no misturador do tipo Draï. Os corpos de prova foram moldados por compressão a 190°C, em prensa hidráulica. As medidas foram feitas dentro do regime viscoelástico linear, utilizando corpos de prova na forma de pastilhas de 25 mm de diâmetro e 2 mm de espessura. A varredura de frequências foi realizada de 100 a 0,1  $s^{-1}$ . Neste procedimento foi utilizada uma distância entre placas de 1 mm e uma temperatura de 190°C, com aquecimento por convecção.

#### **4.5. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA**

Neste item são apresentados os métodos utilizados nas determinações das propriedades térmicas das misturas PVDF/PMMA processadas no reômetro de torque e no misturador tipo Draï, utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA) e análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA).

#### **4.5.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Neste item são apresentados os métodos utilizados para a determinação da temperatura de transição vítrea, para a estimativa dos parâmetros relacionados à cinética de cristalização não isotérmica e à interação das misturas de PVDF/PMMA processadas em reômetro de torque a 100 rpm e no misturador tipo Drais.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos de cristalização não-isotérmica, as medidas calorimétricas foram realizadas no DSC, sob atmosfera inerte ( $N_2$ ), utilizando um fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , e amostras de 9 a 10 mg. As amostras foram submetidas a aquecimento rápido ( $40^\circ\text{C}/\text{min}$ ) da temperatura ambiente até  $200^\circ\text{C}$ , sendo mantidas por 5 minutos nesta temperatura, para a remoção de sua história térmica. Após esta etapa, foram realizadas análises utilizando taxas de resfriamento de 2,5; 5; 10 e  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . O método adotado para a medida do valor da  $T_g$  consistiu na leitura da temperatura registrada à metade da variação endotérmica total sofrida pela capacidade calorífica. A variação da capacidade calorífica foi obtida pela diferença entre o  $C_p$  lido antes e após a  $T_g$ . A calibração da temperatura foi feita pela temperatura de fusão do índio e do zinco.

Para a determinação das temperaturas de transição vítrea que foram utilizadas nas equações para a determinação da  $T_g$  em função da composição, as amostras foram aquecidas rapidamente ( $40^\circ\text{C}/\text{min}$ ) até  $200^\circ\text{C}$  e mergulhadas em nitrogênio líquido. Após o rápido resfriamento, as amostras foram submetidas a um aquecimento de  $-50$  até  $130^\circ\text{C}$  utilizando uma taxa de aquecimento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . As medidas calorimétricas foram realizadas em um DSC sob atmosfera inerte ( $N_2$ ), utilizando um fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A calibração da temperatura foi feita pela temperatura de fusão do índio. As amostras usadas continham cerca de 20 mg.

#### **4.5.2. Análise termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas foram realizadas no TGA, a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio sob um fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . As

análises foram realizadas da temperatura ambiente até 600°C, utilizando uma massa de aproximadamente 10 mg.

#### **4.5.3. Análise dinâmico-mecânica (DMA)**

As análises dinâmico-mecânicas foram realizadas utilizando uma frequência de 1 Hz e 5°C/min e uma faixa de temperatura de -80 a 140°C. Os corpos de prova (17 mm X 10 mm X 1,5 mm) foram obtidos a partir da moldagem por compressão a 190°C e 9 MPa dos materiais processados a 100 rpm no misturador LSM e no misturador HSM. Após a moldagem as amostras foram resfriadas a 3 MPa até atingirem a temperatura ambiente.

#### **4.6. CARACTERIZAÇÃO ESPECTROMÉTRICA**

A análise espectrométrica das amostras processadas em misturadores LSM e HSM foi feita em FT-IR e RMN de baixo campo.

##### **4.6.1. Espectrometria na região do infravermelho (FT-IR)**

Os espectros de FT-IR (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) foram registrados usando amostras processadas no reômetro de torque a 100 rpm e no misturador tipo Drais, sob a forma de filmes, obtidos por prensagem de um grânulo em prensa hidráulica.

Outra análise de FT-IR envolveu o processamento dos polímeros puros e das misturas em misturador LSM, a 190°C, utilizando velocidade de rotor de 60 rpm. A seguir, os filmes foram obtidos por amolecimento do material retirado da câmara de mistura envolvido em papel alumínio e colocado em estufa a  $\pm 85^\circ\text{C}$ , durante 24 horas. As amostras foram utilizadas sob a forma de filmes colocados no acessório de refletância interna múltipla (MIR), com 50 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.6.2. Ressonância magnética nuclear (RMN)**

As análises de relaxação nuclear  $T_1$  por RMN de baixo campo foram realizadas utilizando a técnica de inversão-recuperação com intervalo de reciclo de 5s, e faixa de  $\tau$  entre 0,1 a 5.000 ms a temperatura de 27 °C.

As medidas de relaxação foram realizadas no equipamento RMN, operando a 23MHz (para hidrogênio) e equipado com uma sonda de temperatura variável de 18 mm. Tempos de relaxação H spin-rede foram determinados diretamente pela técnica de seqüência de pulso inversão-recuperação ( $180^\circ - \tau - 90^\circ$ ); o software do instrumento calibrava o pulso de  $90^\circ$  de 4,6 $\mu$ s automaticamente. A amplitude do FID foi amostrada para vinte pontos de dados de  $\tau$ , variando de 0,1 até 5000 ms, com 4 varreduras para cada ponto e 5s de atraso de reciclo. Os valores de relaxação e as intensidades relativas foram obtidos por meio do ajuste dos dados exponenciais com o auxílio do programa WINFIT. Os ajustes exponenciais foram realizados usando o software WINDXP, na forma de um gráfico da amplitude da relaxação em função do tempo de relaxação. As medidas de RMN foram realizadas com as amostras preparadas moldadas por compressão usando o mesmo procedimento de amostragem da análise de DMTA.

#### **4.7. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR MO E MEV**

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um microscópio eletrônico, a partir da topografia de amostras fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido e recobertas com ouro. Utilizou-se um método de extração com clorofórmio para a retirada da fração de PMMA não miscível. Parte da amostra fraturada criogenicamente em nitrogênio líquido foi imersa no solvente por um período de 48 horas; posteriormente as amostras foram lavadas com água destilada e secas a temperatura ambiente. Todas as amostras, correspondentes às misturas PVDF/PMMA que sofreram extração e as que não sofreram extração, processadas nos dois tipos de processamento foram analisadas.

Os aspectos morfológicos da cinética de cristalização de misturas PVDF/PMMA nas proporções 100/0, 80/20 e 60/40 processadas no Haake e no Drais foram avaliados em microscopia ótica com luz polarizada utilizando acessório *hot stage*. As amostras, na forma de filme, foram submetidas à fusão até 210°C, mantidas nesta temperatura por 5 minutos e resfriadas a uma taxa de 130°C/min com auxílio de nitrogênio líquido até diferentes temperaturas ( $T_c$ ), conforme o teor de PVDF. Para PVDF/PMMA 100/0, a  $T_c$  foi de 160°C; para PVDF/PMMA 80/20, a  $T_c$  foi 155°C, e para PVDF/PMMA 60/40, 145°C.

## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados apresentados nesta Tese foram discutidos em relação aos dois tipos de processamento utilizados, avaliando-se a processabilidade das misturas, o efeito do processamento nas fases cristalinas do PVDF, na interação entre os componentes nas misturas, nas propriedades térmicas e na cinética de cristalização não isotérmica. Também foi verificada a validação dos modelos teóricos usados para a previsão da temperatura de transição vítrea em função da composição.

### **5.1. PROCESSABILIDADE E PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS MISTURAS PVDF/PMMA**

Este item apresenta os resultados obtidos da processabilidade das misturas PVDF/PMMA em misturador LSM e da análise em reômetro de placas paralelas das composições PVDF/PMMA processadas em misturador LSM e em misturador HSM.

#### **5.1.1. Reometria de torque**

A taxa de cisalhamento e a viscosidade foram calculadas a partir das dimensões efetivas dos rotores do misturador assumindo um comportamento não-newtoniano para o polímero processado. Serpe e colaboradores [173] também usaram este procedimento com poliamida e encontraram boa concordância entre a viscosidade estimada a partir de dados obtidos da câmara de mistura e a viscosidade medida com reômetro capilar, demonstrando a aplicabilidade do método.

A Figura 7 mostra as curvas de torque em função do tempo de mistura, a 30, 60 e 100 rpm, respectivamente, para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA contendo de 20 a 80% de PMMA.

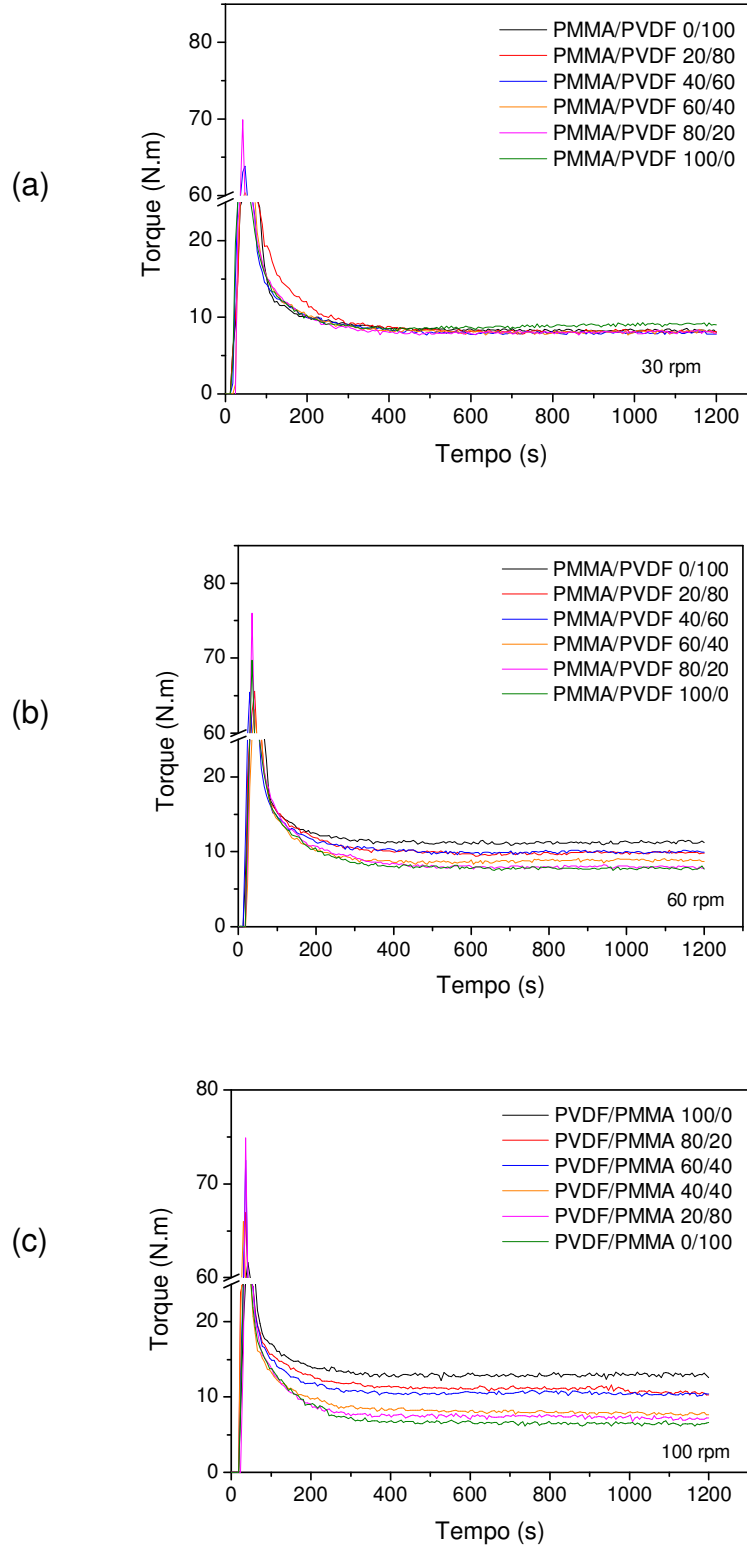


Figura 7-Curvas torque *versus* tempo do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM a (a) 30; (b) 60 e (c) 100 rpm.

Pode-se observar que há uma tendência de diminuição do torque estabilizado com o aumento do teor de PMMA na mistura, para as composições processadas em 60 e 100 rpm. Além disso, após 600 segundos, o valor do torque se manteve estável, atingindo o estado estacionário.

Quando o polímero é introduzido na câmara de mistura, os grânulos sólidos oferecem resistência à rotação livre dos rotores e, portanto, o torque aumenta. Quando essa resistência é superada, o torque requerido para girar os rotores a uma velocidade determinada diminui e alcança, após um tempo determinado, um estado estacionário. [36].

A condição estável foi estabelecida sempre dentro do período de tempo compreendido entre 10 e 20 minutos, sendo após este tempo cessada a mistura, para evitar o risco de degradação posterior dos componentes. O torque estabilizado é um indicativo da viscosidade do fundido para uma morfologia estabilizada [127].

A Figura 8 apresenta a derivada da curva torque *versus* tempo para o PVDF, PMMA e as misturas PVDF/PMMA preparadas a 30, 60 e 100 rpm, respectivamente. O início da estabilização do torque corresponde à região onde a potência requerida para processar a mistura polimérica é o  $\lim_{Potência \rightarrow 0} t$ , nessa região há o início do regime estacionário.

A Tabela 1 mostra os tempos de homogeneização e os valores de torque estabilizado para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM a 30, 60 e 100 rpm.



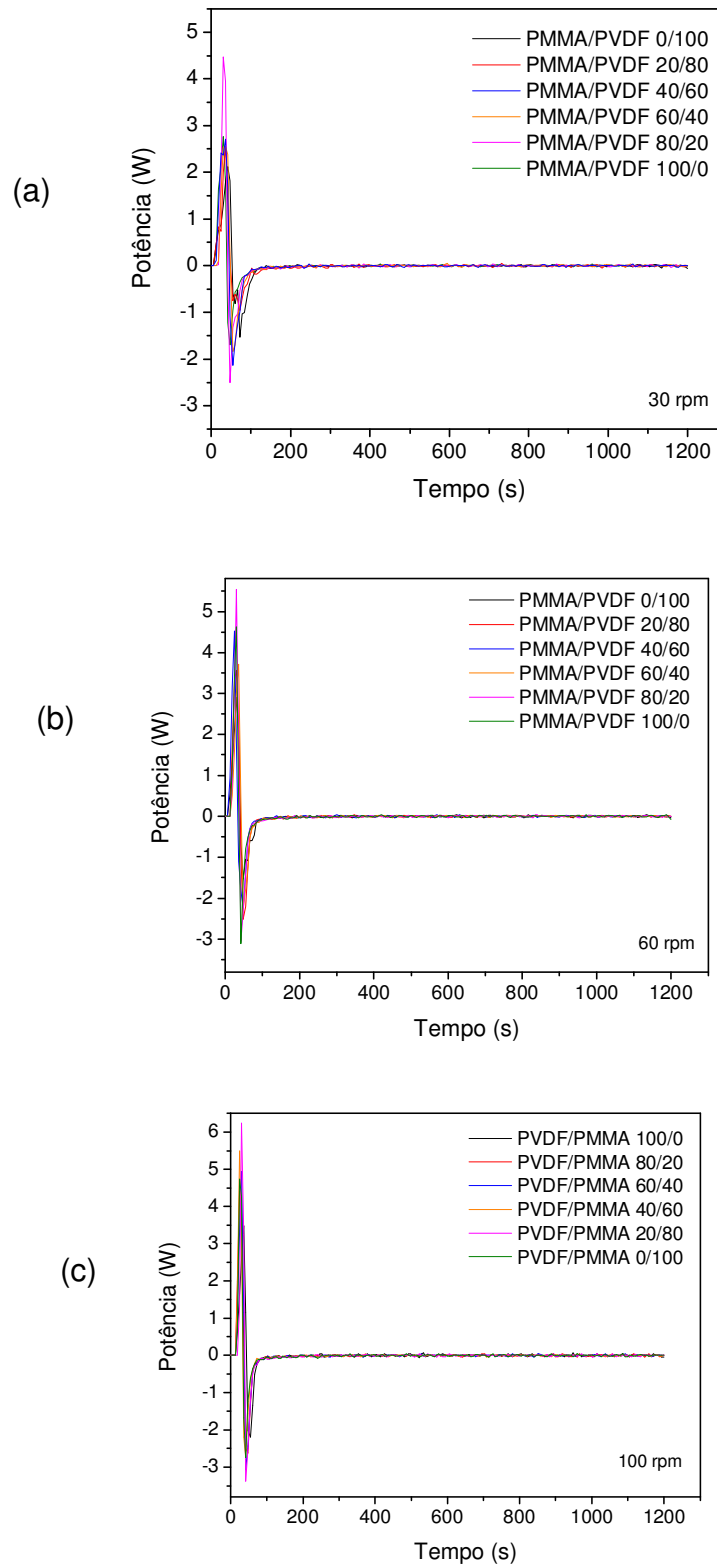


Figura 8– Curvas derivadas de medidas de torque *versus* tempo do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM a (a) 30; (b) 60 e (c) 100 rpm.

Tabela 1– Tempos de homogeneização e valores de torque mínimo para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM a 30, 60 e 100 rpm

PVDF/PMMA	Velocidade (rpm)	Tempo de homogeneização (s)	Torque estabilizado (N.m)
0/100	30	450	8,8
20/80		408	8,9
40/60		384	8,1
60/40		372	8,0
80/20		336	8,2
100/0		324	8,3
0/100	60	366	7,9
20/80		336	8,0
40/60		324	8,8
60/40		318	10,0
80/20		318	9,7
100/0		312	11,2
0/100	100	342	6,6
20/80		324	7,4
40/60		318	8,0
60/40		312	10,5
80/20		312	11,2
100/0		306	12,9

Considerando os polímeros puros, os tempos de homogeneização, ou seja, os tempos para se atingir o torque estabilizado, foram menores conforme o aumento da velocidade do rotor. À medida que se aumentou a velocidade de rotação do misturador, o tempo de homogeneização das misturas diminuiu, sendo esta redução mais pronunciada para o PMMA puro e as misturas com maiores quantidades de PMMA. Para as misturas PVDF/PMMA com teores de PMMA de até 60% em massa, os tempos de homogeneização sofreram pouca variação, considerando as misturas processadas em 60 e 100 rpm. Em teores mais baixos de PMMA, os maiores tempos de homogeneização foram obtidos com as misturas processadas em 30 rpm. A utilização de velocidades maiores dos rotores causou em geral uma redução dos tempos de homogeneização das misturas, devido à maior energia fornecida ao sistema em forma de deformação cisalhante.

Pode ser observado também que o aumento da velocidade de rotação do misturador provocou uma maior diferença nos valores dos torques estabilizados das misturas PVDF/PMMA, em toda a faixa de composição. O aumento do teor de PVDF nas misturas fez com que o torque estabilizado atingisse valores maiores, refletindo um maior esforço mecânico na mistura causado provavelmente pela baixa orientação das cadeias do PVDF nessa condição de mistura.

A Figura 9 mostra a influência do teor de PMMA na energia mecânica específica do PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM a 30, 60 e 100 rpm.

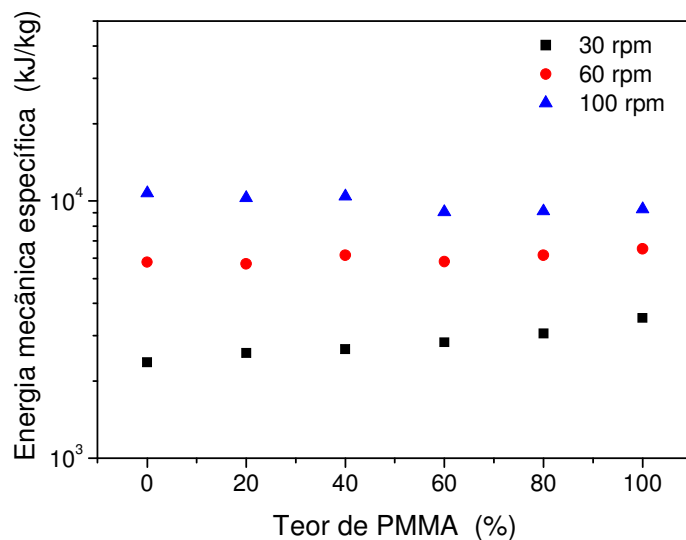


Figura 9— Energia mecânica específica para o processamento do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA em misturador LSM a 30, 60 e 100 rpm em função do teor de PMMA.

Pode ser observado na Figura 9 que os valores da energia mecânica específica foram maiores em velocidades mais altas de mistura. Para cada composição estudada, os valores da energia mecânica específica não sofreram alteração de forma significativa. Isto ocorreu provavelmente porque o cálculo da energia mecânica considera o torque total envolvido no processamento, embora os valores dos torques estabilizados tenham sido menores com o aumento do teor de PMMA. Em velocidades

mais altas, a adição de PMMA praticamente não alterou o valor da energia mecânica específica.

A partir dos valores de torque estabilizado e aplicando a equação  $\overline{M} = C_{(n)} \cdot \overline{S}^n$ , foram gerados os gráficos  $\log \overline{M}$  vs  $\ln \cdot \overline{S}$  mostrados na Figura 10, a partir dos quais foram estimados os parâmetros  $C_{(n)}$  e  $n$ , para as misturas PVDF/PMMA 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 e 0/100, respectivamente.

Os gráficos apresentados na Figura 10 mostram que o aumento da quantidade de PMMA na mistura provocou uma inversão do coeficiente angular ( $n$ ). Esta inversão pode estar relacionada com o menor esforço mecânico oferecido pelo PMMA nesta condição de processamento; assim, quando a velocidade dos rotores do misturador é aumentada, as cadeias do PMMA podem estar sendo orientadas em um fluxo preferencial. Este fato não foi observado para o PVDF. A orientação preferencial ao fluxo de um polímero é relacionada com o tipo de estrutura que este possui no estado viscoso ou fundido. Os entrelaçamentos moleculares e interações intermoleculares podem atuar como forças opostas à orientação macromolecular ao fluxo.

O PMMA é um polímero que pode ser facilmente degradado durante seu processamento [174], porém para que as macromoléculas resultantes do processo de degradação mecânico atuassem como plastificante no sistema, seria necessário que a cisão molecular fosse bem efetiva. Este fato pode ser investigado por diferentes técnicas como FTIR, RMN, GPC e por reometria de placas paralelas, onde medidas de viscosidade em uma taxa baixa de cisalhamento ou à viscosidade zero ( $\eta_0$ ) poderiam caracterizar tal efeito no PMMA.

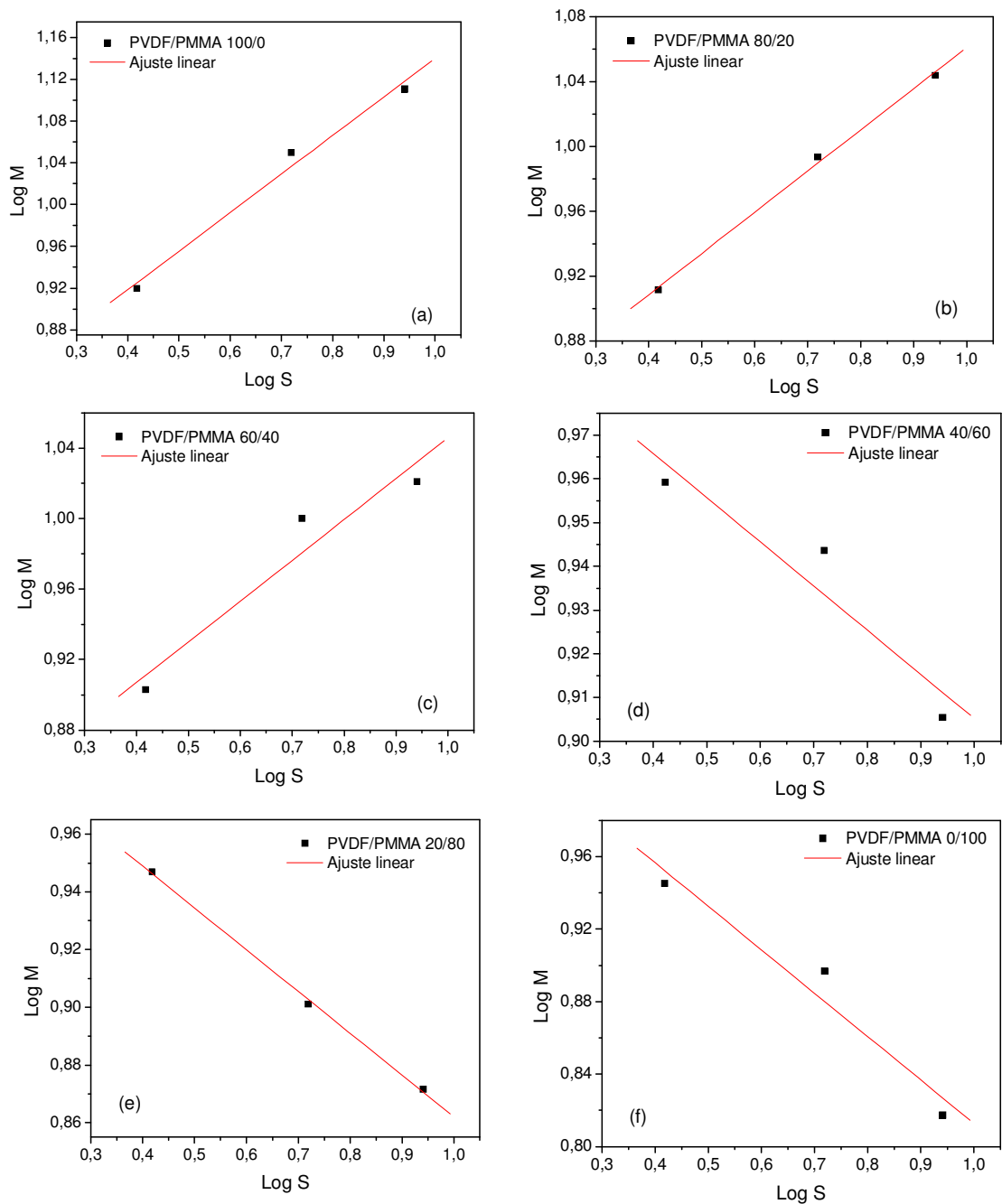


Figura 10– Curvas de torque estabilizado em função da velocidade de cisalhamento para (a) PVDF puro; (b) PVDF/PMMA 80/20; (c) PVDF/PMMA 60/40; (d) PVDF/PMMA 40/60; (e) PVDF/PMMA 20/80 e (f) PMMA puro.

Na Tabela 2 são apresentados os dados de  $C_{(n)}$ ,  $n$  e o coeficiente de correlação  $r$  para as regressões realizadas nos gráficos da Figura 10.

Tabela 2 – Valores de  $C_{(n)}$  e  $n$

PVDF/PMMA	$C_{(n)}$	$n$	$r$
100/0	0,77	0,36	0,993
80/20	0,80	0,25	0,998
60/40	0,81	0,23	0,964
40/60	1,00	-0,10	0,949
20/80	1,00	-0,14	0,999
0/100	1,05	-0,23	0,974

O parâmetro  $C_{(n)}$  apresentou uma tendência de aumento com o aumento do teor de PMMA nas misturas. Como a relação matemática utilizada na obtenção desses parâmetros é uma expressão da lei de potências, o valor de  $C_{(n)}$  está relacionado à extrapolação linear de um parâmetro obtido quando S é igual a zero.

A Figura 11 mostra a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA

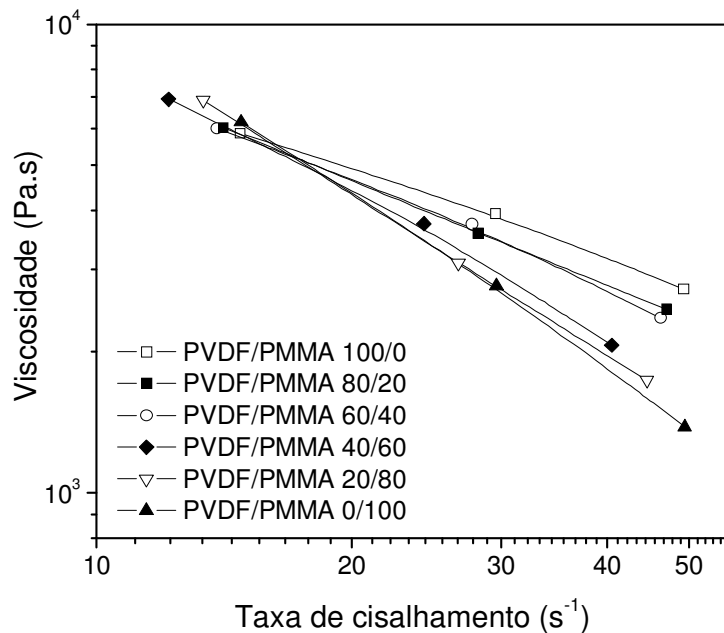


Figura 11– Viscosidade do PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA em função da taxa de cisalhamento.

Pode ser observado na Figura 11 um comportamento pseudoplástico para as misturas. Além disso, em maiores valores de taxa de cisalhamento, foi observado que menores valores de viscosidade são alcançados pelas composições com teores mais altos de PMMA. Em valores de taxa de cisalhamento de  $14\text{s}^{-1}$  as amostras apresentaram comportamento muito semelhante. Em taxas de cisalhamento acima de  $40\text{s}^{-1}$  a amostra de PMMA apresentou claramente valores menores de viscosidade. O comportamento da viscosidade em taxas acima de  $30\text{s}^{-1}$  seguiu uma ordem linear de aumento com o aumento da quantidade de PVDF no PMMA.

Diferentemente do trabalho de Goodrich e Porter, Bousmina [36] utilizou para calibração da câmara de mistura qualquer fluido que obedecesse à lei da potência, inclusive fluidos newtonianos. Entretanto, isto fazia pressupor que o raio interno é independente da natureza do fluido sob mistura e das condições de processamento, velocidade de rotação e temperatura. O trabalho de Bousmina, entretanto, validou a abordagem empírica adotada por Goodrich e Porter, permitindo o uso de uma aproximação newtoniana para o cálculo da viscosidade de polímeros fundidos a partir de dados da câmara de mistura.

Através do uso da expressão da lei das potências ( $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$ ) é possível estimar os índices de potências ( $n$ ) dos fluidos e índice de consistência ( $K$ ). O índice de consistência é um valor de viscosidade relativo em uma taxa de cisalhamento de  $1\text{s}^{-1}$  [174,175]. Os resultados da aplicação da lei das potências são mostrados na Tabela 3. A estimativa dos parâmetros reológicos foi realizada por meio de regressão não linear, sendo utilizado o método numérico *quasi-Newton* [176]. Os resultados convergiram com cerca de 20 iterações. As diferenças encontradas entre os índices de potência  $n$  dos fluidos, segundo a relação  $\bar{M} = C_{(n)} \cdot \bar{S}^n$  e os valores de  $n_p$  obtidos da expressão da lei de potência são devido às correções utilizadas na equação de Margules e a geometria utilizada na transformação dos dados de torque em tensão.

Tabela 3- Parâmetros reológicos do PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA segundo a aplicação da lei das potências

PVDF/PMMA	$K$	$n_p$	$r$
100/0	30.682	0,38	0,998
80/20	43.083	0,25	0,999
60/40	42.115	0,26	0,997
40/60	74.718	0,04	0,997
20/80	135.046	-0,14	0,999
0/100	157.985	-0,20	0,999

Pode ser observado que a amostra que apresentou maior consistência foi o PMMA puro. Os índices de potência estimados para os fluidos apresentaram em geral uma tendência de redução com o aumento da quantidade de PMMA na mistura. A maior consistência na amostra de PMMA pode estar relacionada com a quantidade de entrelaçamentos moleculares, que prejudicam o escoamento a baixas taxas de cisalhamento. O tipo de geometria e a condição de processamento podem provavelmente estar ocasionando uma melhor orientação com o fluxo cisalhante conforme aumenta o teor de PVDF, já que as cadeias poliméricas podem se desemaranhar mais facilmente; além disso, pode haver maior interação intermolecular em maiores deformações, fato esse que explicaria a maior pseudoplasticidade do PMMA e também sua maior consistência.

Os valores de viscosidade na região do primeiro platô Newtoniano para os materiais poliméricos podem dar um indicativo da massa molar. Uma relação comumente utilizada é a equação de Mark-Houwink [177] ( $\eta_0 = K \overline{M}_v^a$ ). A relação de Mark-Houwink é usada para polímeros em solução diluída e as constantes  $K$  e  $a$  são determinadas para um solvente específico e uma temperatura também específica. A viscosidade que é normalmente medida em solução pode ser aproximada pelo uso da viscosidade zero ( $\eta_0$ ).  $\overline{M}_v$  é a massa molar viscosimétrica.



Por meio de medidas reológicas realizadas em reômetro de placas paralelas, no modo rotacional, foram estimados os valores de viscosidade zero para o PMMA puro processado no misturador LSM, em 30, 60 e 100 rpm, a fim de avaliar possíveis efeitos de degradação do PMMA. Os resultados de viscosidade cinemática em função da taxa de cisalhamento estão mostrados na Figura 12.

Se a degradação do PMMA no misturador LSM fosse efetiva, a viscosidade cinemática na região do primeiro platô newtoniano apresentaria uma mudança significativa, considerando as diferentes velocidades de mistura utilizadas; entretanto, todas as amostras apresentaram comportamento reológico similar, tanto na região do primeiro platô newtoniano, quanto na região correspondente à lei das potências. Os valores de viscosidade zero foram estimados através do modelo de Carreau (equação 32) [175]. A resolução do modelo foi feita através de regressão não linear utilizando o método *quasi-Newton* [176]. Os dados convergiram com cerca de 50 iterações.

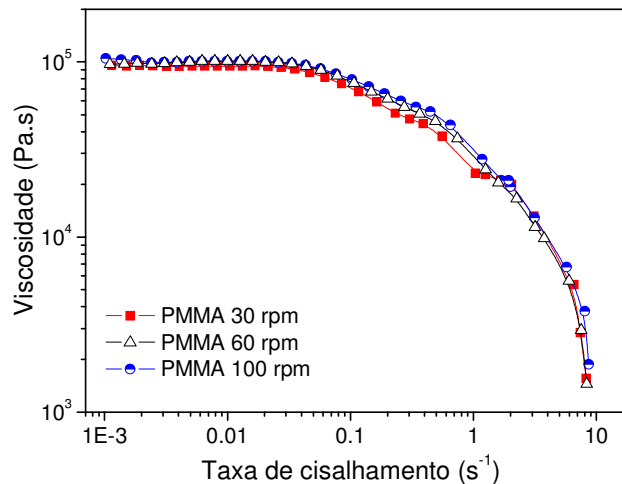


Figura 12 - Viscosidade cinemática em função da taxa de cisalhamento do PMMA processado em misturador LSM a 30, 60 e 100 rpm.

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{-p}}$$

Equação 32

no qual  $\lambda$  e  $p$  são constantes.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros obtidos da aplicação da equação de Carreau para o PMMA processado em reômetro de torque (misturador LSM) a 30, 60 e 100 rpm.

Tabela 4 - Parâmetros reológicos obtidos pela aplicação da equação de Carreau para o PMMA processado no LSM em 30, 60 e 100 rpm

PMMA	$\eta_0$ (Pa.s)	$K$	$p$	$r$
30 rpm	95.031	13,0	-0,26	0,997
60 rpm	99.550	10,0	-0,28	0,996
100 rpm	100.894	9,6	-0,27	0,996

Os resultados de viscosidade zero para as amostras de PMMA variaram de 95.031 a 100.894 Pa.s. O ajuste segundo o modelo de Carreau foi satisfatório, já que os coeficientes de correlação apresentaram valores próximos a 1. Os valores de  $K$  apresentaram uma tendência de redução com o aumento da velocidade dos rotores, enquanto que os valores de  $p$  apresentaram pouca variação, indicando assim que a velocidade de processamento não afetou significativamente as propriedades reológicas do PMMA. Dessa forma, acredita-se que a inversão das curvas de  $\log M$  vs.  $\log S$  é um fenômeno causado principalmente pela orientação molecular preferencial do PMMA ao fluxo durante o intervalo de processamento. Entretanto, deve ser considerada também a possível ocorrência de rompimento de ligações hidrogênio devido à temperatura usada e a alta taxa de cisalhamento, causando possível diminuição da massa molar do PMMA e causando desta forma a queda drástica da viscosidade.

### 5.1.2. Comportamento viscoelástico das misturas PVDF/PMMA

A evolução da estrutura durante a separação de fase em misturas poliméricas pode ser comprovada por meio de medidas oscilatórias a baixa amplitude; a baixas frequências, o módulo dinâmico, especialmente o módulo de armazenamento, é muito

sensível à morfologia da mistura [178]. O efeito do processamento no comportamento das transições do PVDF e do PMMA nas misturas PVDF/PMMA pode ser avaliado por análise dinâmico-mecânica.

#### **5.1.2.1. Reometria oscilatória**

As Figuras 13 e 14 apresentam os resultados obtidos das medidas em reômetro de placas paralelas em modo oscilatório para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas no misturador LSM e HSM.

Considerando o comportamento dos polímeros puros nos dois tipos de processamento, pode-se observar que o PMMA apresentou comportamento mais elástico que o PVDF quando processado em misturador LSM, ocorrendo inversão do comportamento quando os materiais foram processados em misturador HSM. Sabe-se que moléculas maiores têm a capacidade de armazenar mais energia em altas frequências; portanto, este comportamento pode ser explicado pela ocorrência de um processo de degradação do PMMA no misturador HSM.

Pode-se observar que o módulo de armazenamento do PVDF puro e das composições com maiores teores de PVDF (até 60% em peso) apresentou comportamento similar para toda a faixa de frequência analisada, considerando os dois tipos de misturadores, LSM e HSM. Para a composição intermediária PVDF/PMMA 60/40, os valores do módulo de armazenamento foram menores no misturador LSM, o que pode indicar a presença de domínios menos rígidos nesta condição de processamento.

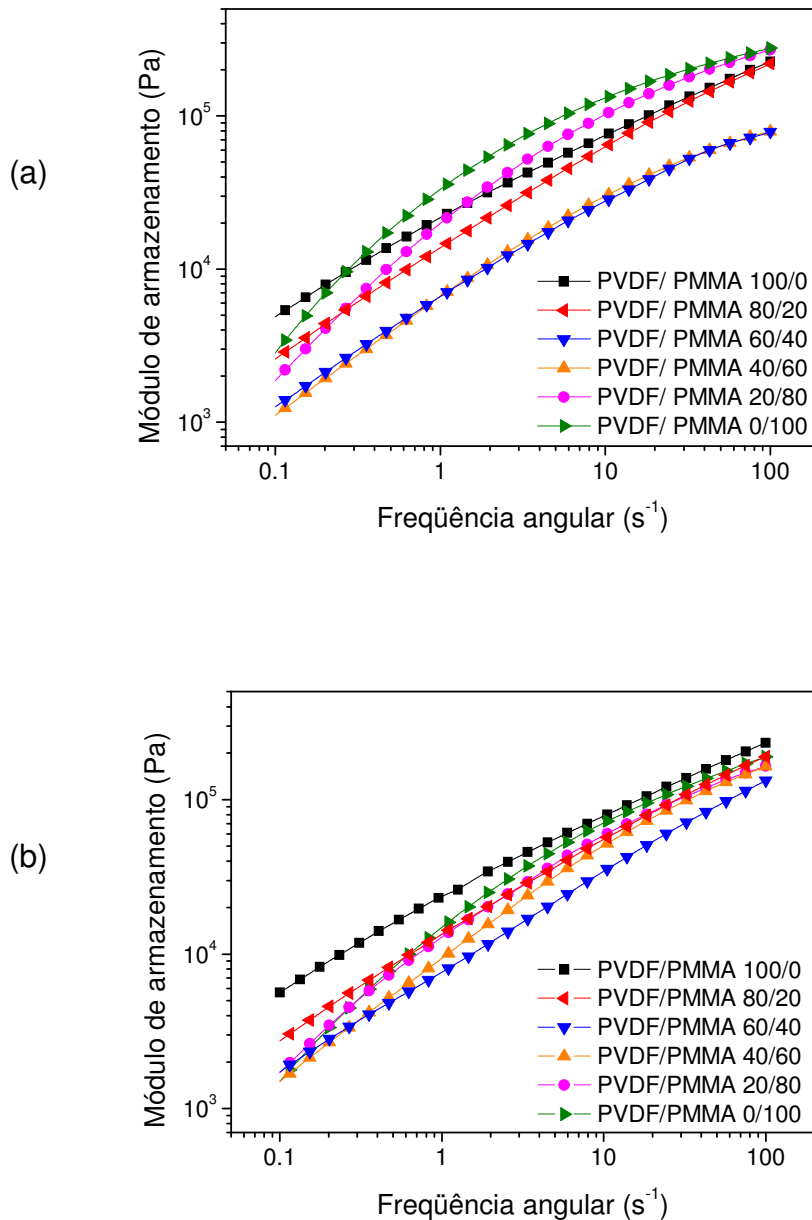


Figura 13– Módulo de armazenamento em função da freqüência do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Com o aumento do teor de PMMA na mistura, foi observada uma tendência de aumento dos valores do módulo de armazenamento em faixas de freqüências maiores (a partir de  $0,5 s^{-1}$ ) para as composições processadas no misturador LSM. Entretanto, as misturas processadas no misturador HSM apresentaram maiores contribuições elásticas.

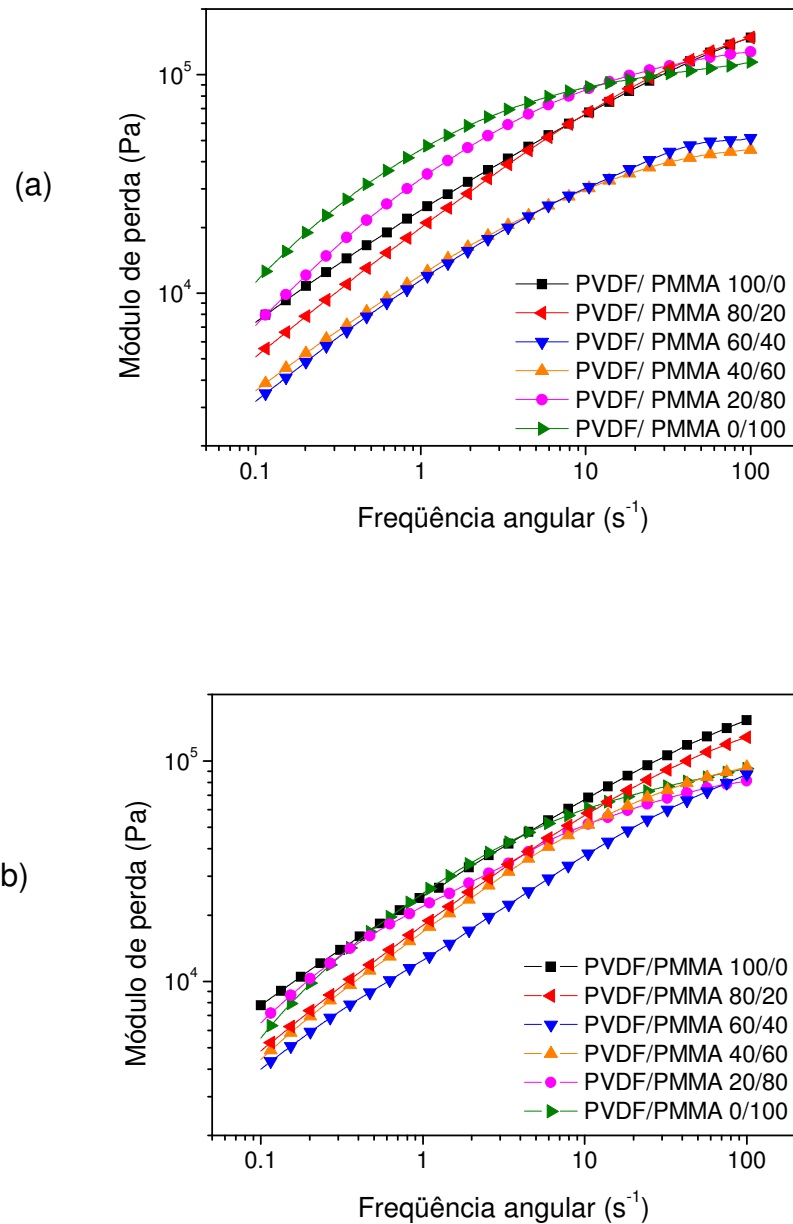


Figura 14– Módulo de perda em função da frequência do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Pode-se observar que o tipo de misturador não influenciou o comportamento do módulo de perda para o PVDF puro e para a composição com PVDF 80% em peso, em altas frequências. Entretanto, em composições intermediárias (PVDF/PMMA 60/40 e

40/60), começa a haver um desvio negativo da linearidade na curva do módulo de perda em frequências a partir de  $2s^{-1}$  para as composições processadas no misturador LSM.

A Tabela 5 mostra os valores de frequência onde os módulos de armazenamento e de perda são iguais, para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM e HSM.

Tabela 5 – Valores de frequência onde  $G'' = G'$ , obtidos para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM

PVDF/PMMA	Misturador	Frequência onde $G'' = G'$ ( $s^{-1}$ )
100/0	LSM	2,2
80/20		12,8
60/40		14,9
40/60		10,1
20/80		5,1
0/100		2,5
100/0	HSM	1,4
80/20		11,9
60/40		13,9
40/60		9,8
20/80		5,7
0/100		2,6

Pode-se observar que os maiores valores de frequência encontrados para os dois tipos de misturador onde as componentes elástica e viscosa se igualam foram correspondentes aos teores de 60 e 80% em massa de PVDF. Este valor corresponde ao ponto onde há a mudança da predominância de uma componente viscoelástica sobre a outra. Nessa região encontra-se uma zona transitória de fluxo, ou seja, nas baixas frequências tem-se o início da região terminal e após a zona de transição encontra-se o *plateau* borrachoso. Na região terminal há predominância das forças plásticas ou viscosas [179].

As misturas PVDF/PMMA 40/60 e 60/40 apresentaram comportamento viscoelástico diferenciado das demais composições. Estas misturas apresentaram uma

maior capacidade de dissipação de energia em forma de deformação; por estas composições terem concentrações intermediárias, pode estar havendo a formação de agregados de PVDF e PMMA. Estes agregados podem apresentar baixa capacidade de armazenamento de energia e estar somente dissipando energia viscosa. Sendo assim, estes efeitos também são sentidos na viscosidade complexa e na  $\tan \delta$ , pois cada componente da mistura responde de forma diferente em altas e baixas freqüências angulares.

Nas amostras processadas no misturador HSM, em geral foi observado que a zona intermediária foi deslocada para freqüências angulares menores, este fato é principalmente causado pela redução da componente viscosa em baixas freqüências, devido a provável degradação pelo cisalhamento durante o processamento.

A redução do módulo de perda em baixas freqüências em uma mesma amostra de polímero é principalmente causada pela redução da massa molar, este efeito é comumente observado em poliolefinas, tais como o polipropileno [179].

A Figura 15 apresenta os valores da  $\tan \delta$  em função da freqüência para o PVDF, PMMA e as misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM e HSM. O fator de amortecimento é um indicativo de quão longe o comportamento do material está de um comportamento elástico ideal. Pode-se observar que para os dois tipos de processamento, o comportamento viscoelástico é semelhante na região de altas freqüências em todas as composições estudadas,. Além disso, nessa região, a contribuição viscosa foi maior para todas as composições estudadas.

A Figura 16 mostra os valores de viscosidade complexa em função da freqüência angular para o PVDF, PMMA e as misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM e HSM.

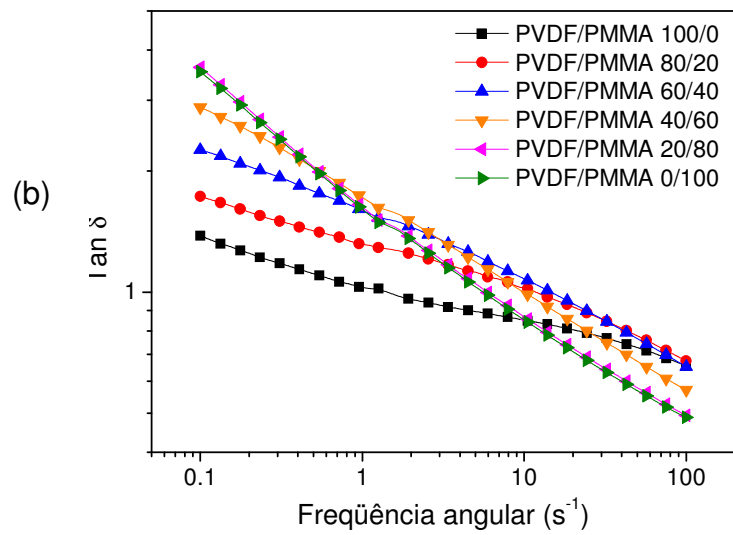
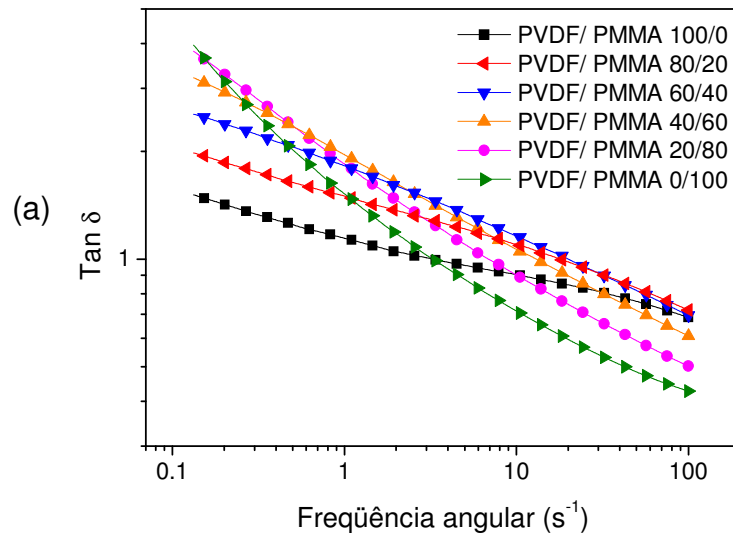


Figura 15– Tan  $\delta$  em função da freqüência do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.



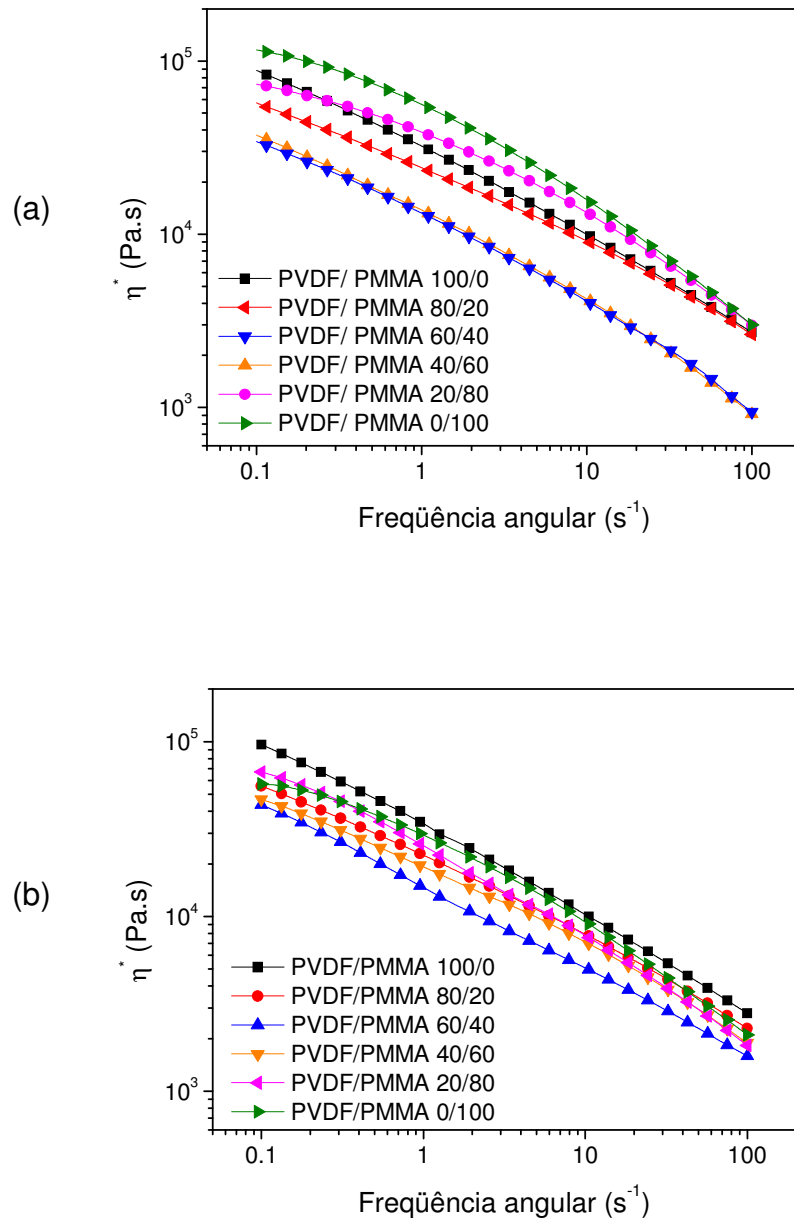


Figura 16– Viscosidade complexa em função da frequência do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Pode ser observado que o tipo de processamento influenciou o comportamento da viscosidade complexa em função da frequência, para as amostras analisadas. No caso do processamento em misturador LSM, os valores obtidos para a viscosidade complexa das misturas PVDF/PMMA ficaram situados abaixo das curvas referentes aos polímeros puros, com exceção da composição PVDF/PMMA 20/80, considerando a

região de frequência até  $10 \text{ s}^{-1}$ . Na região de frequências até  $3 \text{ s}^{-1}$ , observa-se uma maior diferença no comportamento da viscosidade, para todas as composições. Entretanto, ocorre uma aproximação dos valores da viscosidade para as composições, a partir de  $10 \text{ s}^{-1}$ , com exceção das composições PVDF/PMMA 60/40 e 40/60, que apresentaram valores menores da viscosidade complexa. A viscosidade complexa é uma combinação matemática das viscosidades dinâmica e imaginária, e como é obtida em regime oscilatório de baixa amplitude, é sensível a pequenas alterações na massa molar. Interações dipolares podem estar contribuindo para o comportamento observado da viscosidade; além disso, uma competição entre fenômenos de emaranhamento e desemaranhamento pode estar influenciando o comportamento das composições; quanto maior emaranhamento, menor a viscosidade.

No caso do processamento em misturador HSM, a variação da viscosidade em função da composição foi menor, em toda a faixa de frequência, como é de se esperar, uma vez que o processamento em misturador HSM envolve um maior cisalhamento.

A Figura 17 mostra os gráficos Cole-Cole ( $G' \text{ versus } G''$ ) para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM e HSM.

Os gráficos de Cole-Cole auxiliam a verificar a ocorrência de fenômenos de separação de fase, já a extensão do espalhamento das duas curvas obtidas pelo gráfico de Cole-Cole para um dado par polimérico depende, entre outros fatores, da extensão da miscibilidade [180]. Kwang e colaboradores utilizaram gráficos de Cole-Cole como critério de miscibilidade para misturas de m-LLDPE e LDPE [181].

Os resultados mostram que o comportamento viscoso de todas as misturas ficou situado entre os dos componentes puros, PMMA e PVDF, considerando os dois tipos de processamento. Os gráficos de Cole-Cole mostram duas regiões, correspondendo a dois mecanismos de relaxação diferentes. Em baixas frequências, todas as composições mostraram um comportamento típico de fluido homogêneo. Entretanto, em frequências mais altas, um desvio negativo da linearidade do gráfico de Cole-Cole ocorreu para composições acima de PMMA 40% em massa. Mecanismos diferentes de

relaxação estão relacionados com a região de freqüência, conforme relatada por Chopra e colaboradores [51]. Em altas freqüências o fenômeno de relaxação é devido à relaxação das fases, enquanto que em baixas freqüências, a relaxação é proveniente principalmente da deformabilidade das gotas suspensas [51].

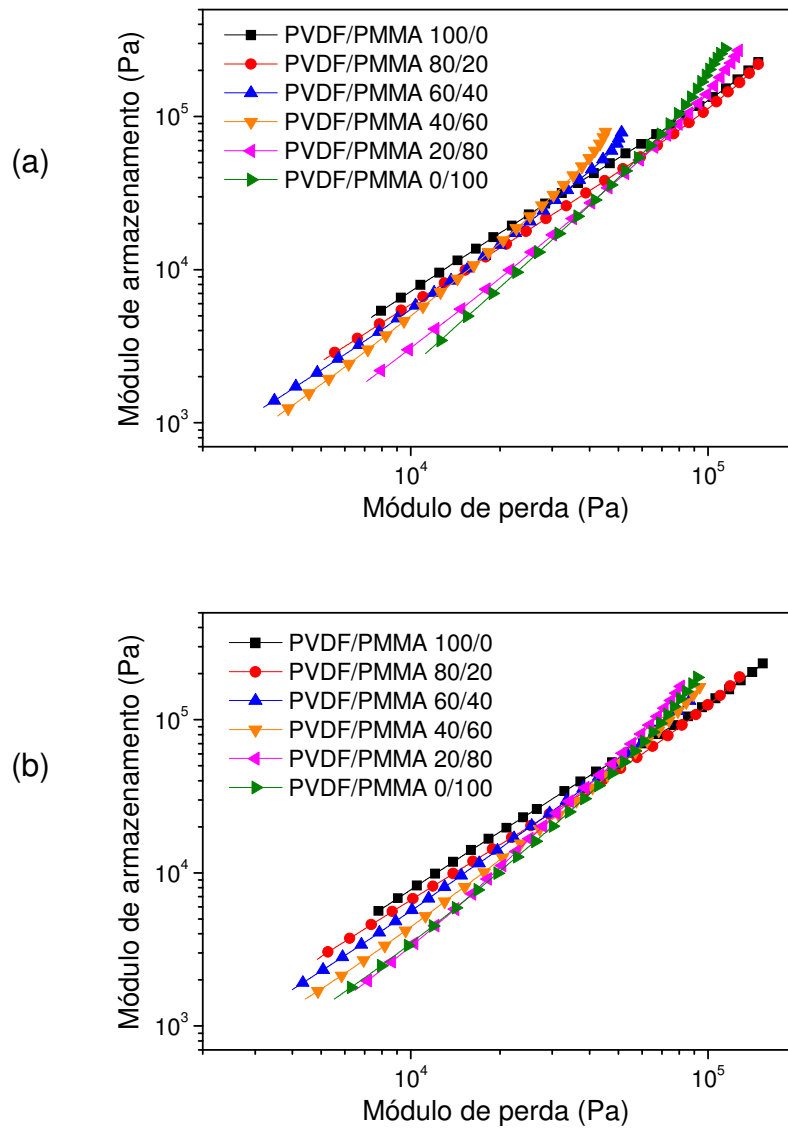


Figura 17– Gráficos Cole-Cole do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Yang e colaboradores [180] encontraram resultados similares em misturas PVDF/PMMA processadas em extrusoras de rosca dupla. Eles mostraram também que

as curvas obtidas dos gráficos de  $\log G'$  versus  $\log G''$  para misturas binárias consistindo de componentes de estruturas químicas dissimilares estão situados entre aqueles dos componentes puros.

Portanto, os resultados mostram que em altas frequências, ocorreu uma provável separação de fase entre os dois componentes. Além disso, a presença de um fluido não homogêneo sugere a ocorrência de um processo de degradação do PMMA. O desvio negativo em relação à linearidade no gráfico de Cole-Cole pode ter sido causado pela maior densidade de entrelaçamentos entre as cadeias dos dois polímeros [180].

## **5.2. INFLUÊNCIA DO TEOR DE PMMA NA T<sub>g</sub> DAS MISTURAS PVDF/PMMA**

Na Figura 18 são apresentadas as curvas de DSC do PVDF, PMMA e das misturas PVDF/PMMA referentes à faixa de composição que apresentam uma única transição vítrea, processadas nos misturadores LSM e HSM.

As curvas exibidas na Figura 18 apresentam transições secundárias que usualmente são consideradas como transições vítreas, apesar da sua natureza ser ainda objeto de discussão. Mesmo assim, serão consideradas como T<sub>g</sub>'s, para facilitar a caracterização e o tratamento teórico apresentado no item a seguir.

Os valores das transições para os componentes puros processados em misturador LSM, estimados através de calorimetria diferencial de varredura, foram 123,2°C para o PMMA e -29,8°C para o PVDF. Em torno de 37°C ocorre uma transição no PVDF, característica de movimentos de regiões amorfas interesferulíticas, que também é observada através de DMTA.

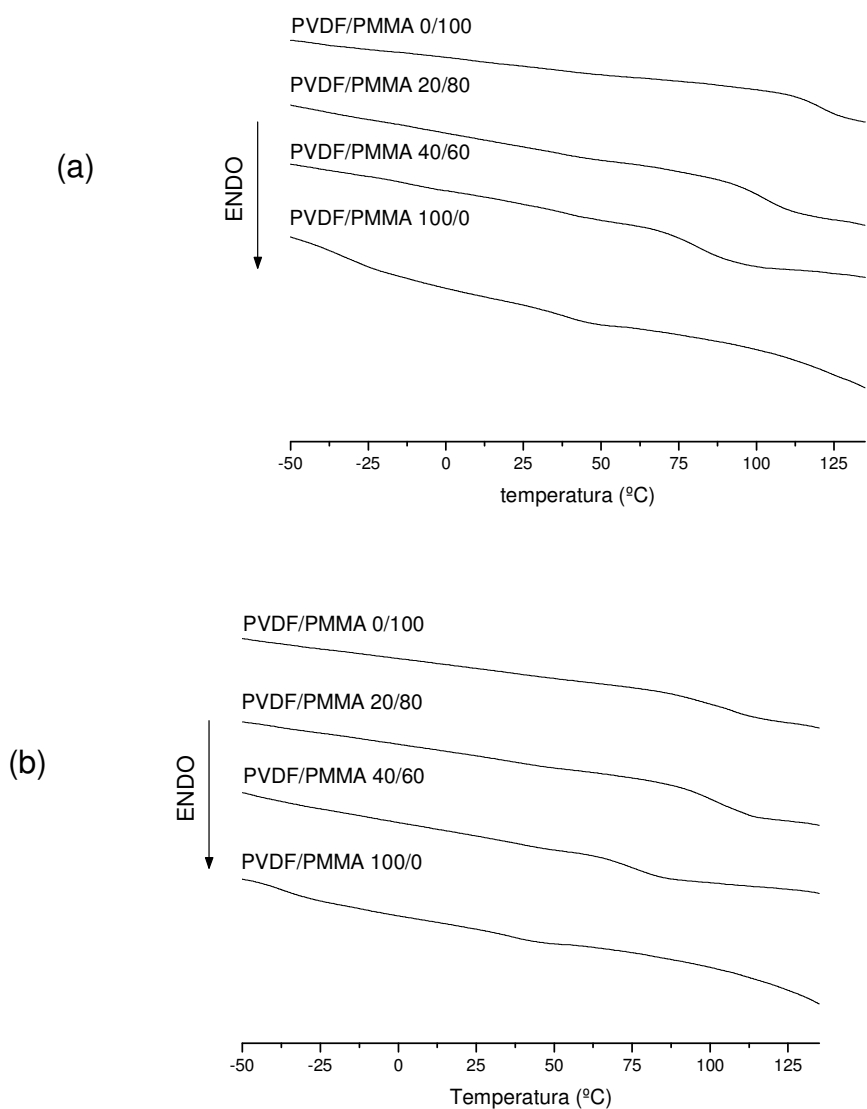


Figura 18- Curvas de DSC do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA 20/80 e 40/60 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Os valores das transições para os componentes puros processados em misturador LSM, estimados através de calorimetria diferencial de varredura, foram 123,2°C para o PMMA e -29,8°C para o PVDF. Em torno de 37°C ocorre uma transição no PVDF, característica de movimentos de regiões amorfas interesferulíticas, que também é observada através de DMTA.

Para o caso do processamento em misturador HSM, o valor da T<sub>g</sub> do PVDF ficou em torno de -34,1°C e para o PMMA, 105,0°C. A diferença entre os valores das T<sub>g</sub>'s nos dois processamentos pode ser atribuída ao alto cisalhamento atingido pelas misturas processadas no misturador do tipo Drais e a possível cisão das cadeias poliméricas, com a geração de segmentos menores. O PVDF puro processado em misturadores LSM e HSM apresentou o mesmo valor de transição, em torno de 37°C. Conforme esperado, a adição do PMMA altera as temperaturas dessas transições para os sistemas processados nos diferentes equipamentos.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da temperatura de transição vítrea, da largura de T<sub>g</sub> ( $\Delta T_g$ ) e variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) entre o estado vítreo e viscoso dos polímeros puros e das misturas que apresentaram somente uma transição vítrea. Alguns resultados mostrados na Tabela 6 foram utilizados no cálculo das T<sub>g</sub>'s pelos modelos teóricos.

Tabela 6 - Propriedades térmicas do PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas no misturador LSM e HSM

PVDF/PMMA	Processamento	T <sub>g</sub> (°C)	$\Delta T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (mW/mg)
100/0		-29,8	13,7	-0,05
40/60	LSM	79,7	30,7	-0,09
20/80		103,8	17,3	-0,10
0/100		123,2	16,9	-0,10
100/0		-34,1	22,4	-0,05
40/60	HSM	77,6	35,1	-0,08
20/80		102,5	27,5	-0,10
0/100		105,0	30,8	-0,11

Quanto à largura da transição vítrea, em misturas homogêneas a faixa de  $\Delta T_g$  é usualmente até 15°C. Com o aumento do teor do componente mais elastomérico, a T<sub>g</sub> é reduzida e a faixa de  $\Delta T_g$  é expandida. Este alargamento é provavelmente causado pela diminuição da miscibilidade devido à presença de domínios heterogêneos e

microheterogeneidades locais com flutuações nas composições que possuem diferentes Tg's, o que sugere que a miscibilidade não ocorre completamente em nível molecular. O alargamento é bem visualizado em medidas de DMA e pode ser usado para verificar a miscibilidade entre os componentes [182]. Os valores das Tg's sofreram uma diminuição nas faixas de composição analisadas, quando foi utilizada condição de alto cisalhamento de mistura (misturador HSM). Isto pode ter sido causado pela maior mobilidade dos segmentos moleculares devido a uma provável diminuição desses segmentos.

### **5.3. PARÂMETROS DE INTERAÇÃO CALCULADOS POR MODELOS TEÓRICOS**

Uma mistura polimérica que apresente uma única transição vítrea geralmente é considerada com boa interação entre os componentes, apresentando uma região amorfa. Quando um sistema apresenta uma única temperatura de transição vítrea, é possível fazer previsões de  $\chi$  por meio de modelos propostos na literatura. O aparecimento de um desvio positivo das transições vítreas das misturas em relação aos seus componentes puros é um forte indicativo que nesse sistema há interações fortes entre as macromoléculas.

Um dos problemas encontrados na literatura é a grande discrepância entre os valores relatados para a Tg das misturas. Aparentemente, as diferenças são causadas pelos métodos de processamento usados, o que resulta em diferentes morfologias do sistema [20]. Medidas que são independentes da morfologia fornecem resultados que concordam com a regra das misturas, tais como a densidade.

A Tabela 7 apresenta os resultados para as temperaturas de transição vítrea calculadas pelos modelos teóricos obtidas experimentalmente por DSC para as misturas PVDF/PMMA 20/80 e 40/60 processadas no misturador LSM e HSM.

Tabela 7– Temperatura de transição vítrea para composições PVDF/PMMA 20/80 e 40/60 processadas em misturado LSM e HSM determinadas por modelos empíricos

Equação	Composição da mistura PVDF/PMMA em LSM		Composição da mistura PVDF/PMMA em HSM	
	40/60	20/80	40/60	20/80
	T <sub>g</sub> (°C)		T <sub>g</sub> (°C)	
Fox-Flory	43,5	78,9	33,5	65,5
Gordon-Taylor	79,8	103,5	81,1	94,9
R. M.	61,9	92,5	49,3	77,1
Kwei	79,6	103,7	80,6	98,1
Jenckel-Heusch	79,4	104,2	80,6	98,1
Couchman	77,6	102,2	66,7	87,7
Utraki	26,7	63,7	14,7	48,1

Pode ser observado que os valores das T<sub>g</sub>'s calculadas pelos modelos de Gordon-Taylor, Kwei e Jenckel-Heusch para as misturas PVDF/PMMA 40/60 e 20/80 processadas em LSM foram os que mais se aproximaram dos valores experimentais.

Os valores de T<sub>g</sub> estimados pela equação de Jenckel-Heusch foram satisfatórios, pois o coeficiente de correlação encontrado foi de 0,999 e o parâmetro *m* da equação encontrado foi de 0,47 para as misturas processadas no Haake. Para os materiais processados no misturador HSM, os valores calculados de T<sub>g</sub> segundo a equação de Jenckel-Heusch apresentaram um coeficiente de correlação de 0,998 e para o parâmetro *m*, de 0,93. O ajuste do parâmetro *k* da equação de Gordon-Taylor para as misturas processadas no misturador LSM foi de 1,68 e o coeficiente de correlação de 0,999. O coeficiente de correlação do ajuste da equação GT foi de 0,997



para as misturas processadas no misturador HSM, e o valor de  $k$  encontrado foi de 3,22.

Zheng e colaboradores [183] não encontraram um bom ajuste usando  $k = 0,85$  da eq. GT com os dados experimentais confrontando com GT e Fox. Em misturas PVDF/PMMA obtidas a partir de solução em DMF, utilizando na equação de Kwei o valor de  $q = 82,7$ , obtém-se boa correlação dos resultados experimentais com valores teóricos. Um bom ajuste foi encontrado usando a equação de Jenckel-Heusch, com  $m = 0,40$ . Na equação de Jenckel-Heusch, onde  $m$  é uma constante escolhida para dar o melhor ajuste, o termo quadrático foi selecionado para considerar interações específicas na mistura [184].

O método numérico utilizado na estimativa das constantes dos modelos foi o *quasi-Newton*, que utiliza uma matriz de aproximação Hessiana ou sua inversa da função objetivo. O uso de uma matriz de aproximação nesse método evita o cálculo de uma matriz Hessiana que pode ser difícil de obter. A aproximação da matriz inversa da Hessiana, em vez da própria Hessiana substitui a resolução de um sistema linear em cada iteração, por um produto matriz-vetor. Esse método foi utilizado na estimativa dos parâmetros de interação de Kwei e Flory-Huggins através da metodologia proposta por Lu e Weiss [68].

Mandelkern relatou a  $T_g$  do PVDF com sendo de  $-35^{\circ}\text{C}$ . Kabin et al. observaram duas regiões de relaxação. Uma foi assinalada com sendo a  $T_g$  do PVDF e o segundo mecanismo tem sua origem na fase cristalina [24].

Martínez-Salazar e colaboradores [185] relataram que a relação entre a  $T_g$  e a composição para uma mistura PVDF/PMMA completamente amorfa poderia ser ajustada pela equação de Gordon Taylor. Essas observações estão de acordo com as observações de Hirata e Kotaka [93], contanto que a quantidade de PVDF não ultrapasse 60%. Entretanto, os dados começam a desviar dos valores previstos em concentrações de PVDF acima de 40%.

Dados de  $T_g$  para misturas amorfas de polímeros ajustam bem com a eq. GT, sendo encontrados valores de 0,37 a 0,40 [186]. Gordon e Taylor derivaram sua equação assumindo que a variação de volume de mistura de uma mistura ideal é zero não somente no estado líquido mas também no estado vítreo. Wood derivou as equações assumindo que a entalpia de mistura é zero no estado líquido e vítreo. Couchman assumiu que a entropia de mistura de polímeros é pequena no estado líquido e vítreo [187].

Os parâmetros da equação de Kwei,  $k$  e  $q$ , foram obtidos por meio de regressão não-linear. Segundo a literatura [21], o parâmetro  $q$  da equação de Kwei expressa diretamente segundo a literatura as forças de ligações do tipo hidrogênio que os componentes fazem na mistura. Essas interações são devido à auto-associações entre moléculas que ocasionam mudanças significativas nas propriedades dos componentes da mistura polimérica. Essas interações específicas entre moléculas dependem fortemente da entropia do sistema, bem como do tamanho da cadeia e seu estado conformacional. A comparação direta desse parâmetro pode ser um indicativo que o sistema analisado possui maior densidade de ligações hidrogênio.

Na Figura 19 são apresentados os dados experimentais e o ajuste não-linear segundo a equação de Kwei para as misturas que apresentaram somente uma transição vítrea processadas nos misturadores LSM e HSM.

Pode ser observado pela Figura 19 (a) que a equação de Kwei representou adequadamente os resultados experimentais para as misturas processadas em misturador LSM. O parâmetro  $q$  encontrado foi da ordem de 125,4 e o  $k$  de 1, sendo que o coeficiente de correlação encontrado foi de 0,999.

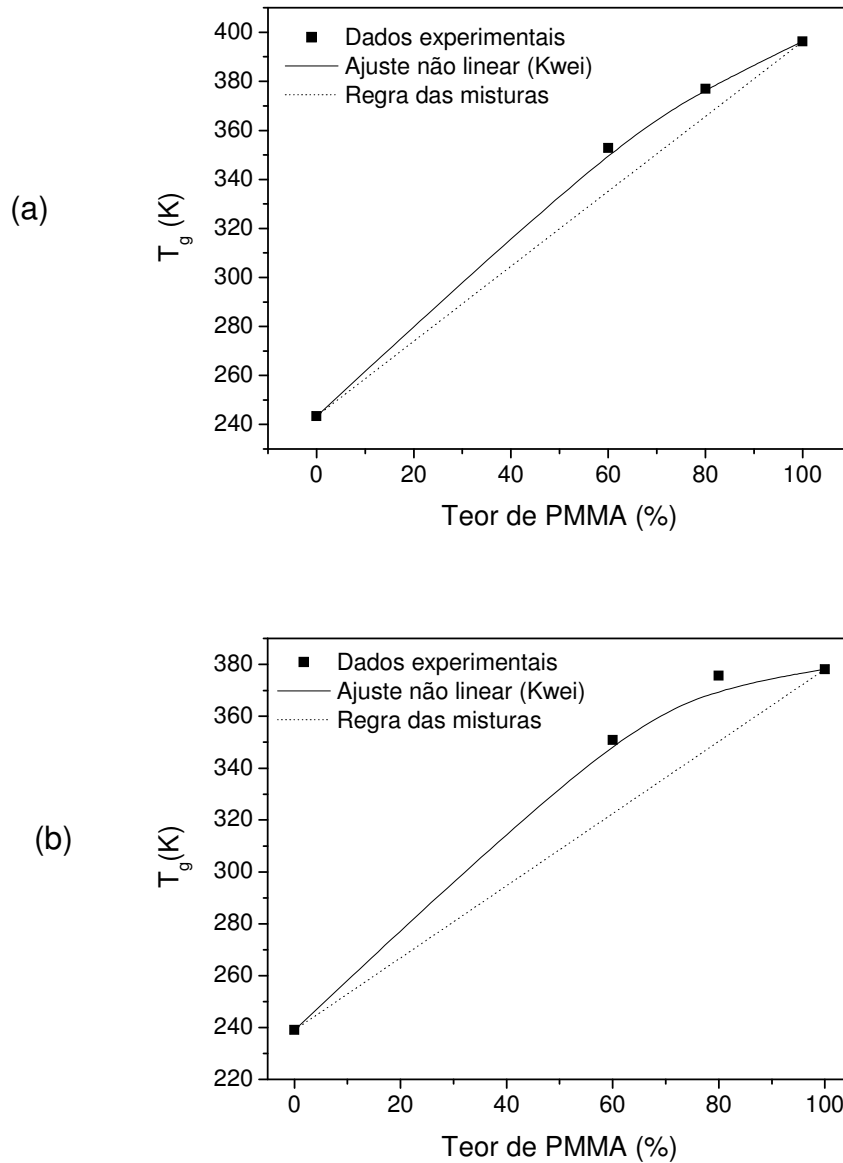


Figura 19 - Ajuste da equação de Kwei das misturas PVDF/PMMA processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Para as misturas processadas no misturador HSM (Figura 19 (b)), o modelo de Kwei ajustou satisfatoriamente os dados experimentais sendo que o valor de  $q$  encontrado foi de 130,2 e o  $k$  de 1. Para esse sistema o coeficiente de correlação foi de 0,997. O maior desvio observado no sistema processado no misturador HSM sugere que neste sistema pode estar havendo uma maior concentração de ligações hidrogênio. Devido a este processamento fornecer calor na forma de atrito ao polímero, este causa

um maior cisalhamento nas cadeias poliméricas, que por sua vez gera uma maior cisão, gerando assim segmentos mais móveis e com maior entropia. Os segmentos mais móveis podem assim interagir mais facilmente.

A derivada da equação de Kwei para o componente 2, quando  $k = 1$  apresenta um valor máximo na curva  $T_g \times \text{composição}$  do componente 2 quando  $q > 0$  e um valor mínimo quando  $q < 0$ . O termo  $qw_1w_2$  da equação de Kwei representa o desvio da  $T_g$  da mistura em relação à média ponderal. O produto  $K_bT_g$ , onde  $K_b$  é a constante de Boltzmann, é portanto a energia térmica média suficiente para superar a barreira de energia que, abaixo da  $T_g$  imobiliza a cadeia. O produto  $kBqw_1w_2$  é portanto, o excesso de energia pelo qual a estabilização média das cadeias na mistura é maior que a média ponderada nas estabilizações da cadeia no homopolímero [188].

Entretanto, nenhuma das relações de  $T_g$  em função da composição baseadas na aditividade ou nos volumes específicos dos componentes da mistura é capaz de refletir adequadamente o comportamento real da transição vítrea em misturas poliméricas miscíveis. O mesmo é válido para as expressões baseadas na continuidade à  $T_g$  de funções termodinâmicas e suas funções de excesso. Todas essas relações resultam em uma equação do tipo Gordon-Taylor [188]. Considerando que de acordo com os requisitos termodinâmicos da miscibilidade polimérica, a energia de interação entre os componentes da mistura deve ultrapassar a interação dentro dos homopolímeros, no início, o parâmetro  $K$  da equação GT era considerado um simples parâmetro de ajuste. Posteriormente a equação foi estendida por um termo de segunda ordem em concentração para considerar um parâmetro empírico para a interação favorável entre os componentes da mistura. Mas para interações mais fortes entre os componentes requeridas pela termodinâmica, um empacotamento mais denso da mistura deve ocorrer. Portanto, essas abordagens simplificadas explicam os desvios positivos da aditividade observados experimentalmente, *i. e.*, os valores positivos dos parâmetros de ajuste, mas não explicam os desvios negativos observados da  $T_g$ .

Quando se lida com misturas poliméricas com um componente semicristalino, considerando as equações de Fox e Gordon–Taylor, deve ser considerado que a fração

em massa de um componente não é a mesma como na composição da mistura, porque a  $T_g$  deste tipo de mistura corresponde ao movimento de cadeia na fase amorfa total. Portanto, a porção da fase cristalina não deve ser considerada [186].

Várias interpretações têm sido dadas para a constante  $k$  da equação de Gordon-Taylor. Alguns autores interpretam como a razão dos coeficientes de expansão volumétrica dos componentes na  $T_g$ ; outros a razão dos incrementos da  $c_p$  dos componentes. Essas interpretações são válidas na faixa de valores de  $k$  (0,8-1,2) onde a equação de GT descreve satisfatoriamente o comportamento das misturas miscíveis. A limitação da aplicação da equação de GT é em parte causada pelo fato que desvios da  $T_g$  da média ponderal dos homopolímeros serem expressas exclusivamente por  $k$  e ao mesmo tempo, a constante  $k$  que é associada com a fração em massa de somente um dos componentes, introduz assimetria na curva  $T_g$  versus composição. O parâmetro  $k$  da eq Gordon Taylor pode ser tomado como uma medida semiquantitativa da força da interação entre os componentes da mistura [189].

Assumindo a continuidade de  $\Delta H_M$  e  $\Delta S_M$  à  $T_{gM}$  e  $\Delta C_p$  é independente da temperatura, Couchman e Karasz derivaram equações  $T_g$  versus composição. Por meio de análise de propagação de erro, foi relatado que a confiabilidade das equações depende consideravelmente da acurácia dos dados de  $\Delta C_p$  [60].

Para sistemas onde  $T_{g2} / T_{g1} > 1$ , é possível a aplicação de equações simplificadas como a de Fox; entretanto, para sistemas onde a relação afasta-se da unidade, para valores maiores, os dados experimentais são melhores representados pela equação de Couchman. Quando a fração do componente amorfo é menor que 0,4, as equações de Pochan, Kelly-Bueche e Couchman aproximam-se dos dados experimentais. Acima desse valor, ocorre uma mudança brusca nos parâmetros da transição vítrea ( $\Delta C_p$ ,  $T_g$  e  $\Delta T_g$ ), que indica o aumento da mobilidade das unidades em relaxação, com as propriedades tendendo à do componente amorfo para maiores valores de concentração do mesmo [190].

Os valores do parâmetro de interação obtidos a partir da equação 21 estão mostrados na Tabela 8. Foram utilizados os valores de densidade do PVDF 1,76 g/cm<sup>3</sup> e do PMMA 1,19 g/cm<sup>3</sup> e a massa molar da unidade repetitiva do PVDF e PMMA respectivamente 64 g/mol e 100 g/mol.

Tabela 8 - Parâmetros de interação para as misturas PVDF/PMMA 40/60 e 20/80 processadas em misturadores LSM e HSM

LSM				
PVDF/PMMA	A	K	r	$\chi$
40/60	70,18	0,24	0,999	-0,238
20/80	57,42	0,08	0,999	-0,195
HSM				
PVDF/PMMA	A	K	r	$\chi$
40/60	77,47	0,21	0,999	-0,290
20/80	61,34	0,06	0,999	-0,229

Pode ser observado que os valores do parâmetro de interação  $\chi$  são próximos a -0,2, o que comprova interação entre PVDF e PMMA, conforme relatado na literatura [47,191].

#### 5.4. INFLUÊNCIA DO TEOR DE PMMA NA CRISTALIZAÇÃO E FUSÃO DO PVDF

A Figura 20 mostra as curvas de fusão ( $T_m$ ) do PVDF puro e do PVDF nas misturas PVDF/PMMA 80/20 e 60/40 processadas em misturadores LSM e HSM. As curvas foram deslocadas verticalmente usando uma escala arbitrária. Pode-se observar que a temperatura de fusão é deslocada para valores menores, em torno de 162°C.

Para a mistura PVDF/PMMA observa-se uma variação da linha base em torno de 75°C, que pode ser atribuída à transição vítrea do PMMA. Verifica-se que quando a mistura foi processada em condições de alto cisalhamento (HSM), o abaixamento da temperatura de fusão do PVDF na mistura foi mais acentuado.

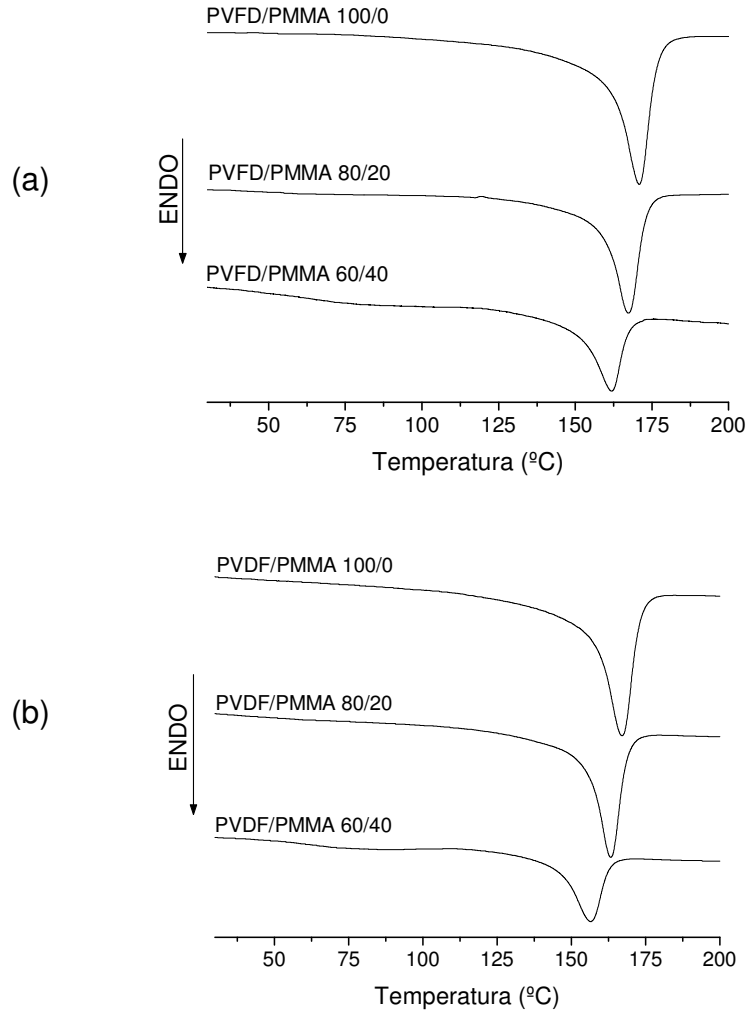


Figura 20– Curvas de fusão do PVDF e de misturas PVDF/PMMA 80/20 e 60/40 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

A diminuição da temperatura de fusão do PVDF com a adição de PMMA, que foi relatada primeiramente por Nishi e Wang [47], somente pode ser entendida se  $\chi_{12}$  é negativo. Na faixa de miscibilidade dos dois polímeros, isto é, até 40% em massa, uma Tg única é observada e é deslocada para valores menores. Pode ser também observado que a temperatura de fusão diminui continuamente com o aumento da quantidade de PMMA. Acima de 60% em massa de PMMA, as misturas são totalmente amorfas.

Wang e colaboradores observaram [16] que para teores de PVDF abaixo de 60% em massa não ocorre cristalização e não aparecem picos de fusão, o que implica que os componentes estão no estado amorfo. Para misturas resfriadas rapidamente a partir do estado fundido, foram observados picos de dupla fusão.

A adição de PMMA favorece a formação de cristais na forma *beta* na mistura PVDF/PMMA 80/20 devido ao efeito do resfriamento rápido resultante da redução da velocidade de cristalização e das interações específicas entre o PVDF e PMMA, que induz a nucleação preferencial *beta*. Kim e colaboradores [133] observaram que somente a fase cristalina *beta* foi formada a temperaturas de t<sub>ê</sub>mpera abaixo de 30°C. Quantidades razoáveis de fase *alfa* foram formadas às expensas da fase *beta* nas amostras 60/40 e 50/50 temperadas a temperaturas abaixo de 0°C, seguidas de recozimento a 130°C. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de tanto a nucleação *beta* quanto a *alfa* nas amostras 60/40 e 50/50 serem mais proibidas que na mistura 80/20 durante o resfriamento rápido a baixas temperaturas devido ao aumento na T<sub>g</sub>, resultante do aumento do número de contatos entre PVDF e PMMA com conformação *trans-trans* (TT).

Amostras de filmes de PVDF mostraram que no DSC o pico de cristalização da fase *alfa* aparece entre 157 e 177°C, enquanto que o pico de cristalização correspondente à fase *gama* aparece entre 187 e 197°C [113].

A Tabela 9 mostra os valores das temperaturas de fusão do PVDF e das misturas PVDF/PMMA 80/20 e 60/40 processadas nos misturadores LSM e HSM. Pode ser observado que as temperaturas do pico de cristalização diminuem com o aumento do teor de PMMA até 40% em massa nas misturas. O aumento na viscosidade e a diluição de unidades cristalizáveis impedem movimentos moleculares e atrasam o processo de transporte de segmentos de PVDF para a interface cristalito-fundido. Isto tende a restringir os processos de nucleação e crescimento. O calor de fusão do PVDF completamente cristalino é considerado 104,2 J/g [177]. Os valores mostrados na Tabela 10 foram normalizados de acordo com o teor de PMMA na mistura.



Tabela 9 - Entalpia de cristalização, temperatura de fusão e grau de cristalinidade do PVDF e das misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM e HSM

PVDF/PMMA	Misturador	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$X_c$ (%)
100/0	LSM	170,5	46,4	44,5
80/20		167,2	35,5	42,5
60/40		161,6	23,6	37,7
100/0	HSM	166,9	41,5	39,8
80/20		163,1	31,8	38,1
60/40		156,3	21,1	33,7

onde  $\Delta H_f$  é a entalpia experimental de fusão,  $T_f$  é a temperatura de fusão,  $X_c$  é o grau de cristalinidade.

### 5.5. INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO NA CRISTALIZAÇÃO NÃO-ISOTÉRMICA DO PVDF NAS MISTURAS PVDF/PMMA

As curvas de cristalização não-isotérmica em várias taxas de resfriamento em função da temperatura das misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador LSM e HSM estão mostradas na Figura 21. Os gráficos referentes às amostras PVDF/PMMA 100/0 e 60/40 estão mostrados no Anexo.

Como esperado, o aumento a taxa de resfriamento diminui as temperaturas de cristalização, fazendo com que a faixa da temperatura de cristalização se torne mais larga. Como o processo de cristalização é dependente do tempo, menores taxas de resfriamento permitem que as cadeias poliméricas tenham tempo suficiente para alterar a sua conformação para um arranjo energético mais adequado e para a formação de cristalitos a temperaturas maiores; além disso, há a inércia térmica do sistema.

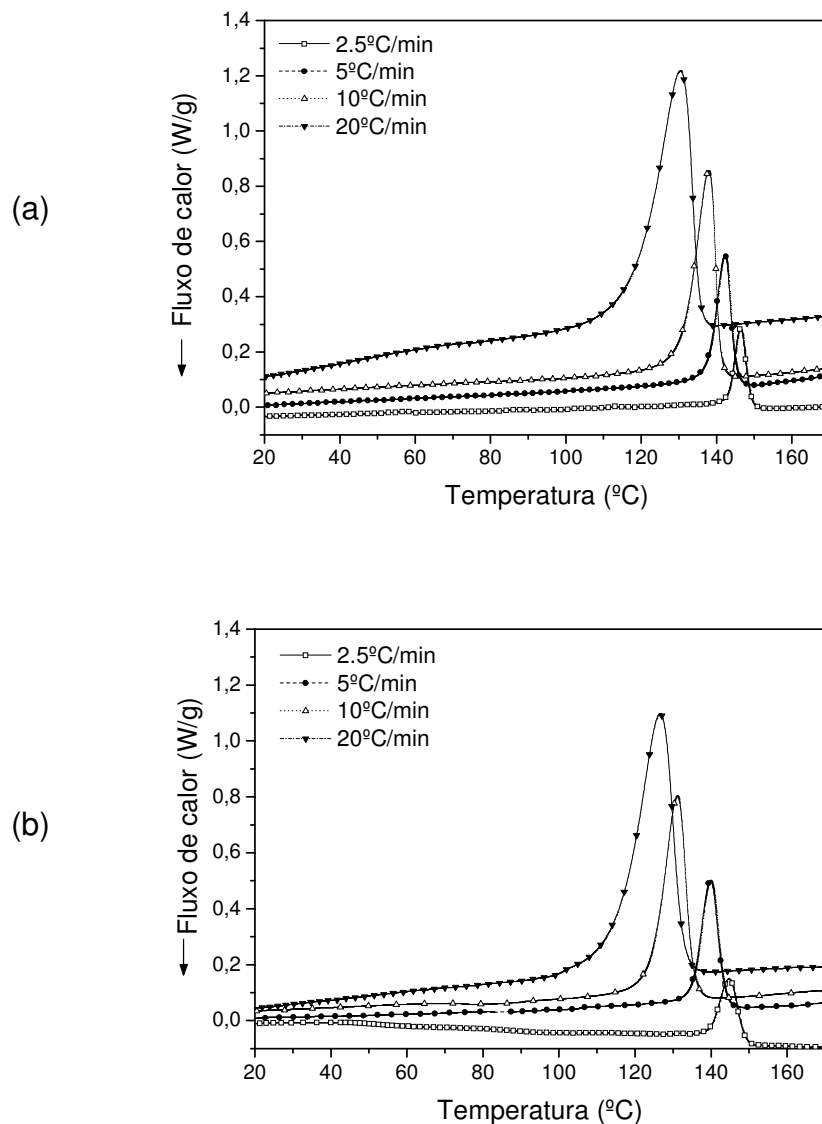


Figura 21- Curvas de cristalização não isotérmica a várias taxas de resfriamento do PVDF e de misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

A Tabela 10 mostra os valores da temperatura de pico de cristalização não-isotérmica ( $T_c$ ) e da variação de entalpia ( $\Delta H$ ), em diferentes taxas de resfriamento, do PVDF puro e das misturas PVDF/PMMA 80/20 e 60/40 processadas em misturadores LSM e HSM.

Tabela 10 – Temperatura de pico de cristalização não-isotérmica ( $T_c$ ) e entalpia ( $\Delta H$ ), em diferentes taxas de aquecimento, do PVDF e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM

PVDF/PMMA	Misturador	$\phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_i$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_{\infty}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_p$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H$ (J/g)
100/0		2,5	153,4	134,7	150,5	44,1
		5	150,9	133,0	146,8	43,2
		10	149,1	127,8	143,6	42,5
		20	144,1	118,2	137,2	41,7
80/20	LSM	2,5	152,4	128,2	146,4	36,5
		5	148,7	129,2	142,2	34,8
		10	144,3	122,3	137,9	34,5
		20	138,7	110,3	130,4	33,5
60/40		2,5	142,3	119,7	135,1	21,9
		5	138,5	109,8	129,5	21,7
		10	133,3	100,5	121,4	20,1
		20	126,4	86,2	108,4	15,5
100/0		2,5	154,7	134,9	150,1	42,4
		5	151,4	134,6	146,9	41,4
		10	144,4	120,7	138,0	41,0
		20	144,2	116,3	135,0	39,4
80/20	HSM	2,5	151,5	123,6	144,7	34,4
		5	146,9	124,5	139,8	33,4
		10	140,2	112,1	131,1	33,1
		20	137,4	103,2	126,5	31,4
60/40		2,5	143,1	114,5	129,4	21,8
		5	135,8	99,7	121,9	21,4
		10	128,8	82,9	110,3	18,5
		20	120,1	58,3	95,1	12,3

Há uma diminuição tanto da  $T_c$  como  $\Delta H$  quando o PVDF é misturado com o PMMA, e essa diminuição é maior quanto maior é o teor de PMMA, independentemente do tipo de misturador usado.

De acordo com estudos anteriores sobre cristalização de misturas PVDF/PMMA [18,19], foi observado que a adição de PMMA ao PVDF desloca o pico de cristalização

para temperaturas menores. A diminuição da temperatura de cristalização do PVDF na mistura PVDF/PMMA pode ser atribuída às interações intermoleculares específicas entre o grupo carbonila do PMMA ( $\text{—H}_2\text{C—C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)\text{—}$ ) e os hidrogênios do PVDF ( $\text{—H}_2\text{C—CF}_2\text{—}$ ) [17], ao invés de interações intra e intermoleculares entre os átomos de flúor e de hidrogênio do PVDF, desfavorecendo a formação de núcleos a temperaturas mais altas. É provável que a diminuição da  $T_c$  com o aumento do teor de PMMA na mistura ocorra porque a nucleação da fase *beta* do PVDF, que acontece a baixas temperaturas, seja favorecida de modo similar pela presença de moléculas de PMMA.

As cadeias de PMMA reduzem a mobilidade de segmentos moleculares de PVDF devido a interações específicas entre os hidrogênios do PVDF e o grupo carbonila do PMMA a temperaturas próximas à  $T_g$  do último. Enquanto que essa mobilidade reduzida favorece a formação de núcleos e da fase *beta*, diminui drasticamente o crescimento dos cristalitos. Nas misturas PVDF/PMMA ricas em PVDF, o processo de cristalização é pouco afetado pela presença de PMMA porque a cristalização do PVDF a partir do estado fundido ocorre em temperaturas mais altas devido à nucleação mais estável da fase *alfa* [132]. Em misturas PVDF/PMMA com baixo teor de PMMA, a probabilidade de interações entre os segmentos de PVDF é maior que entre os segmentos de cadeia do PVDF e PMMA e a fase *alfa* é ainda favorecida. Por outro lado, maiores teores de PMMA podem ser usados para favorecer a formação da fase *beta* do PVDF.

A diminuição da temperatura de cristalização do PVDF quando as misturas PVDF/PMMA são processadas no misturador HSM, pode ser atribuída ao alto cisalhamento imposto às amostras. O processamento realizado no misturador HSM favorece uma melhor mistura entre os componentes e portanto uma maior interação entre os segmentos de cadeia do PVDF e do PMMA, do que o processamento realizado no misturador LSM. As entalpias de cristalização são maiores quando baixas taxas de resfriamento são usadas, conforme esperado. No caso de misturas poliméricas

formadas por polímeros amorfos e semicristalinos, os valores de entalpia diminuem devido à interação na fase amorfa de ambos os polímeros [33].

A Figura 22 mostra os valores de  $X_T$  do PVDF como função do tempo de cristalização a várias taxas de resfriamento ( $\phi$ ) para a mistura PVDF/PMMA 80/20 processada nos misturadores LSM e HSM. O tempo médio de cristalização,  $t_{1/2}$ , definido como o tempo requerido para se atingir metade da cristalinidade final foi avaliado a partir das curvas de cinética de cristalização. Todas as curvas apresentaram uma forma sigmoideal, indicando um processo primário de cristalização durante os estágios iniciais e um processo secundário mais lento durante os estágios finais [192].

A partir dos resultados mostrados na Figura 22, pode ser observada a forte dependência dos processos de nucleação e crescimento na taxa de resfriamento. Após as curvas de fluxo de calor com a temperatura alcançarem um máximo, uma grande fração da cristalinidade é desenvolvida por meio de processos cinéticos secundários. Menores taxas de resfriamento permitem maior mobilidade e difusão para as moléculas, já que a viscosidade no fundido é menor e menor tempo é requerido para a formação dos cristalitos [46]. O mesmo comportamento foi observado por Chiu [191], em misturas poli(fluoreto de vinilideno)/poli(acetato de vinila) (PVDF/PVAc), nas quais  $t_{1/2}$  aumentou com o aumento do teor de PVAc, que foi primeiramente atribuído à redução da mobilidade molecular proveniente do aumento da  $T_g$  após a mistura com PVAc. O valor de  $t_{1/2}$  também mostrou uma tendência de aumento com a  $T_c$  a uma dada composição, o que é consistente com o postulado de que a cinética de cristalização na faixa de  $T_c$  é dominada pela força motriz termodinâmica.

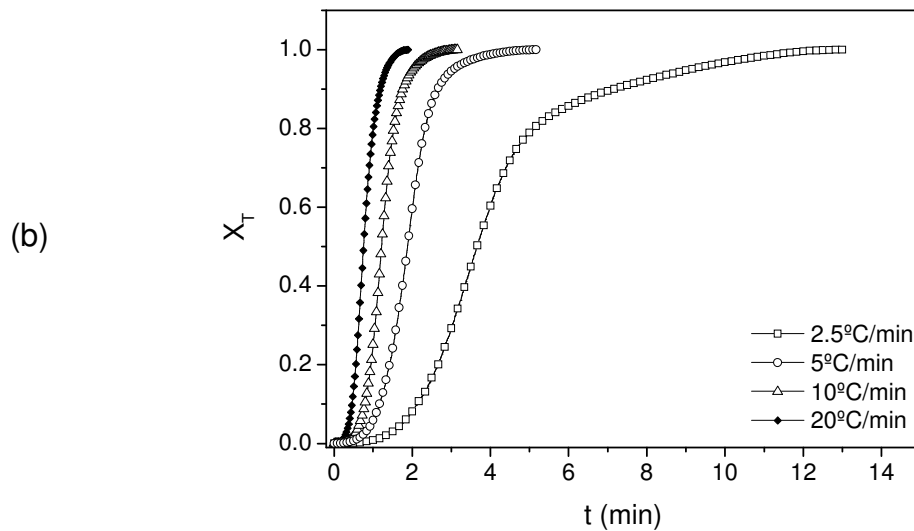
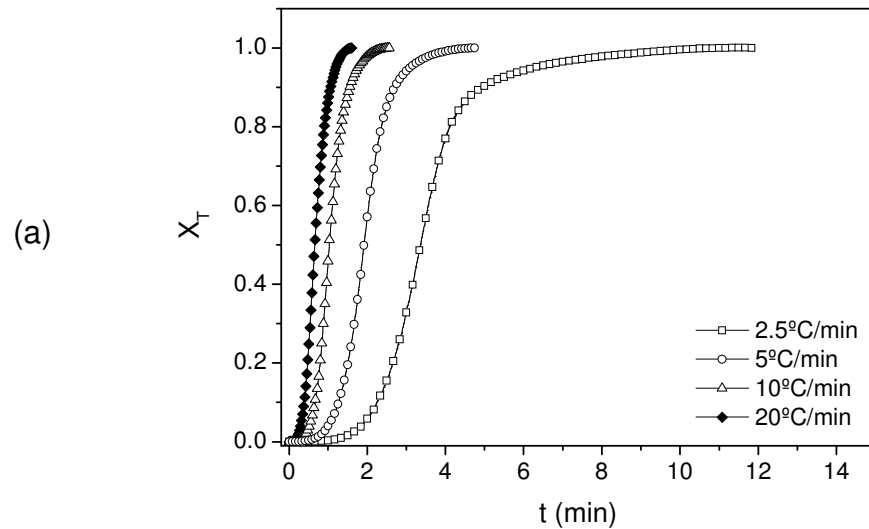


Figura 22- Desenvolvimento da cristalinidade relativa em função do tempo de cristalização, a várias taxas de resfriamento, do PVDF e de misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.

No caso do PVDF, o resfriamento lento permite que os esferulitos nucleados nos primeiros estágios do resfriamento cresçam mais do que interajam com outras zonas cristalinas. Isso reduz a região interfacial e aumenta o grau de ordem do sistema [73].

Sajkiewicz [115] calculou que a taxa máxima de cristalização do PVDF ocorre a temperaturas entre  $T_g$  e  $T_m$ , mais precisamente a  $115^\circ\text{C}$ . Amostras de filmes de Kynar 720 obtidos por compressão mostram um aumento no pico de fusão e um aumento do grau de cristalinidade. Dividindo o pico de fusão em dois picos, duas endotermas são evidentes com picos em que a diferença é de  $6^\circ\text{C}$ . O pico de temperatura mais baixa é atribuído à fase *alfa*, enquanto que o de temperatura mais alta é atribuído à fase *beta*.

Resultados de DSC indicaram que a transição *alfa-beta* é endotérmica durante o aquecimento e exotérmica durante o resfriamento, com a temperatura máxima de cerca de  $65^\circ\text{C}$ . Usualmente essa transição é chamada de transição/relaxação *alfa-c*. Uma hipótese para a ocorrência dessa transição é a reorganização de regiões mais desordenadas em cristalitos [10].

### 5.5.1. Cristalização não-isotérmica pelo modelo de Avrami

A Figura 23 mostra os gráficos de Avrami de  $\ln[-\ln(1 - X_T)]$  versus  $\ln t$  utilizando os valores de  $X_T$  em função do tempo de cristalização a várias taxas de resfriamento ( $\phi$ ), para cristalização não-isotérmica do PVDF em misturas 80/20 PVDF/PMMA processadas no misturador LSM e HSM, respectivamente.

A parte inicial do gráfico de Avrami é usada para estimar os valores dos parâmetros  $n$  e  $Z_c$ ; o desvio após a parte inicial linear é atribuído a cristalização secundária [80]. Na prática,  $n$  diminui com o andamento da cristalização. A equação de Avrami representa adequadamente somente a fase inicial do processo de cristalização.

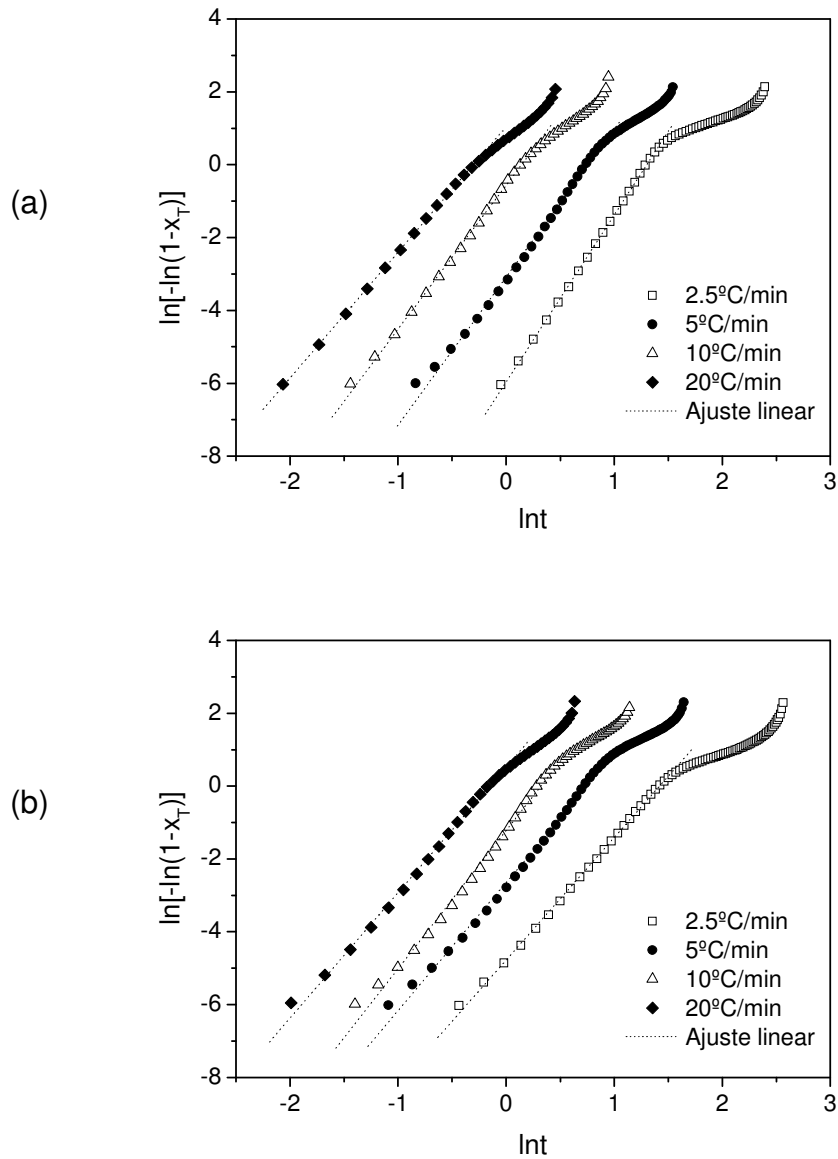


Figura 23– Gráficos de Avrami de  $\ln[-\ln(1 - X_T)]$  versus  $\ln t$  da cristalização não-isotérmica de PVDF em misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Os gráficos de Avrami mostraram comportamento similar em ambos os tipos de processamento. Efeitos secundários, indicados pela região não linear podem ter sido causados pela presença de PMMA, que prejudica a cristalização do PVDF. Além disso, as cadeias de PMMA amorfo podem ter sido rejeitadas pela frente de crescimento de cristalização. Geralmente, o estágio secundário está relacionado à perfeição do cristal,



que é impedida pela cristalização imperfeita das moléculas nos estágios iniciais da cristalização [46].

O valor de  $Z_t$  na expressão de Avrami possui uma natureza global, porque a taxa de cristalização macroscópica é geralmente determinada pelas taxas de ambos os processos – nucleação e crescimento cristalino, que possuem energias de ativação diferentes. Avrami considerou a cinética de transformação de fase usando uma taxa de nucleação constante, ignorando o fato do volume de material não transformado ser decrescente. A análise de dados experimentais mostra freqüentemente que o expoente de Avrami não é um número inteiro. Quatro razões podem explicar este fato [80]:

- a) a razão entre as densidades do cristal e do líquido variam durante o processo de cristalização (se a razão diminui, o valor de  $m$  diminui);
- b) a taxa de nucleação verdadeira (eq. Hoffman) varia durante o processo de nucleação (se esta taxa diminui,  $m$  diminui);
- c) a taxa de crescimento esferulítico varia durante o processo de cristalização;
- d) a morfologia de crescimento varia durante o processo de cristalização (por exemplo, de um crescimento colunar, transcristalino, para esferulítico (nesse caso  $m$  aumenta)).

Portanto, o expoente de Avrami é influenciado pela massa molar, tipo de nucleação e cristalização secundária; geralmente é uma função fraca da temperatura.

O método de Ozawa não foi usado nesta Tese devido à forte dependência da cristalização em relação à taxa de resfriamento. A análise de Ozawa não descreve adequadamente a cristalização não-isotérmica de polímeros tais como polietileno e poli-éter-éter-cetona, nos quais uma grande porção da cristalização é atribuída a processos secundários [79]. Ozawa introduziu o parâmetro  $Ko(T)$ , um parâmetro cinético que considera a geometria e a variação na nucleação e taxa de crescimento. Ozawa, em sua abordagem, ignorou a cristalização secundária e a dependência do comprimento de dobra de cadeia em relação à temperatura [82].

A Tabela 11 apresenta os parâmetros de Avrami  $n$ ,  $Z_c$  e  $t_{1/2}$  para a cristalização não-isotérmica, a várias taxas de resfriamento, calculadas usando a constante corrigida  $Z_c$  para PVDF puro e para as misturas PVDF/PMMA processadas nos misturadores LSM e HSM.

Os dados mostram claramente que o PMMA influenciou os parâmetros cinéticos  $n$ ,  $Z_c$  e  $t_{1/2}$ . Portanto, a taxa de cristalização é desacelerada com a adição de PMMA no PVDF, e isso provavelmente ocorre devido à diminuição da mobilidade molecular do PVDF causada pela maior interação (ligação hidrogênio) entre os segmentos de cadeia do PVDF e PMMA na fase amorfa [8,9].

O tipo de processamento influenciou os valores de  $n$  e  $Z_c$  para o PVDF puro. Para o PVDF puro processado em misturador LSM,  $n$  aumentou com a taxa de resfriamento. Por outro lado,  $n$  diminuiu para o PVDF puro processado em HSM e para as misturas processadas pelos dois tipos de misturadores. Para o PVDF puro e para as misturas PVDF/PMMA,  $Z_c$  aumentou com a taxa de resfriamento, de modo independente do tipo de processamento. Embora  $Z_c$  tenha aumentado com a taxa de resfriamento nas misturas PVDF/PMMA, ocorreu uma ligeira diminuição de  $Z_c$  com o teor de PMMA, causado pela dificuldade de cristalização do PVDF pela presença do PMMA.

Deve ser destacado que os valores de  $t_{1/2}$  calculados são diferentes daqueles obtidos por meio da utilização dos dados do grau de cristalinidade  $X_T$ . A taxa de cristalização é dependente da composição da mistura e da taxa de resfriamento. Por outro lado,  $Z_c$  aumenta com o aumento da taxa de resfriamento de PVDF, enquanto que  $t_{1/2}$  diminui. Tendências similares em  $Z_c$  e  $t_{1/2}$  foram observadas para todas as misturas PVDF/PMMA. Tanto  $Z_c$  como  $t_{1/2}$  são influenciadas pela adição de PMMA.

Tabela 11– Valores de  $n$ ,  $Z_c$  e  $t_{1/2}$  obtidos da análise de Avrami para cristalização não-isotérmica de PVDF e de misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM

PVDF/PMMA	Tipo de misturador	$\phi$	$n$	$Z_c$	$t_{1/2}$ (min)	$r$
100/0		2,5	3,12	0,35	1,24	0,997
		5	3,35	0,73	0,98	0,998
		10	3,55	0,98	0,90	0,999
		20	3,90	1,07	0,89	0,998
80/20	LSM	2,5	4,58	0,09	1,56	0,999
		5	4,05	0,54	1,06	0,998
		10	3,95	0,94	0,92	0,999
		20	3,45	1,05	0,88	0,999
60/40		2,5	3,51	0,13	1,61	0,999
		5	3,21	0,52	1,09	0,999
		10	2,97	0,84	0,93	0,999
		20	2,85	0,96	0,89	0,999
100/0		2,5	3,99	0,16	1,44	0,996
		5	3,71	0,71	0,99	0,998
		10	3,16	0,97	0,89	0,999
		20	3,31	1,04	0,88	0,999
80/20	HSM	2,5	4,51	0,09	1,57	0,999
		5	4,39	0,45	1,10	0,998
		10	4,19	0,89	0,94	0,999
		20	3,67	1,03	0,89	0,999
60/40		2,5	3,55	0,06	1,99	0,993
		5	3,10	0,43	1,16	0,995
		10	2,72	0,77	0,96	0,996
		20	2,41	0,92	0,89	0,999

Sem considerar a taxa de cisalhamento, os valores de  $n$  para o PVDF processado nos dois misturadores, ficaram situadas entre 3,1 e 4,0. Os valores de  $n$  próximos a 3 encontrados para as misturas PVDF/PMMA investigadas sugerem que a nucleação seja heterogênea [14], com crescimento de cristalitos tridimensionais e que o mecanismo de cristalização do PVDF é afetado pelo PMMA. Valores fracionários de  $n$  tem sido explicados pela dependência da cristalização em relação ao mecanismo de nucleação e crescimento. Entretanto, de acordo com Li and Kaito [192], nas misturas PVDF/Nylon 11 a diminuição dos valores de  $n$  a partir de 2,9 para o PVDF puro, para 2,0 para as misturas, indica que o mecanismo de nucleação é diferente. A diminuição do valor de  $n$  para a mistura foi atribuída à nucleação heterogênea do PVDF sobre a superfície do nylon 11.

### 5.5.2. Cristalização não-isotérmica pelo modelo combinado Avrami-Ozawa

A partir dos métodos de Avrami e Ozawa, foram feitas tentativas de modificar e combinar as duas abordagens básicas para o estudo da cristalização não-isotérmica de polímeros [81]. A equação desenvolvida por Liu que combina os métodos de Ozawa e Avrami foi usada para avaliar o comportamento da cristalização não-isotérmica, em várias taxas de resfriamento, para o PVDF puro e para as misturas PVDF/PMMA.

A Figura 24 mostra os gráficos de  $\ln|\phi|$  versus  $\ln t$  para o PVDF puro e para as misturas PVDF/PMMA 80/20 e 60/40 processadas em misturador LSM e HSM, que fornece uma linha reta com coeficiente linear de  $\ln F(T)$  a um determinado grau de cristalinidade e um coeficiente angular de  $-b$ . O comportamento das misturas processadas nos dois tipos de misturadores mostrou relações lineares com coeficiente de correlação  $r > 0,984$ .

A Tabela 12 mostra os valores de  $F(T)$  baseados no tratamento de Liu et al. [81] para o PVDF e para as misturas PVDF/PMMA processadas nos dois tipos de misturadores para dados de diferentes graus de cristalinidade.

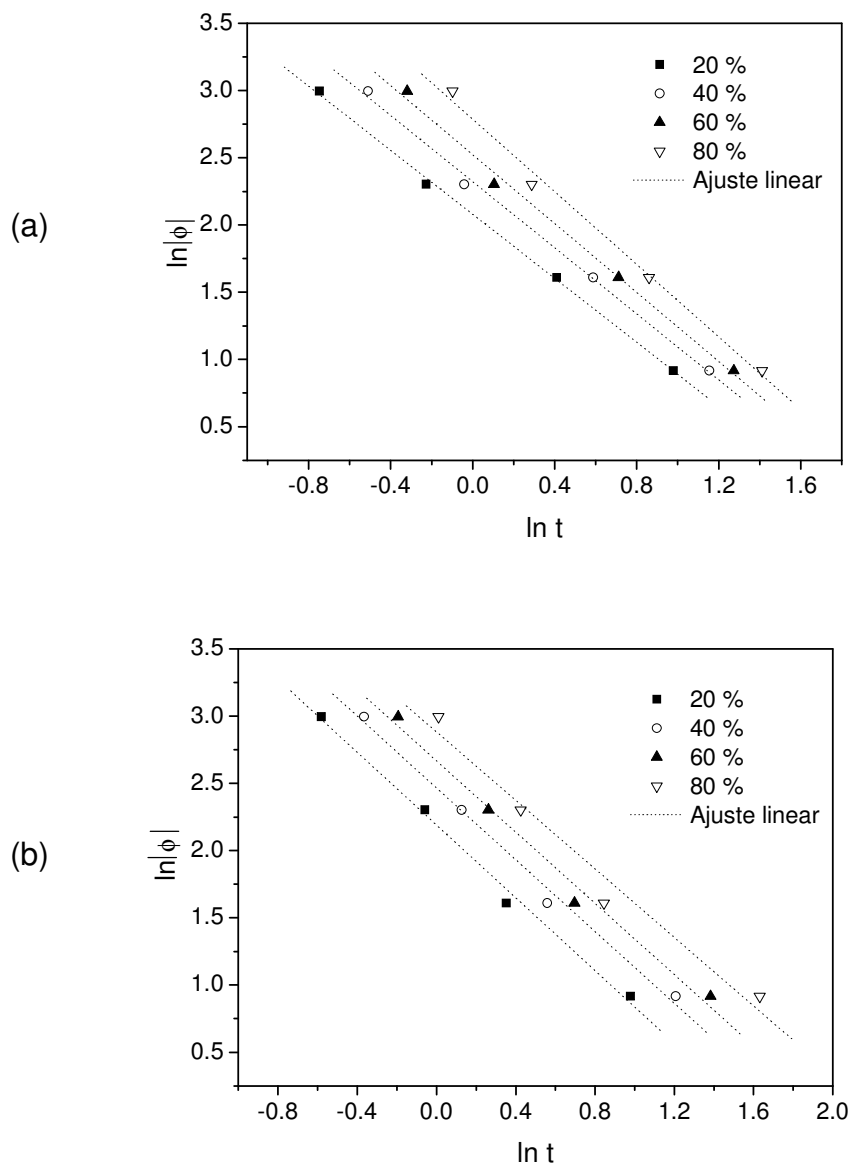


Figura 24 - Gráfico  $\ln \phi$  versus  $\ln t$  da cristalização do PVDF em mistura PVDF/PMMA 80/20, processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Pode ser observado da Tabela 12 que os valores de  $F(T)$  aumentam sistematicamente com o aumento do grau de cristalinidade. A um determinado valor de grau de cristalinidade, quanto maior o valor de  $F(T)$ , maior velocidade de resfriamento é necessária no tempo unitário de cristalização, indicando que a cristalização do polímero é mais difícil. Os valores de  $b$  mostraram uma ligeira tendência de aumento para teores

maiores de PMMA nas misturas. Nas misturas processadas em condições de alto cisalhamento, o PVDF mostrou maior dificuldade em cristalizar.

Tabela 12 -Valores de  $b$  e  $F(T)$  versus grau de cristalinidade baseados no método de Liu para PVDF e para misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM

PVDF/PMMA	Tipo de misturador	$X_T(\%)$	$b$	$F(T)$	$r$
100/0		20	1,75	5,13	0,998
		40	1,72	7,44	0,998
		60	1,75	9,94	0,999
		80	1,79	1,23	0,999
80/20	LSM	20	1,19	7,99	0,999
		40	1,22	10,19	0,998
		60	1,28	12,46	0,997
		80	1,34	16,22	0,996
60/40		20	1,60	11,82	0,997
		40	1,53	17,92	0,996
		60	1,65	26,12	0,998
		80	1,61	36,53	0,999
100/0		20	1,38	6,40	0,986
		40	1,44	8,65	0,987
		60	1,50	11,04	0,986
		80	1,53	14,77	0,984
80/20	HSM	20	1,31	9,37	0,995
		40	1,33	12,09	0,996
		60	1,36	14,71	0,997
		80	1,40	18,63	0,996
60/40		20	1,32	18,17	0,995
		40	1,43	28,17	0,993
		60	1,52	40,61	0,991
		80	1,60	60,38	0,988

Conforme dito anteriormente, o processo de cristalização para misturas miscíveis que contém um componente não cristalizável no estado fundido é de certo modo complexo. Primeiro, o potencial químico da fase líquida é alterado devido a interações específicas entre os componentes. Essas interações modificarão a energia livre necessária para a formação de um núcleo crítico e a mobilidade dos componentes

cristalizável e do não cristalizável. Em segundo lugar, para ocorrer a cristalização, o componente não cristalizável deve difundir para longe da frente de crescimento cristalino. Portanto, a velocidade de avanço da frente de crescimento cristalino refletirá uma competição entre a capacidade inerente do cristal crescer e do transporte do componente não cristalizável na mistura [20,46]. Essa explicação corrobora os resultados obtidos nesta Tese, que foram o aumento de  $t_{1/2}$ , o deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais baixas e o aumento de  $F(T)$ , para as misturas processadas no misturador do tipo Drais.

O modelo desenvolvido por Ziabicki de cristalização não isotérmica assume a dependência direta da taxa de cristalização  $K$  em relação ao tempo, como resultado de dois efeitos adicionais dependentes do tempo. De acordo com o modelo de Ziabicki, a cristalização não isotérmica pode ser descrita como um processo composto de cristalização de regime estacionário e uma parte que é dependente do tempo. Esses dois mecanismos, relaxacional e atérmico, afetam a taxa de cristalização [75,80].

### **5.5.3. Energia de ativação pelo método de Friedman**

As energias de ativação para a cristalização não-isotérmica de PVDF e das misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM e HSM foi avaliado pelo método de Friedman. A Figura 25 apresenta exemplo do gráfico de Friedman para misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas nos dois tipos de misturadores, HSM e LSM.

A Figura 26 mostra o gráfico de  $E_a$  versus  $X_T$  para as composições 80/20 PVDF/PMMA processadas nos misturadores LSM e HSM, baseado na equação de Friedman.

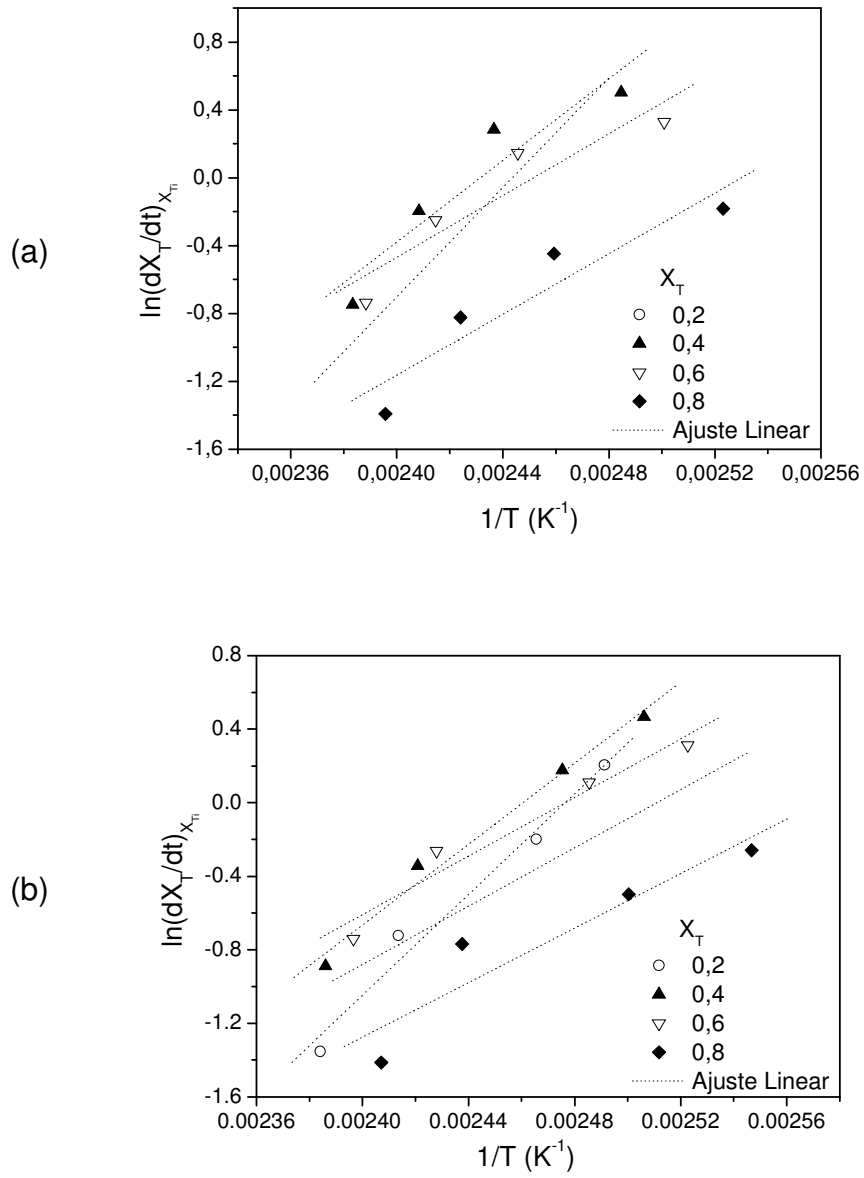


Figura 25– Gráfico de Friedman das misturas PVFD/PMMA 80/20 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.



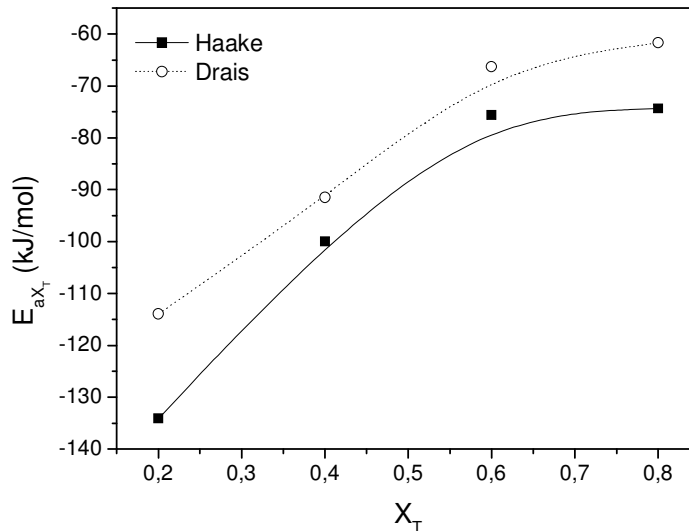


Figura 26 – Energia de ativação em função da cristalinidade relativa das misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador LSM (Haake) e HSM (Drais).

Os valores das energias de ativação calculadas a partir das curvas de DSC em diversas taxas de resfriamento para o processamento no misturador LSM são maiores que no misturador HSM. Por outro lado, a mobilidade dos segmentos de cadeia do PVDF processados no misturador Drais (HSM) é maior que quando processados em reômetro de torque (LSM). Os resultados de  $F(T)$  e  $t_{1/2}$  sugerem que a cristalização no processo de mistura em HSM ocorre de modo mais lento que no misturador LSM. Os valores mais baixos da energia de ativação encontrados no misturador LSM estão relacionados com o deslocamento das temperaturas de cristalização. Este fato é provavelmente devido ao alto cisalhamento induzido na amostras processadas.

A Tabela 13 apresenta os resultados dos parâmetros cinéticos estimados pelo método de Friedman.

Tabela 13 – Parâmetros cinéticos estimados segundo a aplicação da equação de Friedman

Tipo de misturador	PVDF/PMMA	X <sub>T</sub> (%)	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	Constante	R
LSM	100/0	20	-147,4	-42,5	0,982
		40	-118,4	-34,1	0,979
		60	-90,7	-26,3	0,977
		80	-89,3	-26,6	0,975
	80/20	20	-134,1	-39,4	0,962
		40	-99,9	-29,2	0,942
		60	-75,6	-22,3	0,931
		80	-74,3	-22,6	0,936
	60/40	20	-65,4	-20,6	0,968
		40	-55,9	-17,6	0,980
		60	-58,4	-18,6	0,979
		80	-64,0	-21,1	0,988
HSM	100/0	20	-100,8	-29,3	0,946
		40	-82,0	-23,7	0,916
		60	-71,5	-20,8	0,913
		80	-86,2	-25,8	0,910
	80/20	20	-113,9	-33,9	0,989
		40	-91,5	-27,1	0,993
		60	-66,3	-19,7	0,975
		80	-61,6	-19,1	0,934
	60/40	20	-41,7	-14,0	0,945
		40	-29,9	-10,2	0,930
		60	-25,5	-8,96	0,924
		80	-25,9	-9,70	0,902

A segregação do componente amorfo é natural, já que a força motriz da cristalização tende a separar os dois componentes de serem misturados. Trabalhos anteriores [74] sugeriram que as moléculas do diluente confinadas nas regiões interlamelares são deformadas pelos cristais e possuem menor entropia conformacional. Uma força motriz entrópica é então desenvolvida, tendendo a empurrar as moléculas do diluente para fora das regiões interlamelares. Chen e Wang [74,183] sugeriram que a força motriz da cristalização dos segmentos cristalizáveis dentro das zonas interlamelares provavelmente atua empurrando as regiões interlamelares. Duas forças motrizes portanto existem para rejeitar o diluente amorfo para fora das zonas interlamelares, quais sejam, a força entrópica e a força motriz de cristalização dos segmentos cristalizáveis. Essas duas forças competem contra a interação favorável entre o diluente amorfo e a porção amorfa do polímero cristalino nas regiões interlamelares.

## **5.6. DEGRADAÇÃO TÉRMICA DAS MISTURAS PVDF/PMMA**

Através de medidas termogravimétricas dos materiais poliméricos pode ser estudada a evolução da degradação térmica em função de um gradiente térmico. A degradação térmica é função do tipo de atmosfera utilizada no experimento; em atmosferas oxidantes, os processos de decomposição são desencadeados por séries de reações catalisadas pela presença de oxigênio.

Quando as amostras de polímeros são submetidas a atmosferas inertes como de nitrogênio ou argônio os radicais provenientes do processo de decomposição são gerados pela cisão da cadeia polimérica. Sendo assim, ligações químicas mais fracas tendem a sofrer cisão em uma temperatura mais baixa e produzir compostos voláteis. A evolução da formação de compostos voláteis pode ser acompanhada através da curva de perda de massa em função da temperatura (Figura 27).

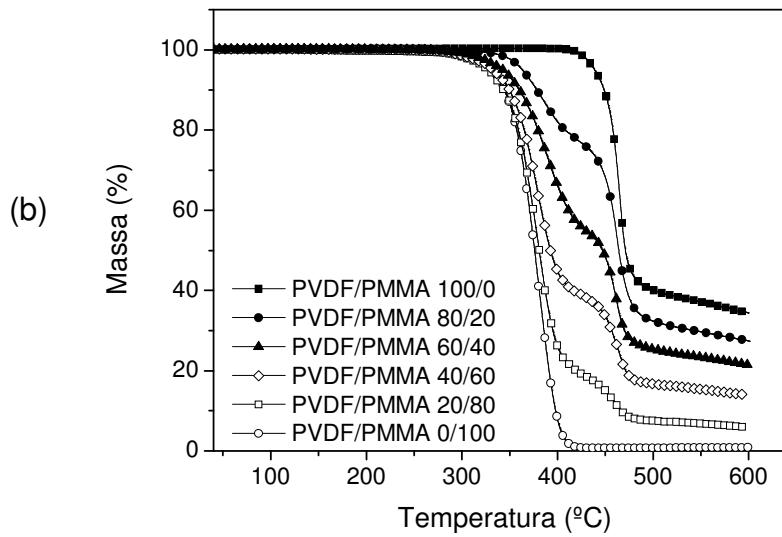
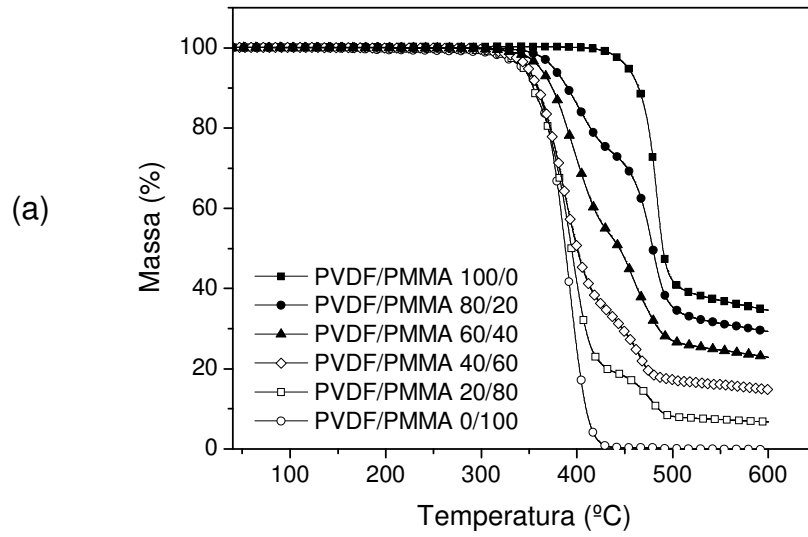


Figura 27 - Curvas de perda de massa em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.

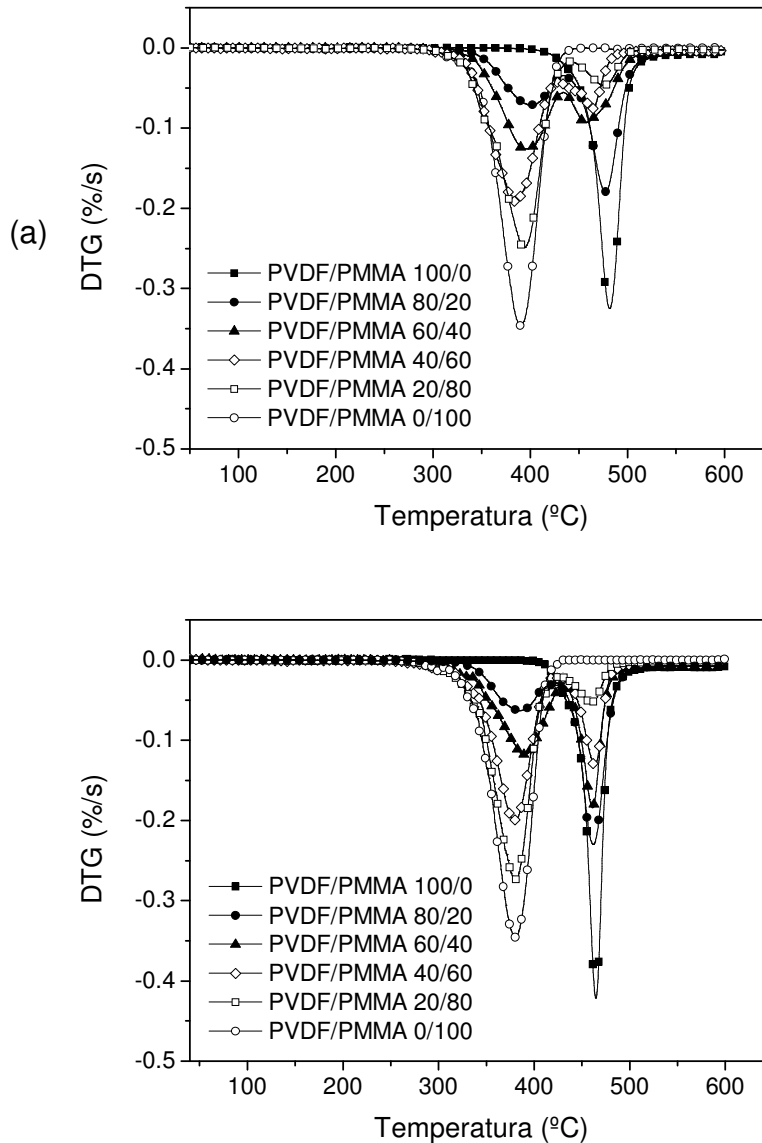


Figura 28 - Curvas da derivada da perda de massa em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.

Pode-se observar que o PVDF deixa um resíduo de cerca de 30% após a degradação, a partir de 500°C. De acordo com a literatura [8], isto é importante em aplicações de isolamento contra propagação de fogo. Os patamares de degradação intermediárias são melhores observados por meio das curvas de derivada da perda de massa (Figura 28).

O PMMA começa a degradar lentamente a partir de 220°C [119]. Foi observado que à medida que o teor de PVDF na mistura aumenta, a temperatura máxima de degradação se desloca para temperaturas superiores. Este fato se deve provavelmente às condições de processamento das misturas, durante a qual ocorre alto cisalhamento entre os seus componentes.

Existe evidência crescente que no caso de misturas em nível segmental, um componente pode proteger o outro de degradação. Por exemplo, a extensão da cisão das cadeias do PMMA é grandemente reduzida em misturas miscíveis com copolímero estireno-acrilonitrila; outro exemplo é a redução da descoloração de policarbonato com a adição de poliéster [120].

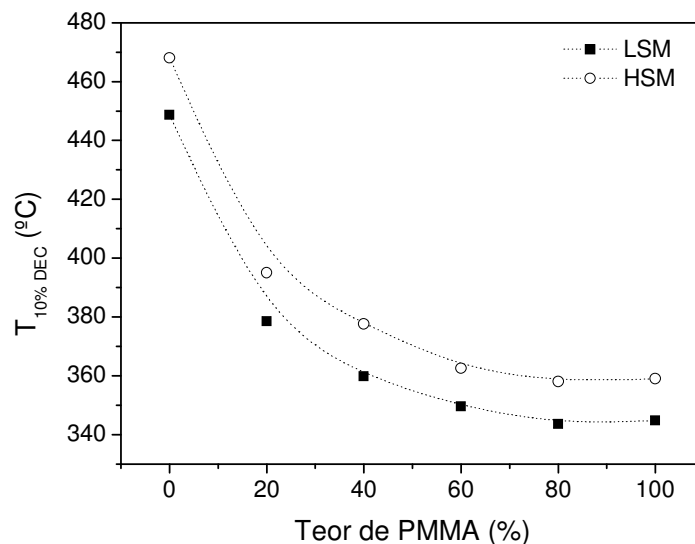


Figura 29 - Temperaturas de decomposição do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA em função do teor de PMMA com 10% de decomposição.

Quando as amostras de polímeros são submetidas a atmosferas inertes como de nitrogênio ou argônio, os radicais provenientes do processo de decomposição são gerados pela cisão da cadeia polimérica. A Figura 29 mostra que o processamento em condições de maior cisalhamento (HSM) apresentou temperaturas menores em 10% de

decomposição. Esse efeito está ligado à formação de componentes mais voláteis em temperaturas menores, enquanto que os componentes mais voláteis podem ser formados mais facilmente em cadeias poliméricas menos estáveis termicamente, como foi o caso das amostras processadas no misturador HSM. A formação dessas estruturas menores acelera o processo degradativo, tornando o polímero menos estável termicamente, por necessitar de uma quantidade menor de energia para formar compostos mais voláteis.

## 5.7. ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

As curvas de dependência do módulo de perda, do módulo de armazenamento e da *tan delta* com a temperatura do PVDF, PMMA e das misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM estão mostradas respectivamente nas Figuras 30, 31 e 32.

As curvas de módulo de perda das misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM, referentes à Figura 30, mostram um mesmo padrão de comportamento. O registro obtido para o PVDF mostra um pico em  $-26^{\circ}\text{C}$  e uma relaxação a  $72^{\circ}\text{C}$  respectivamente. A transição a  $72^{\circ}\text{C}$  pode ser atribuída à transição *alfa* e é próximo ao valor relatado na literatura [92]. A atribuição desta transição como sendo a temperatura de transição vítrea era um ponto de controvérsia na literatura, mas recentemente Salimi and Yousefi [193] relataram o valor de  $65^{\circ}\text{C}$  para a  $T_g$  do PVDF, baseado no trabalho de Sajkiewicz et al [194]. É interessante observar que as amostras usadas nos trabalhos mencionados [92,193,194] foram preparadas por moldagem por compressão, enquanto que amostras usadas por outros autores foram filmes vazados a partir de soluções de N-N-dimetilformamida [16,47] ou N-N-dimetilacetamida [71]. Portanto, as amostras obtidas por mistura no estado fundido seriam mais adequadas para efeitos de estudos comparativos, evitando problemas relacionados à plastificação de amostras causada por traços de solvente.

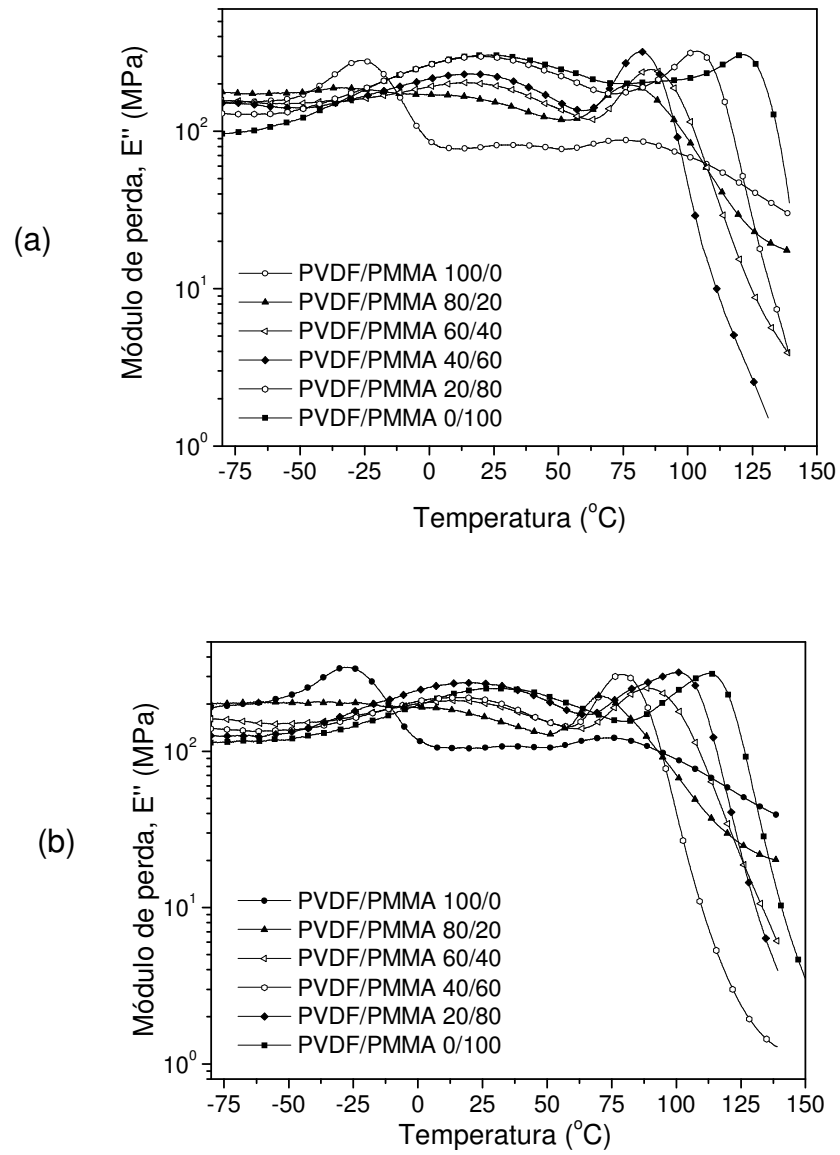


Figura 30– Módulo de perda em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.



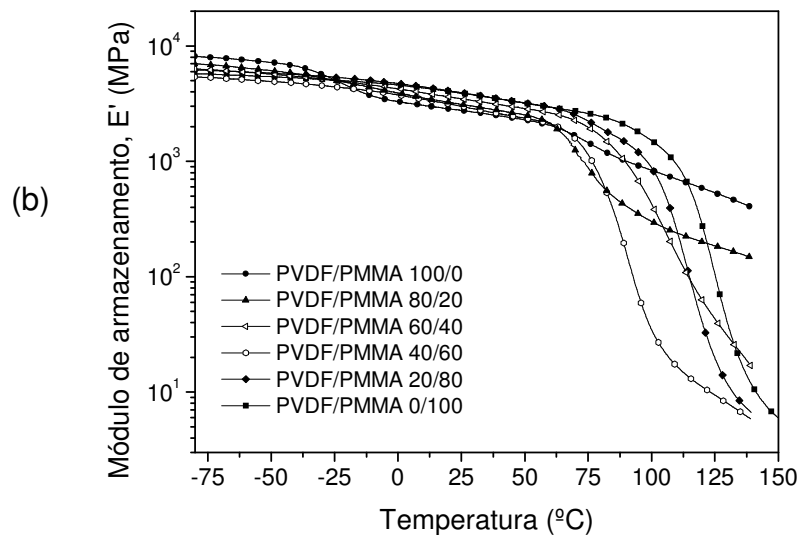
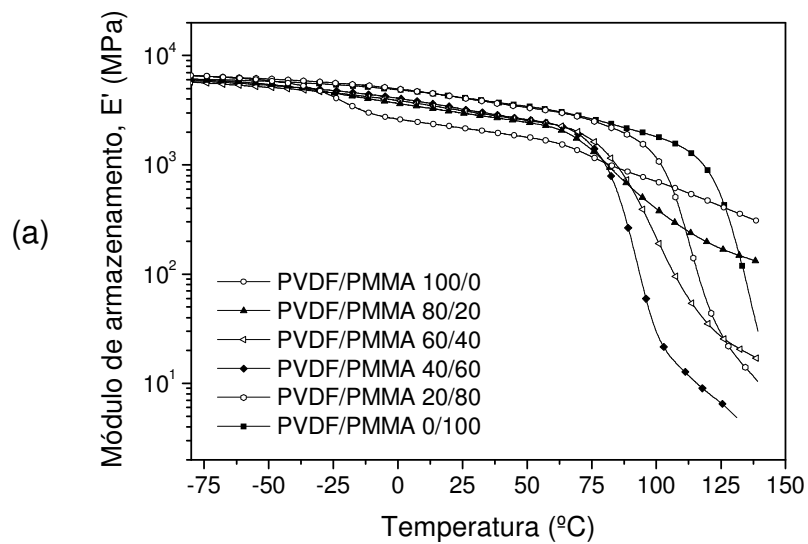


Figura 31 – Módulo de armazenamento em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.

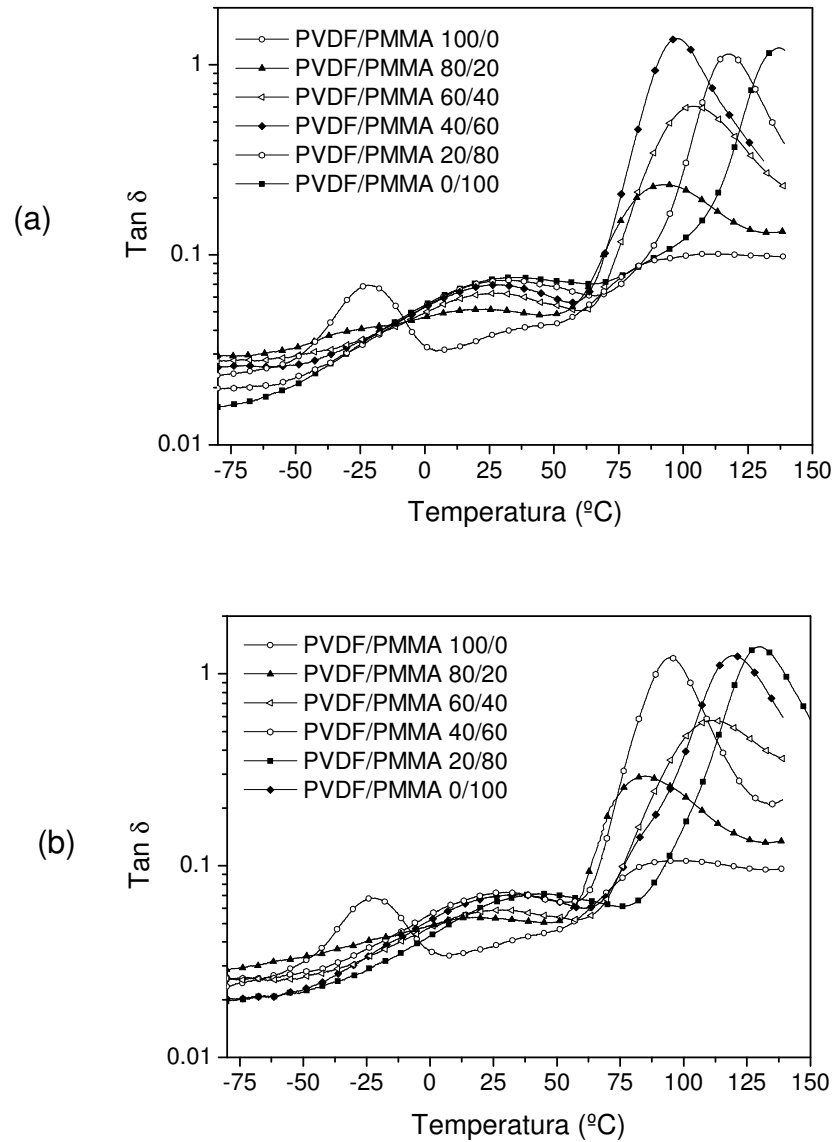


Figura 32 -  $Tan \delta$  em função da temperatura do PVDF, PMMA e de misturas PVDF/PMMA processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.

O pico a  $-26^{\circ}\text{C}$  é próximo ao valor atribuído para a transição *beta* por Hourston e Hughes [92] e Saito and Stühn [71]. Pode ser notado que o pico relacionado à transição *beta* diminui e desaparece com o aumento do teor de PMMA; acima de 60% em massa de PMMA na mistura, toda a cristalinidade é perdida. Esses resultados estão de acordo com o trabalho de Hourston e Hughes [92], que adotaram a interpretação dada por Paul

e Altamirano [98], onde a transição *alfa* era atribuída à T<sub>g</sub> e a relaxação *beta* era associada à fase cristalina. De acordo com vários autores [92,93,95,98], misturas com determinado grau de cristalinidade são compostas por estruturas com pelo menos duas fases presentes, onde as regiões cristalinas são compostas de PVDF puro e o domínio amorfo é uma mistura compatível dos dois polímeros. Entretanto, a proporção de PMMA na parte amorfa é aumentada pela ausência do PVDF, devido à sua cristalização.

PMMA puro e as misturas PVDF/PMMA apresentaram um pico *alfa* atribuído à T<sub>g</sub> e uma relaxação secundária mais larga, que poderia ser atribuída à relaxação *beta* do PMMA. A curva do PMMA puro processado em misturador LSM mostrado na Figura 32 (a) apresenta essa relaxação secundária atribuída a movimentos de grupos laterais da cadeia polimérica centralizada em 15°C e o pico referente à transição vítrea em 122°C.

O pico referente à transição *alfa* mostrado na Figura 30(a) sofreu uma diminuição, alargamento e se deslocou progressivamente para temperaturas mais baixas com o aumento do teor de PVDF. A transição *beta* seguiu uma tendência similar. Conforme destacado por Hourston e Hughes [92], este deslocamento para temperaturas mais baixas indica que há algum grau de mistura entre os polímeros, mas a largura das curvas do módulo de perda mostra que a mistura PVDF/PMMA não é completamente miscível. Por outro lado, a literatura [70,92,97] tem mostrado que a interpretação do fenômeno que ocorre nesses sistemas é complexa. Conforme já mencionado, as fases cristalinas principais do PVDF – *alfa*, *beta* e *gama* podem ser interconvertidas; além disso o teor de uma determinada fase está diretamente ligado ao método de preparação da amostra (mistura no estado fundido ou vazamento a partir de solução), concentração dos componentes, tratamento térmico e outros [132,133].

Quando os dados relativos ao processamento em misturador LSM são comparados aos da mistura realizada em misturador HSM, pode ser notado que o processamento em misturador HSM provocou o deslocamento da transição *beta* do PMMA para temperaturas menores, conforme ilustrado na Figura 30 (b). As curvas obtidas para as misturas PVDF/PMMA processadas por ambos os métodos mostram

também uma transição secundária observada para o PMMA puro em torno de 10°C. Hirata e Kotaka [93] e Hourston e Hughes [92] não observaram essa relaxação em misturas preparadas por mistura no estado fundido. Portanto, pode ser sugerido que o aparecimento dessa relaxação poderia ser atribuído ao cisalhamento imposto pelo processo de mistura.

Mijovic [129] mostrou, por estudos de DRS (espectrometria de relaxação dielétrica) que o processo de relaxação *alfa-a* ocorre na fase totalmente amorfa do PVDF e não pode ser atribuído exclusivamente à interfase. Evidências sobre a origem do processo *alfa-a* foram obtidas a partir de medidas dielétricas de misturas completamente amorfas. Esses estudos mostraram que o processo *alfa-a* depende da composição da mistura e é deslocado para maiores frequências com o aumento do PVDF, enquanto que o processo *alfa-a* não é afetado pela mudança da composição da mistura. Este resultado pode ser interpretado como evidência que o processo *alfa-a* não pode ser associado exclusivamente à interfase cristal-fase amorfa, simplesmente porque a fase cristalina está ausente no estado fundido. Mijovic propõe que o sistema pode ser globalmente homogêneo mas localmente heterogêneo, sendo que a escala de heterogeneidade fornecida por análise de DRS é estimada ser da ordem de nanômetros. Não está claro se essas heterogeneidades locais são resultantes de flutuações de concentração ou separação de microfases.

A Figura 33 mostra o efeito do teor de PVDF nas temperaturas de transição mais evidentes. Pode ser notado que a diminuição de temperatura da transição mais baixa do PVDF (*beta*) com a adição de PMMA pode ser considerada linear e já foi associada à cristalinidade da mistura.

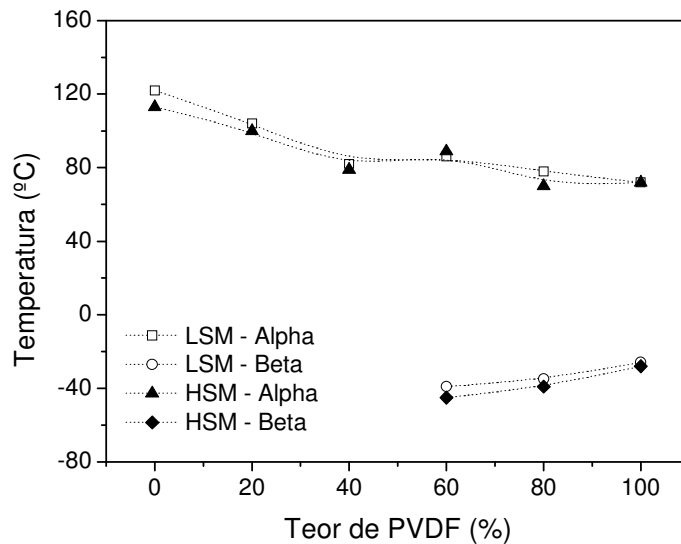


Figura 33 – Temperaturas de transição alfa e beta, obtidas por DMA, em função do teor de PVDF.

A temperatura da transição maior obtida da curva do módulo de perda que é atribuída à Tg do PMMA mostra uma diminuição linear até 40% em massa de PVDF. Em teores maiores de PVDF, outra relação linear pode ser observada, que poderia ser relacionada à Tg do PVDF. Portanto, se os sistemas são heterogêneos, e sendo visto de uma maneira global, pode ser sugerido que ambas as temperaturas de transição vítrea estão sobrepostas. O comportamento da curva sugere um padrão sigmoidal, que foi descrito por Paul e Altamirano [98]. Além disso, esses sistemas apresentam interações relatadas na literatura que influenciam as propriedades das misturas [95]. Por outro lado, composições miscíveis produziram esses efeitos. Conforme indicado por esses autores, a forma sigmoidal da curva na Figura 32 poderia ser explicada pela ocorrência de cristalinidade, que altera a composição na fase amorfa por meio da remoção do PVDF [98].

Hirata e Kotaka [93] relataram que acima da temperatura de fusão cristalina do PVDF (cerca de 170 °C), os componentes da mistura PVDF/PMMA são miscíveis. De acordo com os autores, durante o processo de resfriamento, o PVDF cristaliza e o sistema se torna composto por uma fase cristalina e uma fase amorfa misturada. A

presença da fase cristalina foi mostrada por calorimetria diferencial de varredura, onde misturas com alto teor de PVDF (acima de 60%) apresentam picos de fusão [92,93]. Portanto, picos relacionados à cristalização ou à fusão não foram observados em misturas com teores de PVDF abaixo de 60% em massa na mistura; os dois componentes estão no estado amorfo e provavelmente misturados entre si [92].

## 5.8. MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA DAS MISTURAS PVDF/PMMA

Neste item são apresentados e discutidos os resultados obtidos das análises espectrométricas e de difração de raios X como base para a discussão subsequente do comportamento dos materiais processados segundo os dois diferentes tipos de misturadores.

### 5.8.1. Microestrutura das misturas avaliada por FT-IR

Inicialmente foram examinadas as amostras de PVDF e PMMA puros, para a identificação das bandas características de cada polímero. A Figura 34 apresenta o espectro do PVDF em grânulo e a Tabela 6 apresenta a relação das absorções típicas.

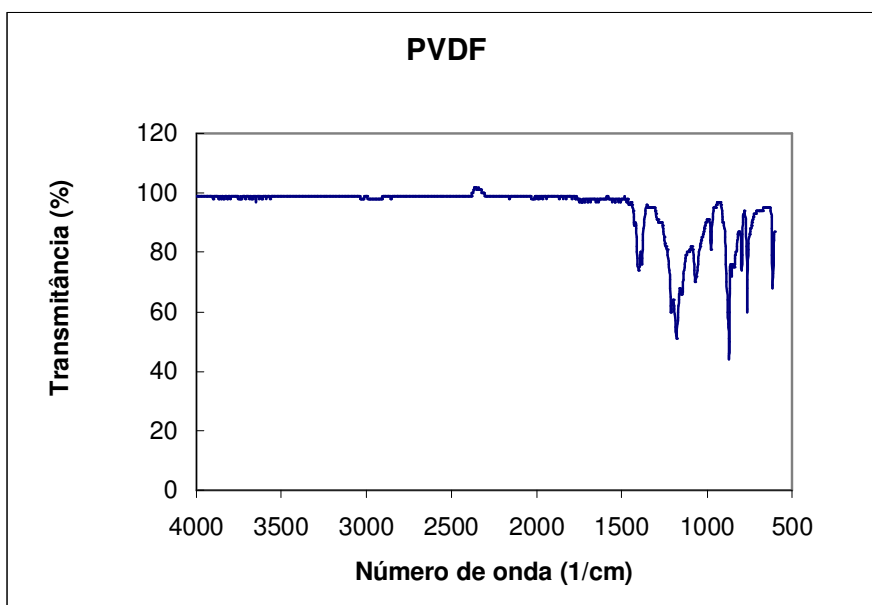


Figura 34 - Espectro FTIR do PVDF em grânulo.

A Figura 34 mostra que as absorções mais intensas só são observadas abaixo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Assim, o espectro de FT-IR mostrado na Figura 35 ilustra esta região.

Tabela 14 – Absorções características do poli(fluoreto de vinilideno) [193,195]

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupamento	Modo vibracional
1428	H-C-H	Deformação axial
1398	$\text{CH}_2$	Deformação angular fora do plano
1177	$\text{CF}_2$	Deformação axial assimétrica
1064	$\text{CF}_2$	Deformação angular
974	$\text{CH}_2$	Deformação angular no plano
870	$\text{CF}_2$	Deformação angular fora do plano
793	$\text{CH}_2$	Deformação angular no plano
762	$\text{CH}_2 + \text{CF}_2$	Deformação angular
614	$\text{CF}_2$	Deformação angular
531	$\text{CF}_2$	Deformação angular

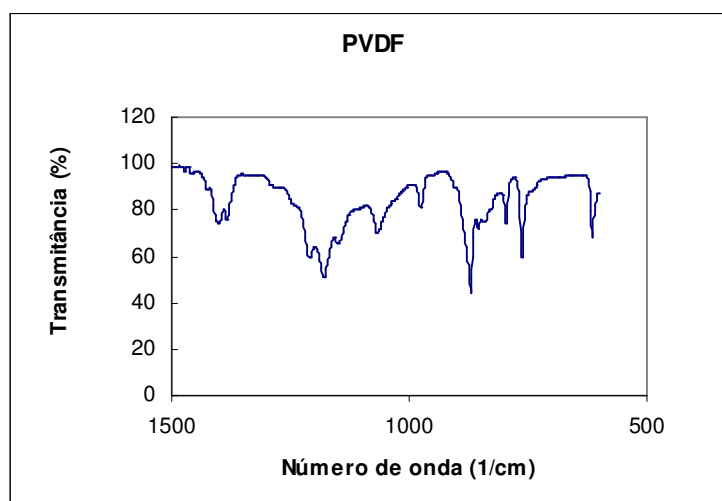


Figura 35 - Espectro FTIR de PVDF em grânulo mostrando a região abaixo de  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

O espectro do PMMA em grânulo (como recebido) está apresentado na Figura 36 e na Tabela 15 estão relacionadas as suas absorções características.

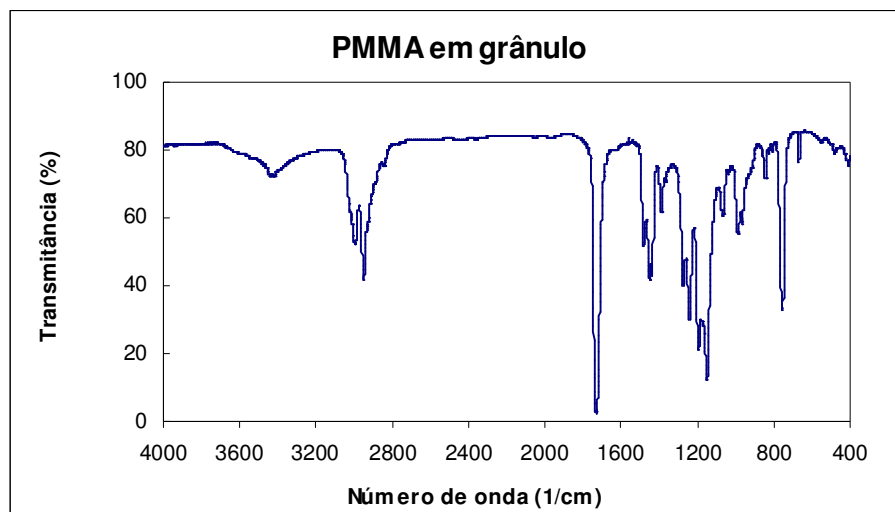


Figura 36 - Espectro FTIR de PMMA em grânulo.

Tabela 15 – Absorções características do PMMA [196]

Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupamento	Modo vibracional
3000-2900	CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>	Deformação axial
1724	C=O de éster	Deformação axial
1485	CH <sub>2</sub>	Deformação angular
1435	CH <sub>3</sub>	Deformação angular
1388	CH <sub>3</sub>	Deformação angular
1237-1146	C-(C=O) e C-O-C	Deformação axial
839	C-O-C	Deformação axial simétrica
750	CH <sub>2</sub>	Deformação angular
520	C-C-C	Vibração do esqueleto
453	C-C-C	Vibração do esqueleto



Os espectros dos polímeros puros e as Tabelas 14 e 15 mostram que os espectros das misturas dos dois polímeros podem apresentar sobreposição de absorções, o que prejudica a avaliação da presença de absorções atribuídas às fases cristalinas do PVDF. Como exemplo, podem ser citadas as absorções a 966, 839 e 752  $\text{cm}^{-1}$ .

O PVDF tem sido muito estudado por espectroscopia no infravermelho devido ao polimorfismo cristalino que apresenta. As diferentes formas cristalinas são identificadas e até quantificadas por meio deste método. As formas *alfa*, *beta*, *gama* e *delta* são as mais conhecidas e uma fase cristalina pode se converter em outra por meio de tratamento térmico, mecânico e elétrico [17,133]. Os resultados da avaliação da influência da adição de PMMA ao PVDF nas suas formas cristalinas demonstram a importância da composição e história térmica, além de mostrar interação intermolecular [17,110,133,193,197]. Entretanto, as amostras usadas na maioria dos trabalhos citados na literatura estão sob a forma de filme fundido ou filmes vazados a partir de soluções em N-N-dimetilacetamida (DMA).

A Tabela 16 apresenta a relação de bandas de absorção observadas no espectro do PVDF com a atribuição encontrada na literatura para a respectiva forma cristalina [17,110, 133,182,197,198]. Algumas absorções podem ser observadas em frequências um pouco deslocadas daquelas registradas, uma vez que a posição da absorção é influenciada pela forma de preparação da amostra.

A análise das fases cristalinas da amostra de PVDF em grânulo mostrou que as fases *alfa* e *beta* estão presentes no espectro exibido na Figura 37. Conforme mostradas na Tabela 16, as absorções a 1209, 974, 793, 762, 614, 531 e 485  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à fase *alfa*, e as absorções a 1177, 1064 e 870  $\text{cm}^{-1}$  à fase *beta*. A maioria das absorções atribuídas à fase *gama* não foi observada.

Tabela 16– Absorções das fases cristalinas observadas no espectro do PVDF, identificadas na literatura

Absorção (cm <sup>-1</sup> )	Fase cristalina	Referência
1382	<i>alfa</i>	190,194
1277	<i>beta</i>	129,194,195
1209	<i>alfa</i>	190,194
1177*	<i>beta</i>	195
1064*	<i>beta</i>	195
974	<i>alfa</i>	16,105,129, 190,194
882	<i>beta</i>	195
870	<i>beta</i>	129,195
855	<i>alfa</i>	16,105,194
840	<i>beta</i>	105,129,194, 195
812	<i>gama</i>	105
793	<i>alfa</i>	16,105,129, 190,194
776	<i>gama</i>	105
762	<i>alfa</i>	16,105,129, 190,194
614	<i>alfa</i>	16,105,129, 190
531	<i>alfa</i>	16,105,129, 190
510	<i>beta</i>	105,129,190
510	<i>gama</i>	105
485*	<i>alfa</i>	16,105
482	<i>gama</i>	105
470	<i>beta</i>	105,129
430	<i>gama</i>	105

\* - a posição da absorção pode variar.

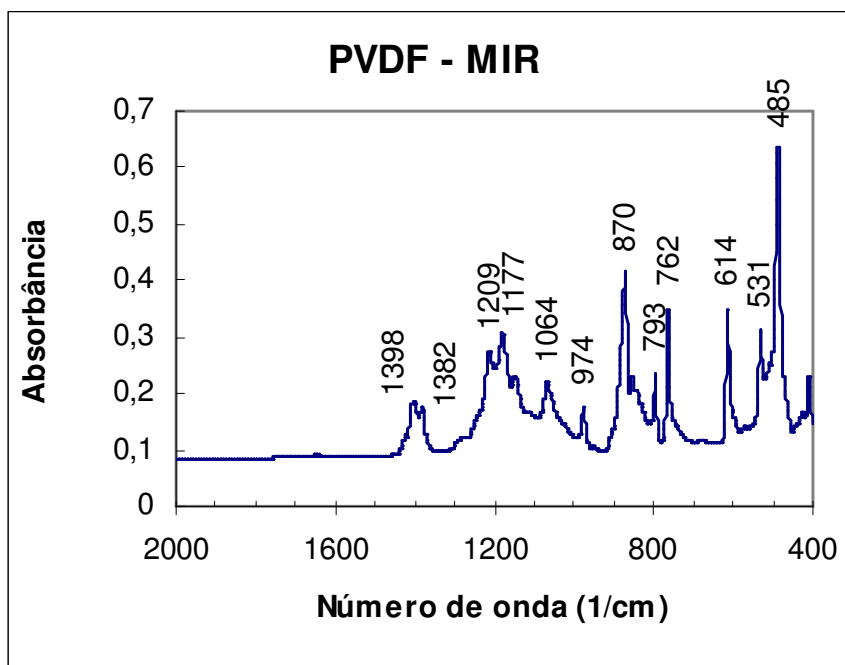


Figura 37 - Espectro FTIR parcial de reflectância múltipla interna do PVDF puro.

Após a identificação de absorções atribuídas às fases cristalinas presentes no polímero puro, e sem o efeito das tensões introduzidas com o processamento, foi realizado o estudo do efeito do processamento nas amostras processadas na câmara de mistura acoplada ao reômetro de torque (misturador LSM) em que foi variada a rotação dos rotores. Essa avaliação foi realizada em duas composições da mistura: uma com baixo teor de PVDF (20%) e outra com alto teor de PVDF (80%), para verificar a influência do PMMA no aparecimento ou desaparecimento de formas cristalinas do PVDF.

O espectro da mistura PVDF/PMMA 20/80 processada em misturador LSM a 60 rpm está apresentado na Figura 38.

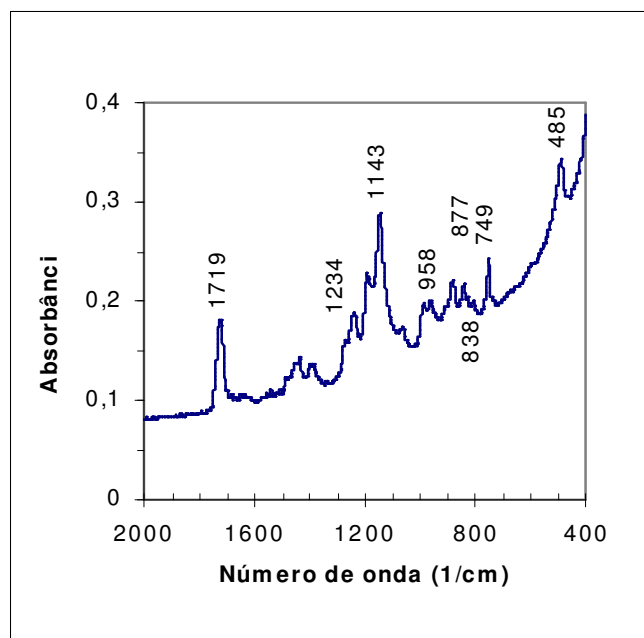


Figura 38 - Espectro de FT-IR da mistura PVDF/PMMA 20/80 processada em misturador LSM a 60 rpm.

As bandas vibracionais a 530, 615, 765, 795 e 975  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à fase *alfa*, enquanto que as bandas a 470, 510, 843 e 1279  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à fase *beta* [133]. A fase *alfa* possui uma absorção característica a 766  $\text{cm}^{-1}$  e a *beta* a 840  $\text{cm}^{-1}$ . A fase *beta* possui duas absorções distinguíveis, a 468 e a 1275  $\text{cm}^{-1}$ , esta última um ombro. A fase *gamma* possui uma banda única a 1233  $\text{cm}^{-1}$ , que é um ombro [197].

Nota-se a presença de absorções do PMMA a 1719, 1234, 1143, 958 e 749  $\text{cm}^{-1}$ , e apenas são observadas as absorções do PVDF a 1378 e 485  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à forma *alfa*, e a absorção a 877  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à forma *beta* [196,198]. Estas bandas apresentam deslocamentos de frequência e são menos intensas, uma vez que as demais estão encobertas pelas absorções do PMMA, que está em maior proporção. As bandas atribuídas apenas à forma *gamma* não foram observadas; entretanto, a absorção a 485  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída à forma *alfa*, pode estar encobrindo a absorção da forma *gamma* a 482  $\text{cm}^{-1}$ .

Já que o pico da fase *beta* a  $1279\text{ cm}^{-1}$  se sobrepõe com o pico do PMMA a  $1271\text{ cm}^{-1}$ , a banda a  $1279\text{ cm}^{-1}$  não é apropriada para identificar a fase *beta* na amostra com alto teor de PMMA [133].

Na Figura 39, o espectro de FT-IR da mistura com maior teor de PVDF (80%) mostra absorções fracas do PMMA; além disso, um número maior de absorções da forma *beta* (absorções a  $1177$ ,  $1056$  e  $871\text{ cm}^{-1}$ ) pode ser observado [110].

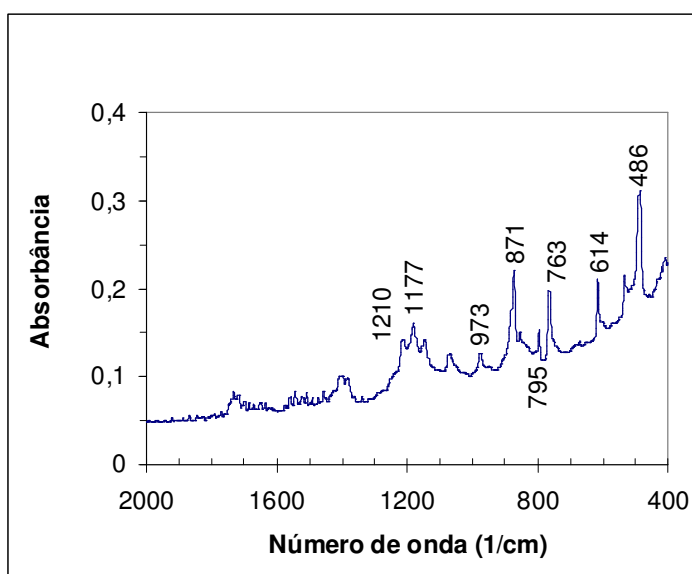


Figura 39 - Espectro de FT-IR da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador LSM a 60 rpm.

Conforme já citado, a cristalização do PVDF a partir do fundido a temperaturas menores que  $160^{\circ}\text{C}$  sempre produz cristais na fase *alfa* [110]. A fase *gama* só é obtida em quantidade apreciável após algumas horas a temperaturas acima de  $160^{\circ}\text{C}$ , atingindo o valor máximo em  $170^{\circ}\text{C}$  [111]. Para estudar a cristalização da fase *gama*, as amostras são cristalizadas isotermicamente por 15 horas a temperaturas entre  $160$  e  $185^{\circ}\text{C}$ , para permitir que a intensidade da banda de absorção no infravermelho a  $510\text{ cm}^{-1}$  possa ser bem determinada [112].

Kim *et al.* [133] relataram que a existência de interações específicas entre PVDF e PMMA favorece a conformação *trans* do PVDF, sabendo-se que a forma *beta* apresenta a conformação totalmente *trans*. A absorção a  $877\text{ cm}^{-1}$  é menos intensa na Figura 38 e está mais forte e deslocada (a  $871\text{ cm}^{-1}$ ) na Figura 39. Esta absorção, atribuída à forma *beta*, mostra o efeito da adição do PMMA ao PVDF no estado fundido. Segundo os autores, o teor da fase *beta* aumenta com a adição de PMMA até 20% PMMA, em peso. Por outro lado, a absorção da carbonila, embora muito fraca, aparece desdobrada a  $1732$  e  $1716\text{ cm}^{-1}$  (Figura 40). Isto indica que existem grupos carbonila do PMMA que interagem com os grupos metilênicos do PVDF [133].

Leonard *et al.* [199] relataram que a presença do PVDF pode afetar os grupos metoxila (O-CH<sub>3</sub>) e *alfa*-metila do PMMA. A intensidade da absorção a  $1450\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular assimétrica do grupo metoxila) é reduzida e o efeito foi atribuído a um aumento da mobilidade do grupo CH<sub>3</sub> em torno da ligação O-CH<sub>3</sub> em função do teor de PVDF. O aumento da mobilidade do grupo metila do éster foi considerado por esses autores como uma indicação da mistura íntima do PVDF com o PMMA. Os efeitos citados pelos autores podem ser provocados por interações intermoleculares, alterações conformacionais ou pela dinâmica de grupos moleculares. Sugerem que para esclarecer de forma inequívoca a origem dos efeitos citados, seriam necessários outros experimentos. Concluem que as alterações induzidas pelo PMMA no espectro do PVDF podem ser atribuídas a uma diminuição ou perda de cristalinidade ou ainda mudança de fase cristalina.

O espectro obtido para a amostra da mistura com 80% PVDF processada a 100 rpm é apresentado na Figura 41. Nota-se que o filme usado na obtenção do espectro apresenta algumas absorções intensas demais devido à espessura da amostra. Entretanto, isto permitiu visualizar bem as absorções das formas cristalinas. As absorções entre  $1200$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ ,  $840$  e  $764\text{ cm}^{-1}$  estão comprometidas pela possível sobreposição das absorções do PMMA. As absorções a  $615$ ,  $530$  e  $491\text{ cm}^{-1}$  típicas da fase *alfa* e a absorção a  $508\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à fase *beta*, podem ser observadas no espectro. Em termos comparativos o resultado obtido para amostras processadas em

reômetro de torque (misturador LSM) operando com velocidades diferentes dos rotores é praticamente o mesmo.

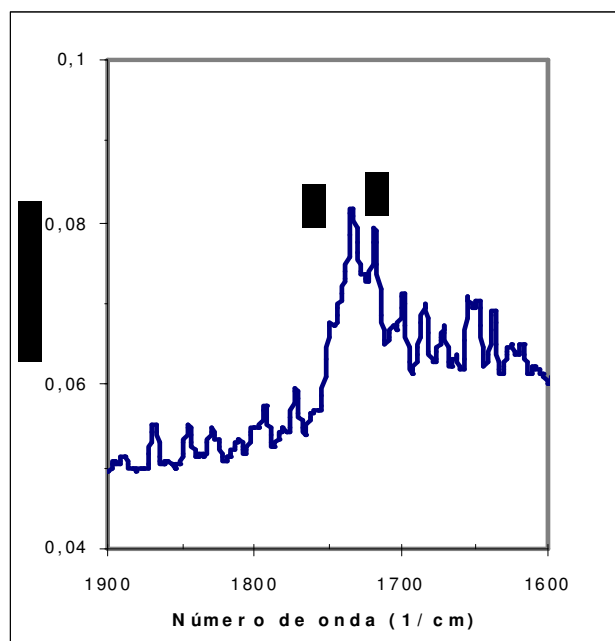


Figura 40- Espectro da região 1900-1600  $\text{cm}^{-1}$  do FT-IR da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador LSM a 60 rpm.

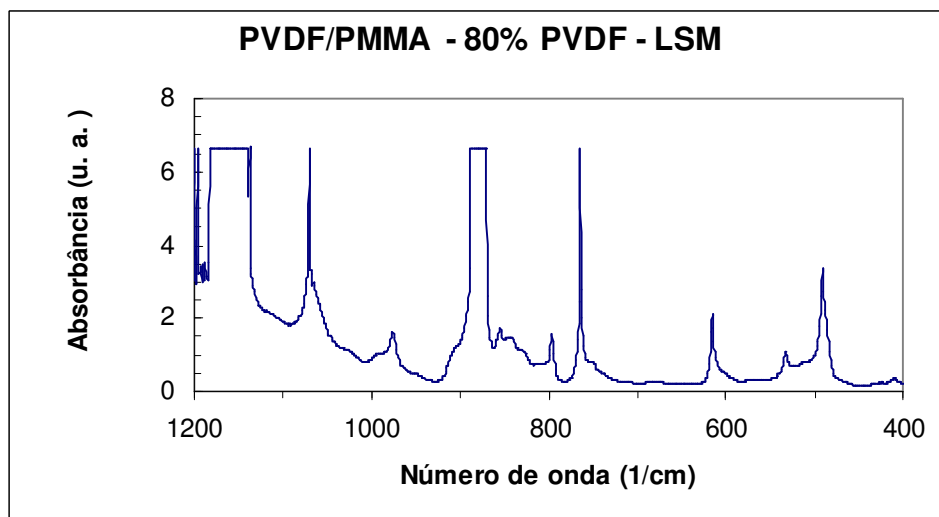


Figura 41 - Espectro parcial da mistura PVDF/PMMA com 80% PVDF processada a 100 rpm.

Os resultados mostram também que misturas PVDF/PMMA processadas em reômetro de torque apresentam comportamento semelhante ao relatado em trabalhos anteriores para amostras preparadas sob a forma de filmes vazados a partir de soluções ou moldados por compressão. Estas amostras foram submetidas a tratamento térmico para promover o desenvolvimento da forma *beta*. No presente trabalho o aparecimento desta forma cristalina pode ser atribuído à influência das forças de cisalhamento presentes na câmara de mistura.

O efeito da ação do cisalhamento imposto pelo processamento em reômetro de torque (misturador LSM) e em misturador de alto cisalhamento (HSM) na cristalinidade do PVDF puro e de suas misturas com PMMA, foi avaliado pelos espectros FT-IR. As Tabelas 16 a 18 apresentam os resultados. As absorções com intensidade muito alta (absorbância maior que 3) não foram consideradas para a avaliação do teor da fase cristalina, embora possam indicar a predominância da fase.

Tabela 17– Absorções do PVDF puro submetido a diferentes condições de cisalhamento

N° de onda (cm <sup>-1</sup> )*	Intensidade em absorbância (u. a.)		
	PVDF 100% - LSM	PVDF 100% - HSM	Fase cristalina
975	2,273	2,049	<i>Alfa</i>
854	----	2,166	<i>Alfa</i>
845	2,368	---	<i>Alfa (?)</i>
840	2,351	1,712	<i>Beta</i>
796 ± 1	> 3,0	2,007	<i>Alfa</i>
763	> 3	---	<i>Alfa</i>
754	----	>3	<i>Alfa</i>
615	> 3	2,922	<i>Alfa</i>
532 ± 1	1,67	1,395	<i>Alfa</i>
503 ± 3	1,34	0,987	<i>Beta</i>

\*o sinal ± denota o intervalo da observação da absorção para os dois tipos de processamento



A Tabela 17 mostra que a alta intensidade das absorções a 796, 615 e 532  $\text{cm}^{-1}$  são evidências da predominância da fase *alfa*; por outro lado a presença das absorções a 840  $\text{cm}^{-1}$  e 503  $\text{cm}^{-1}$  sugerem a formação da fase *beta* (absorção deslocada). Nota-se ainda que duas absorções da fase *alfa* apresentaram deslocamentos das freqüências: a primeira, citada na literatura a 855  $\text{cm}^{-1}$ , foi registrada a 854  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra processada em misturador HSM e a outra a 845  $\text{cm}^{-1}$  para a amostra processada em misturador LSM. A segunda absorção que também apresentou deslocamento foi a que aparece a 765/762  $\text{cm}^{-1}$ ; a absorção é observada a 763  $\text{cm}^{-1}$  na amostra processada em misturador LSM e a 754  $\text{cm}^{-1}$  na amostra HSM. Esses deslocamentos podem ter origem em alterações conformacionais que ocorreram nas amostras de PVDF quando foram submetidas a forças de cisalhamento diferentes durante o processamento.

Salimi e Yousefi [193] mostraram que a forma *alfa* pode se converter na forma *beta* sob pressão e deformação por estiramento. Explicaram que a transformação ocorre sob certas condições de temperatura e razão de estiramento e que a organização e desorganização dos cristalitos durante o estiramento e o efeito da mobilidade da cadeia nas regiões desorganizadas pode induzir a fase *beta* nos cristais. O aumento da mobilidade das cadeias pode promover a orientação dos cristais na direção em que ocorre o estiramento, sem alterar consideravelmente a conformação, o que resulta em fase *alfa* orientada. Os espectros não mostraram absorções típicas da forma *gama*, a não ser aquela que também é atribuída à forma *beta* a 503  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabela 18 – Absorções do PVDF 80% em misturas PVDF/PMMA submetido a diferentes condições de cisalhamento

N° de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade em absorbância (u. a.)		
	PVDF 80% - LSM	PVDF 80% - HSM	Fase cristalina
975 ± 1	1,452	1,436	<i>Alfa</i>
854 ±	1,706	---	<i>Alfa</i>
848	---	1,493	<i>Alfa</i>
840 ± 2	1,423	1,400	<i>Beta</i>
796 ± 1	1,369	1,542	<i>Alfa</i>
764 ± 1	> 3	2,286	<i>Alfa</i>
615 ± 1	2,102	2,093	<i>Alfa</i>
531 ± 1	0,883	1,021	<i>Alfa</i>
508 ± 1	0,827	0,887	<i>Beta</i>

\*o sinal ± denota o intervalo da observação da absorção para os dois tipos de processamento

Os espectros da mistura com 80% PVDF apresentaram o mesmo tipo de deslocamento observado nas amostras de PVDF puro, mas no sentido inverso. A absorção a 854 cm<sup>-1</sup> foi observada na amostra processada em misturador LSM e na amostra processada em HSM o registro foi observado a 848 cm<sup>-1</sup>. Isto pode ser um indício que o PMMA está influenciando a orientação das cadeias.

Tabela 19 – Absorções do PVDF 60% em misturas PVDF/PMMA submetido a diferentes condições de cisalhamento

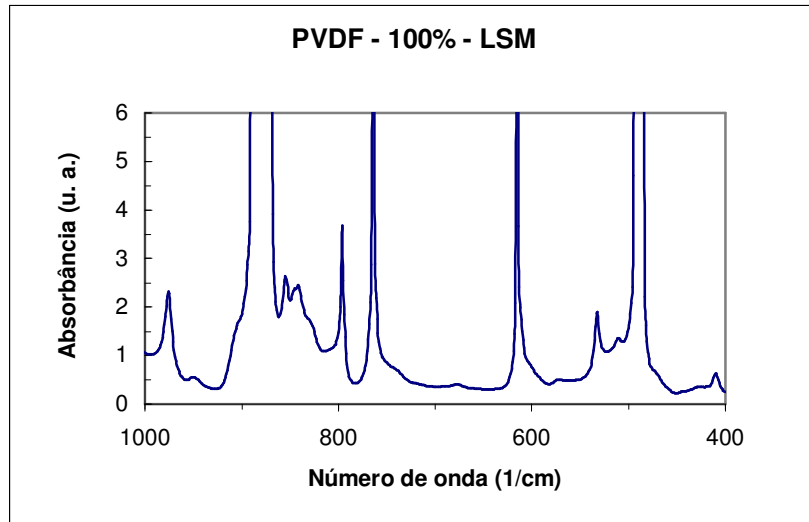
N° de onda (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade em absorbância (u. a.)		
	PVDF 60% - LSM	PVDF 60% - HSM	Fase cristalina
984	---	1,153	<i>Alfa</i>
967	1,239	---	<i>Alfa</i>
877	2,182	> 3	<i>Beta</i>
840 ± 1	1,566	1,5152	<i>Beta</i>
801	---	0,621	<i>Alfa</i>
524	0,687 (ombro)	---	<i>Alfa</i>
501 ± 3	0,9816	1,029	<i>Beta</i>

\*o sinal ± denota o intervalo da observação da absorção para os dois tipos de processamento

Nos espectros das misturas com 60% PVDF foram registradas as absorções a 960 cm<sup>-1</sup> e 747 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao PMMA, e não foram assinaladas as absorções a 845, 763 e 615 cm<sup>-1</sup>, atribuídas à fase *alfa*. As absorções que podem ser atribuídas à fase *alfa* encontram-se a 984, 877 e 801 cm<sup>-1</sup>. A presença da forma *beta* foi registrada a 840 cm<sup>-1</sup> e 501 cm<sup>-1</sup>. Considerando a intensidade das absorções é possível sugerir que há predominância da forma *alfa*.

As Figuras 42 a 44 ilustram os espectros FT-IR obtidos com PVDF puro e suas misturas com PMMA com 80 e 60% PVDF, processadas em misturadores LSM e HSM.

(a)



(b)

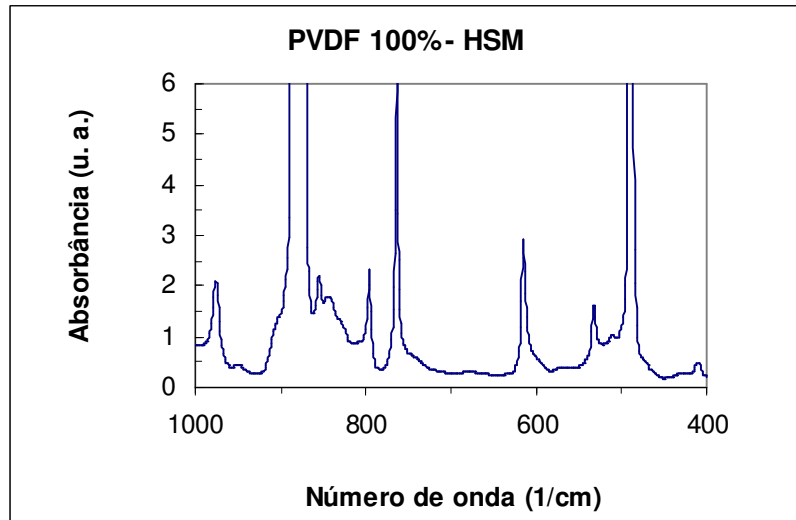
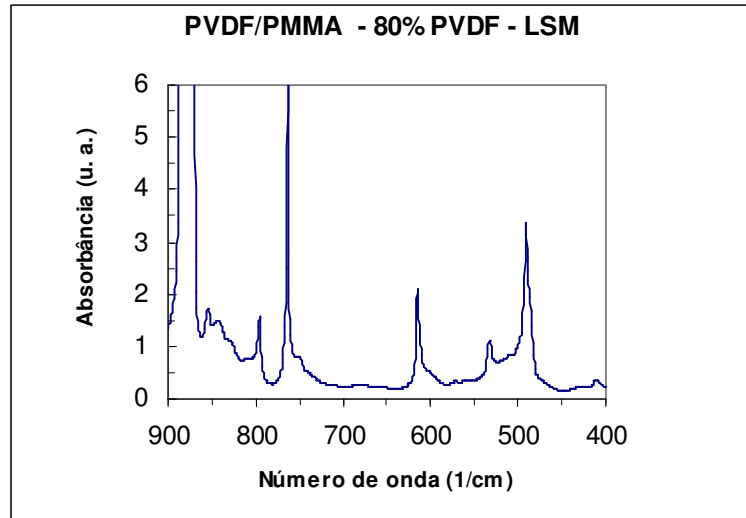


Figura 42- Espectro parcial do PVDF puro processado em misturador (a) LSM, a 100 rpm e (b) HSM.

(a)



(b)

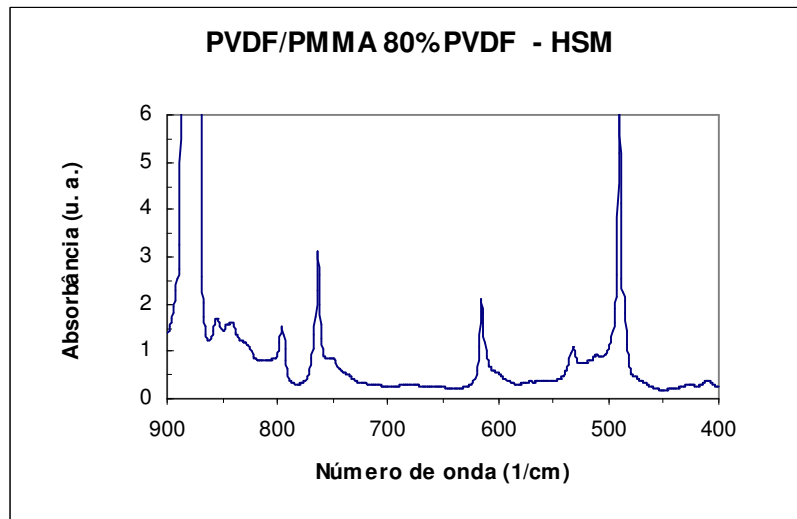


Figura 43- Espectro parcial da mistura PVDF/PMMA com 80% PVDF processada em misturador (a) LSM, a 100 rpm e (b) HSM.

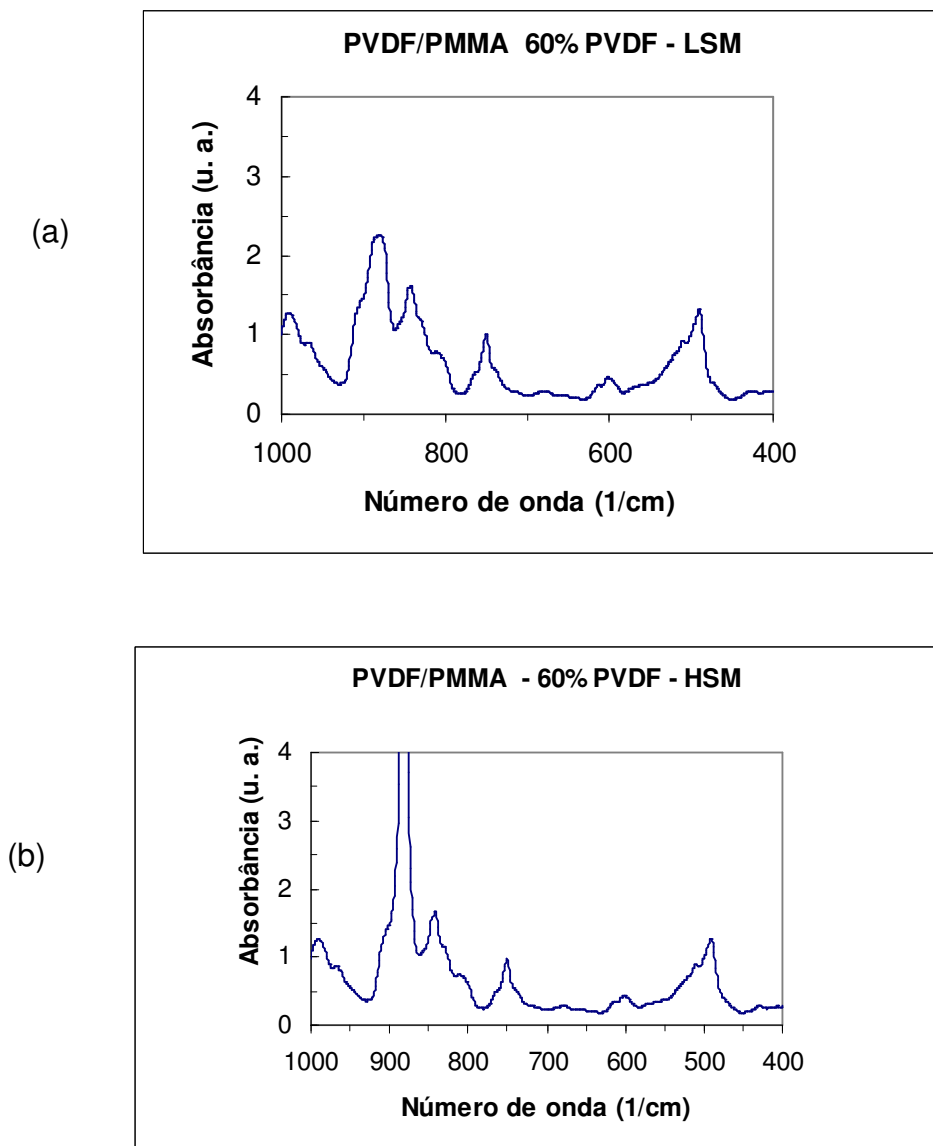


Figura 44 - Espectro parcial da mistura PVDF/PMMA com 60% PVDF processada em misturador (a) LSM, a 100 rpm e (b) HSM.

A literatura relacionada com a interpretação dos picos de absorção no espectro na região do infravermelho de PVDF mostra certa contradição. Por exemplo, os picos de absorção a  $778\text{ cm}^{-1}$  assinalados para a fase *gama* e  $855\text{ cm}^{-1}$  para a fase *alfa*, relatados por Gregório e Capitão [113] não foram revelados por outros autores. Gregório assinala o pico a  $840\text{ cm}^{-1}$  à fase *gama* enquanto que outros investigadores assinalam como sendo da fase *beta*. A região entre  $480$  e  $860\text{ cm}^{-1}$  é conhecida como a região de impressão digital para as fases cristalinas do PVDF [8].

Osaki e Ishida [200] classificaram as bandas características das formas *alfa* e *gama* dentro da região de 700 a 900  $\text{cm}^{-1}$ . Ele observou que o crescimento da forma *alfa* é favorecido a temperaturas abaixo de 160°C. Segundo Benedetti et al. [201], a faixa de 550-450  $\text{cm}^{-1}$  parece ser a melhor para a identificação das formas *beta* e *gama*. As bandas a 532 e 471  $\text{cm}^{-1}$  são características da conformação em hélice TGTG da forma *alfa* e da estrutura planar zig-zag, da forma *beta*, respectivamente. A ausência dessas bandas e a presença das absorções a 511 e 484  $\text{cm}^{-1}$  indica geralmente a presença da forma *gama*.

Latour [195] sugeriu um método para estimar as fases *alfa* e *beta*. Segundo o autor, a absorção a 530  $\text{cm}^{-1}$  seria típica da fase *alfa* e atribuída à deformação angular do grupo F-C-F. A absorção característica da fase *beta* seria aquela registrada a 510  $\text{cm}^{-1}$ . A 480  $\text{cm}^{-1}$  seria observada a absorção da mistura das duas fases *alfa* e *beta*. Assim, quando o polímero formar um complexo com as duas fases, a quantidade de cada fase pode ser estimada por meio da relação entre absorbâncias  $A_{510}/A_{530}$ . A absorção da forma *gama* seria a observada a 440  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, Kim e colaboradores [133] calcularam a quantidade relativa da fase *beta* em relação ao total das fases *alfa* e *beta*,  $F(\beta)$ , por meio das intensidades das mesmas absorções usando a expressão

$$F(\beta) = \frac{A_{510}}{(A_{510} + 0,81A_{530})} \quad \text{Equação 33}$$

Essas relações foram aplicadas às amostras de PVDF puro e às misturas com 80 e 60% PVDF obtidas pelos dois processamentos. As Tabelas 20 e 21 mostram os resultados.

Tabela 20 – Quantidade relativa da forma *beta*, em relação a *alfa*, estimada pela relação  $A_{510}/A_{530}$

Amostra	Tipo de misturador	
	LSM	HSM
PVDF 100%	0,80	0,71
PVDF 80%	0,94	0,87
PVDF 60%	1,42	---*

\* - a absorção a  $530\text{ cm}^{-1}$  não foi observada.

Os valores obtidos sugerem que há uma predominância da fase *alfa* sobre a fase *beta* nas amostras de PVDF puro e PVDF 80%; mostra também que há um aumento do teor da fase *beta* à medida que aumenta o teor de PMMA na amostra. Quanto ao efeito do tipo de processamento as amostras processadas por HSM apresentam maior teor da fase *alfa*.

Esses resultados corroboram os dados apresentados por Kim e colaboradores [133] que relatam a presença da absorção a  $882\text{ cm}^{-1}$ , que nesta Tese foi registrada a  $877\text{ cm}^{-1}$  para as duas amostras. Esta absorção foi atribuída pelos autores a seqüências curtas de PVDF na conformação *trans*, que aumentam com a adição de PMMA, em consequência de interações mais eficientes entre PVDF e PMMA.



Tabela 21– Quantidade relativa da fase *beta*, em relação a *alfa*, estimada pela equação 33

Amostra	Tipo de misturador	
	LSM	HSM
PVDF 100%	0,50	0,47
PVDF 80%	0,54	0,52
PVDF 60%	0,64	---*

\* - a absorção a  $530\text{ cm}^{-1}$  não foi observada.

A estimativa feita com a expressão  $F(\beta)$ , mostrada na Tabela 21 apresentou valores mais próximos, considerando os dois tipos de processamento, mas que mostram a mesma tendência. No caso da amostra PVDF 60%, nota-se um aumento da fase *beta*, mas que não corresponde ao predomínio sugerido pela avaliação anterior feita pela simples relação entre as absorções  $A_{510}/A_{530}$ .

A espectroscopia FTIR permite concluir que nas condições em que o PVDF puro e as misturas foram processados e a subsequente preparação das amostras, a forma cristalina predominante nas amostras de PVDF puro é a forma *alfa* embora a presença da forma *beta* tenha sido observada em proporção significativa. No caso das misturas com PMMA nota-se um aumento da forma *beta* em relação à forma *alfa* com o aumento do teor de PMMA incorporado, o que corrobora dados da literatura. Quanto ao efeito do tipo de processamento observou-se que as amostras processadas por HSM apresentaram maior teor da forma *alfa*. É importante ressaltar que nas amostras com 60% PVDF não foi possível registrar a absorção a  $530\text{ cm}^{-1}$  que provavelmente pode ter sido encoberta pela absorção a  $520\text{ cm}^{-1}$  do PMMA.

### 5.8.2. Morfologia das misturas avaliada por RMN

As medidas de RMN de baixo campo do PMMA, PVDF e suas misturas preparadas em misturador HSM e LSM mostradas na Tabela 22 evidenciaram a

existência de dois valores de tempos de relaxação spin-rede ( $T_1H$ ) para todas as amostras examinadas. Isto faz supor a existência de um domínio móvel e pelo menos um domínio rígido. Portanto, a adição de PMMA ao PVDF em diferentes proporções forma misturas com miscibilidade parcial. A Tabela 22 mostra os valores obtidos para o PMMA, PVDF e suas misturas preparadas em misturadores HSM e LSM.

Os valores de  $T_1H$  mostram que o PVDF é um pouco menos rígido que o PMMA, porém ambos apresentam duas regiões de mobilidade molecular diferente, o que mostra que há pelo menos dois tipos de organização molecular do PVDF. Este fato pode ser atribuído ao polimorfismo do PVDF e à presença de fase amorfa. A literatura relata que quando amostras são submetidas à diferentes tensões no processamento, há influência no processo de cristalização e diferentes espécies cristalinas, bem como o favorecimento de formação de regiões amorfas [133,193,197,202-204].

Tabela 22 – Tempos de relaxação spin-rede para o PVDF, PMMA e misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM

Amostra	LSM	HSM
	$T_1H$ (ms)	
PMMA 100	16	7
	99	88
PVDF 100	10	15
	87	77
PVDF/PMMA 80/20	21	2
	89	67
PVDF/PMMA 60/40	9	17
	65	75
PVDF/PMMA 40/60	35	6
	99	75
PVDF/PMMA 20/80	13	1
	97	67

As misturas com teores elevados de PVDF (80%) apresentaram diferentes aspectos causados pelos efeitos do tipo de misturador. Os valores encontrados para a mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador LSM sugerem uma tendência de enrijecimento, mostrado pelo aumento de  $T_{1H}$  da região flexível enquanto o valor do domínio rígido foi quase o mesmo encontrado para o PVDF puro. Este resultado é consistente com a descrição de Paul e Altamirano [98], onde as misturas PVDF/PMMA apresentam uma estrutura de duas fases, composta por PVDF puro e uma região amorfa rica em PMMA. Entretanto, os resultados obtidos pela mistura processada em misturador HSM indicaram a presença de dois domínios, com valores menores, o que sugere a existência de domínios ricos em cada componente cuja composição de cada fase poderia ser diferente daquela obtida pela mistura processada em misturador LSM.

Modelos teóricos têm sido desenvolvidos para explicar os processos de relaxação observados em polímeros vítreos tais como PMMA [202,205-207]. Essas teorias postulam que relaxações mecânicas do PMMA podem ser atribuídas a movimentos moleculares, onde a relaxação mecânica é influenciada por ações externas, tais como temperatura, resfriamento rápido, recozimento, pressão e deformação mecânica. Quando a amostra está no estado vítreo, movimentos pequenos ou grandes, contribuem no processo de relaxação. Como a cadeia principal do polímero é congelada em conformações rígidas, qualquer movimento de longo alcance cessa abaixo da temperatura de transição vítrea, embora algum movimento ainda persista de um modo local.

Arrighi e colaboradores [206] relataram que a origem da distribuição dos tempos de relaxação tem sido discutida na literatura em termos de empacotamento na fase amorfa assim como em termos de desordem conformacional. Essas abordagens sugerem uma explicação possível para os dois tipos de domínios obtidos para o PMMA, onde as amostras foram analisadas abaixo da temperatura de transição vítrea. Portanto, é razoável supor que o domínio móvel pode ser atribuído a movimentos do grupo éster lateral e o domínio rígido, a movimentos da cadeia principal.

As tensões envolvidas nos dois misturadores são diferentes e, conseqüentemente, também o trabalho de deformação da amostra. Portanto, a

evolução das distribuições da barreira de energia potencial sob carga é de alguma forma diferente. Os dados obtidos para o PMMA mostram que a amostra processada no misturador LSM é mais rígida que a amostra submetida ao processamento em misturador HSM.

A mistura PVDF/PMMA 60/40 processada no misturador LSM apresentou uma diminuição significativa dos dois tempos de relaxação. Nessa mistura, uma interação melhor entre os componentes pode estar ocorrendo, mas o mesmo comportamento não foi observado para as misturas processadas em misturador HSM. Os valores dos tempos de relaxação  $T_1H$  ficaram próximos aos valores medidos para o PVDF puro, o que indica separação de fase. A diferença em ambos os comportamentos pode ser atribuída a mudanças na organização estrutural da mistura, causada pelo tipo de misturador empregado para o processamento das misturas, o que é consistente com os dados relatados na literatura [17,93,96,133].

Os dados obtidos para o parâmetro de relaxação da região móvel de misturas processadas em misturador LSM em composições intermediárias PVDF/PMMA 40/60 apresentaram um aumento significativo comparado ao PMMA (>100%), enquanto que para a fase mais rígida, não houve mudança. Entretanto, a eficiência do contato entre as cadeias poliméricas dos dois componentes aumentou e uma conformação adequada para interação foi alcançada [197]. As interações específicas que ocorrem ao longo de várias unidades monoméricas podem estabilizar a conformação *trans*, embora outros fatores estruturais possam influenciar sua extensão. Pode ser notado que, por outro lado, as misturas processadas em misturador HSM apresentaram uma ligeira diminuição dos valores de  $T_1H$  dos domínios rígidos, comparados com o valor obtido para o PVDF puro, o que pode indicar que esse domínio não toma parte do processo de interação. Isto sugere que esteja ocorrendo um processo de separação de fase, o que está de acordo com os dados relatados na literatura [96] onde os autores descreveram a existência de pelo menos duas fases, onde as misturas continham pequenas quantidades de PVDF parcialmente cristalizado e uma fase amorfa de uma mistura PVDF/PMMA.

A avaliação das misturas PVDF/PMMA preparadas por LSM mostrou claramente que em teores maiores de PMMA (80%) os valores de  $T_{1H}$  são próximos aos do polímero puro. Entretanto, os tempos de relaxação da região de alta mobilidade (fase amorfa) são ligeiramente baixos devido à interação que pode ocorrer neste sistema. As misturas preparadas em misturador HSM mostraram valores menores para os dois domínios, o que pode ser uma indicação que domínios ricos em cada componente podem ser formados.

Os dados de relaxação mostraram também que a influência da composição das misturas sobre os valores de  $T_{1H}$  no domínio rígido é menos efetivo que aqueles da região móvel, onde mudanças significativas foram observadas. Este fato poderia ser explicado considerando que diferenças da fase amorfa foram relatadas na literatura [93,95]. A mistura pode ser vista como um sistema multifásico composto por um polímero semicristalino (PVDF) e uma fase amorfa, no qual ocorre separação de fase em diferentes níveis, produzindo várias morfologias, conforme sugerido pela literatura [92,93, 95,96,133,197]. O perfil de distribuição dos domínios apresentados na Figura 44 demonstra que as diferenças dos domínios foram introduzidas pelo tipo de processamento das misturas. A Figura 45(a) mostra que os domínios rígidos do PMMA processados em misturador LSM são mais estreitos que os obtidos por PMMA processado em misturador HSM (Figura 45(b)), enquanto a região móvel é mais rígida. Isto corrobora a idéia de que o modo de processamento de alto cisalhamento (HSM) introduziu um aumento nas heterogeneidades estruturais, o que levou a uma distribuição mais larga da frequência rotacional de grupos laterais.

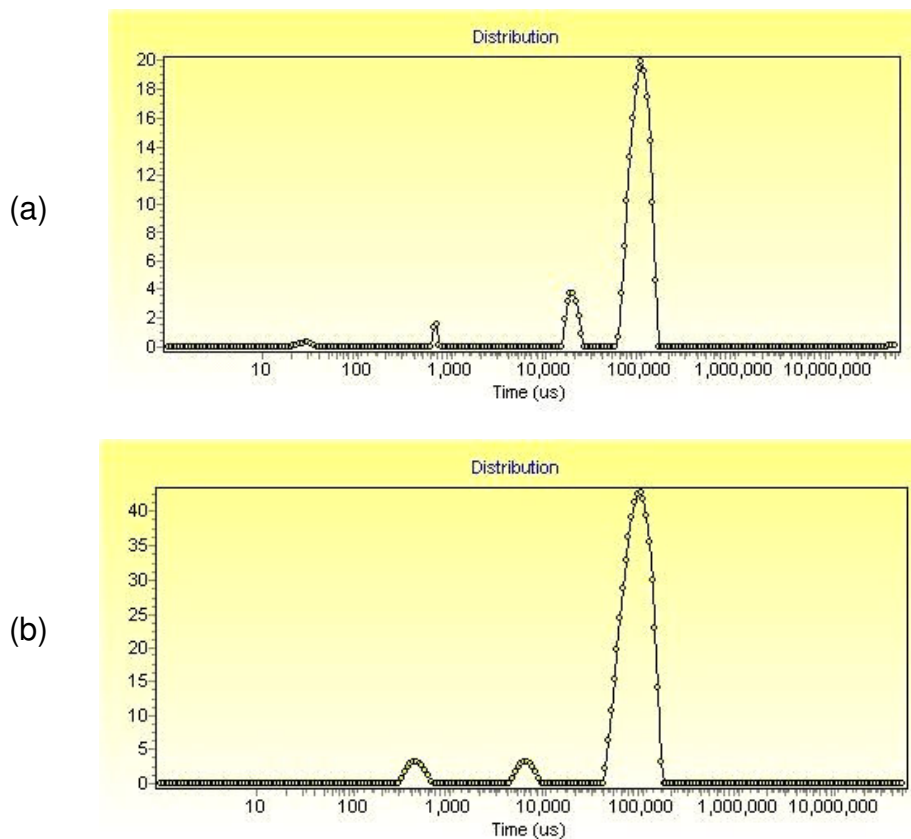


Figura 45– Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo do PMMA processado em misturador (a) LSM e (b) HSM.

A distribuição dos domínios de PVDF mostrados na Figura 45 apresenta um aspecto diferente. A Figura 46(a) mostra uma distribuição de dois componentes para o domínio rígido do PVDF processado em misturador LSM e um perfil largo para o PVDF processado em misturador HSM (Figura 46(b)). Essas diferenças sugerem que os dois tipos de processamento introduzem processos de cristalização diferenciados no PVDF. O processamento em misturador LSM poderia gerar espécies semicristalinas, separadas de uma fase amorfa misturada e o processamento em misturador HSM poderia gerar uma distribuição mais homogênea de cristalitos embebidos em um domínio amorfo. A fração de cristalização de cada fase é geralmente determinada por difração de raios X, DSC e FT-IR [203].

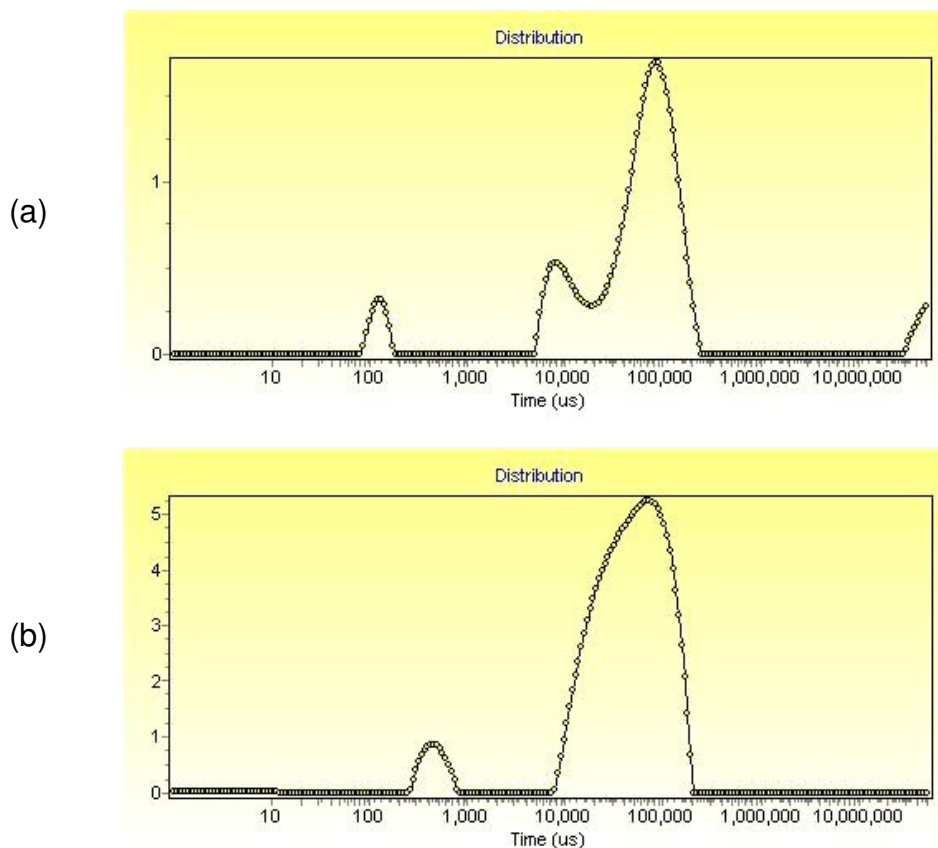


Figura 46 - Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo do PVDF processado em misturador (a) LSM e (b) HSM.

A Figura 47 mostra o efeito da introdução do PMMA nos domínios de PVDF. Os resultados dos tempos de relaxação spin-rede para as misturas PVDF/PMMA 80/20 mostram que o processamento em misturador LSM apresentou domínios rígidos mais estreitos (Figura 47(a)) com um ombro na região mais móvel, indicando que esse domínio é mais uniforme que o PVDF puro. Este perfil sugere a ocorrência de mudanças relacionadas ao teor de determinada forma cristalina. De acordo com Kim *et al.* [133], a adição de PMMA inibe a nucleação da fase *alfa* e favorece a nucleação da fase *beta*. A quantidade de conformações *trans-trans* aumentam devido a interações específicas com PMMA, que possui uma conformação energeticamente estável totalmente *trans*, comparada com a conformação *trans-gauche* [133]. Portanto, é possível que a diminuição da fase *alfa* promova um aumento da rigidez da amostra. Salimi e Yousefi [193] relataram que a conformação da fase *beta* provoca um maior empacotamento e cristais de temperatura de fusão mais alta.

Por outro lado, a mistura processada em misturador HSM (Figura 47(b)), apresenta uma distribuição de domínios completamente uniforme. Esses perfis de distribuição corroboram a interpretação dos tempos de relaxação spin-rede. Além das tensões impostas pelo processo de mistura que promoveu mudanças na conformação do PMMA, a cristalinidade do PVDF diminuiu, conforme mostra o gráfico de DMA de módulo de perda em função da temperatura (Figura 18). O perfil do domínio rígido é mais estreito que o apresentado pelo PVDF puro, o que indica que o componente amorfo PVDF tende a misturar com o componente PMMA.

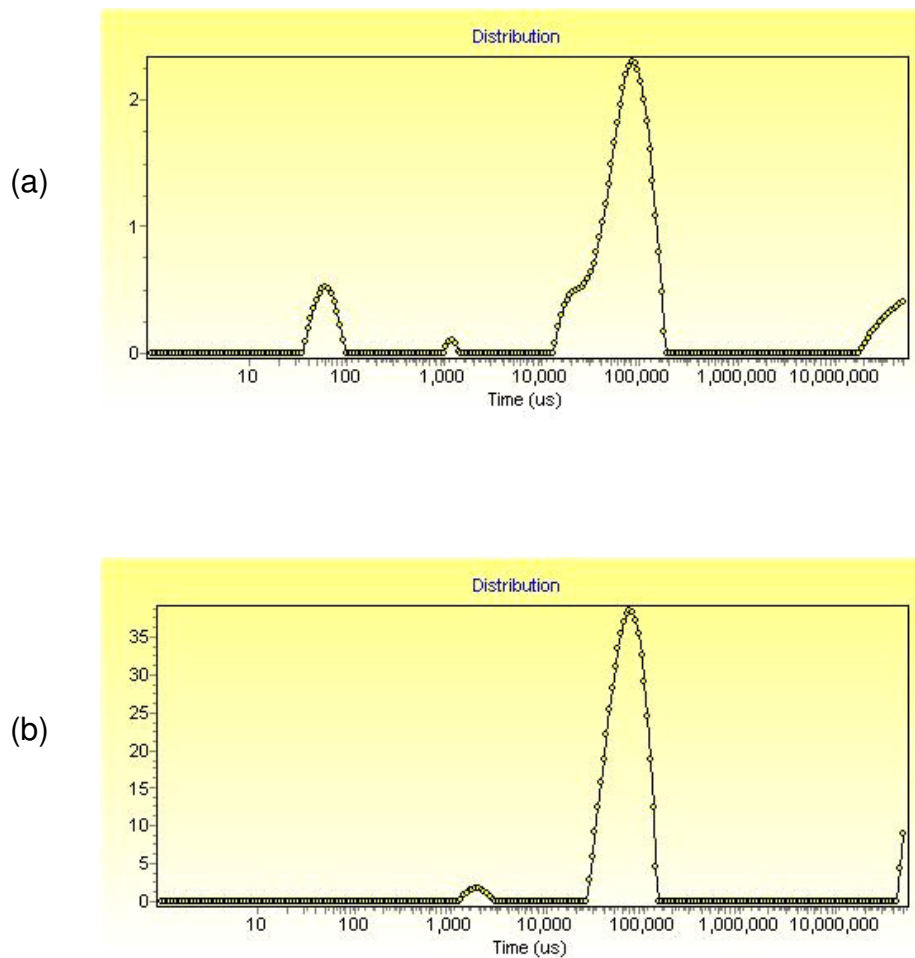


Figura 47- Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo das misturas PVDF/PMMA 80/20 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.



O tipo do misturador no processamento das misturas PVDF/PMMA 60/40 promoveu diferentes perfis de distribuições de domínios que estão apresentados na Figura 48. Essas misturas apresentaram uma melhor resolução na curvas de distribuição de domínios, o que é uma indicação que essa composição apresenta melhor miscibilidade. Por outro lado, as misturas processadas em misturador HSM apresentam evidência clara de diferentes distribuições de mobilidade, o que sugere que o alto cisalhamento promoveu a formação de domínios mais rígidos, que produziu como resultado maiores valores de  $T_1H$ , comparados com a amostra processada em misturador LSM. De acordo com a literatura [93,96], esse resultado indica que a mistura processada em misturador HSM é uma mistura de polímero semi-cristalino e uma composição polimérica amorfa, conforme sugerido pelos valores de  $T_1H$ .

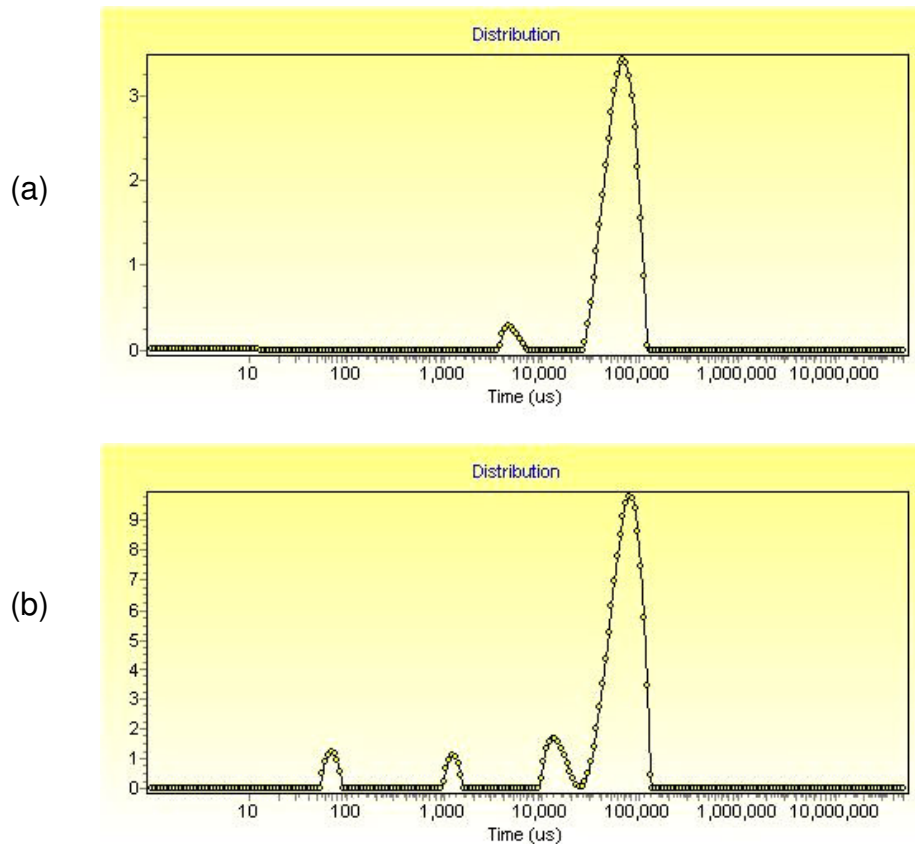


Figura 48 - Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo das misturas PVDF/PMMA 60/40 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

A diminuição da mobilidade sugerida pela interpretação dos valores de  $T_{1H}$  obtidas para as misturas PVDF/PMMA 40/60 processadas em misturador LSM é bem observada no perfil de distribuição mostrado na Figura 49(a). O perfil é mais largo que o registrado para a composição PVDF/PMMA 60/40 processada em misturador LSM e sugere que os dois domínios estão sobrepostos. Por outro lado, o perfil de distribuição da mistura processada em misturador HSM (Figura 49(b)) é mais estreito que o primeiro. Entretanto, os valores de  $T_{1H}$  dos domínios móveis são próximos aos valores obtidos para o PMMA puro, indicando organização molecular similar.

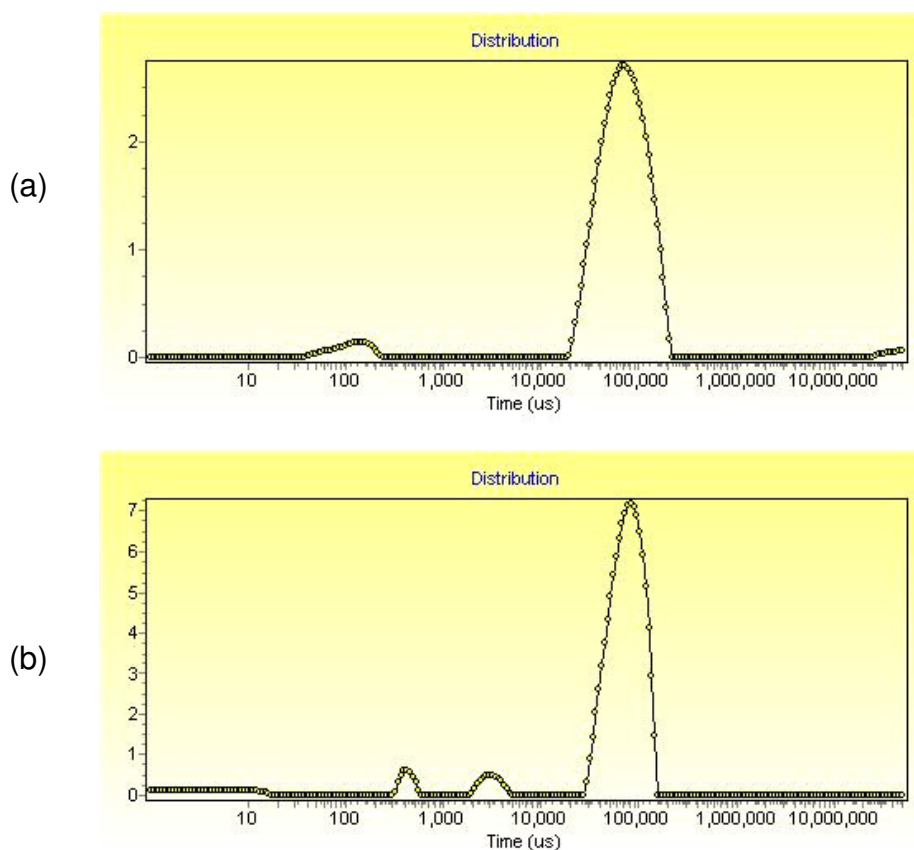


Figura 49 - Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo das misturas PVDF/PMMA 40/60 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

Os perfis de distribuição obtidos das misturas PVDF/PMMA com 20% de PVDF em massa estão apresentados na Figura 50. Pode ser observado um efeito

interessante: o perfil de distribuição da mistura processada em misturador LSM mostra um padrão similar ao obtido para PMMA puro, o que corrobora a interpretação dos valores de  $T_{1H}$ . Entretanto, os dados obtidos a partir da mistura processada em misturador HSM são similares aos valores dos tempos de relaxação e perfis de distribuição da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador HSM. Isto sugere que o alto cisalhamento imposto às misturas promoveu uma organização molecular similar.

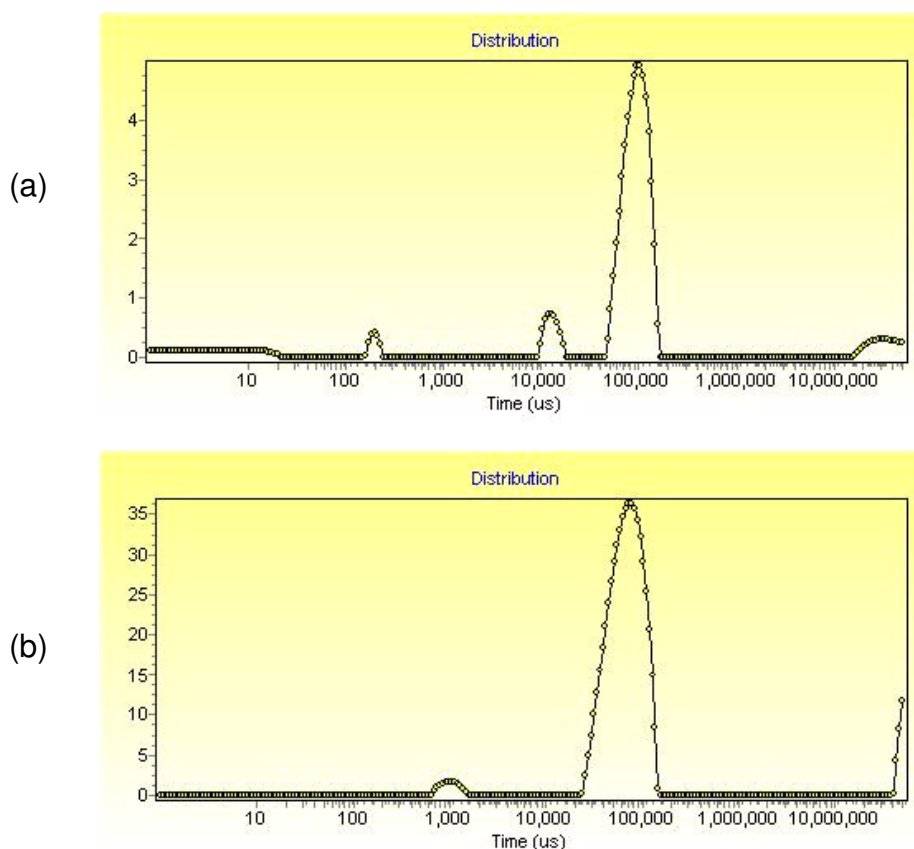


Figura 50 - Perfil de distribuição dos tempos de relaxação spin-rede de RMN de baixo campo das misturas PVDF/PMMA 20/80 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

### 5.8.3. Microscopia ótica em luz polarizada

Nesta seção são apresentados os resultados da caracterização morfológica das misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM por meio de microscopia de luz polarizada, com acessório *hot stage* e por meio de microscopia eletrônica de varredura.

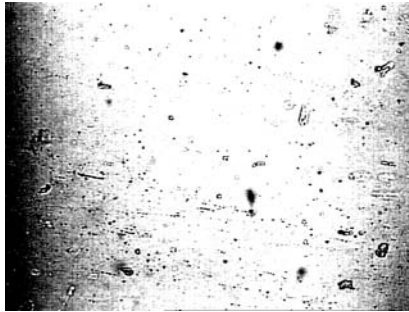
A morfologia do PVDF puro e das misturas PVDF/PMMA 80/20 e 60/40 processadas em misturadores LSM e HSM observada durante a cristalização em microscópio ótico pode ser observada nas Figuras 51 a 56. Pode ser observado que adição de PMMA retarda o início da cristalização ou do crescimento dos cristalitos do PVDF, para o processamento realizado em ambos os misturadores, LSM e HSM. Isto pode ser devido ao fato de que, quando a cristalização de um polímero ocorre na presença de um componente não cristalizável, as taxas de crescimento são influenciadas não só pela composição inicial mas pelas mudanças de composição locais, no estado fundido. Pode-se perceber também a dificuldade de cristalização do PVDF nas amostras processadas em misturador HSM, comparado às amostras processadas no LSM, fato que foi comprovado pela análise térmica.

Para misturas PVDF/PMMA, a dependência marcante da taxa de crescimento na composição pode ser atribuída principalmente à mudanças na viscosidade do fundido [16].

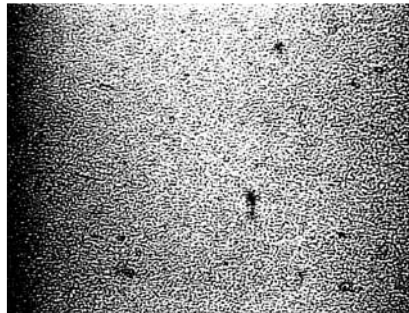
Quando as misturas poliméricas são feitas no estado fundido, a mobilidade das cadeias é relativamente baixa e as tensões induzidas no equipamento de processamento são aspectos dominantes, criando uma variedade de morfologias possíveis, que também são dependentes da cinética de cristalização [202]. Dados de cristalização do PVDF durante 20 min a diversas temperaturas, mostram que o aumento da temperatura de 130 para 150°C, produz uma diminuição na quantidade e um aumento do tamanho dos esferulitos. Isto pode ocorrer devido à diminuição na taxa de nucleação e um aumento na taxa de crescimento dos esferulitos [203]. Acima de 150°C,

a taxa de crescimento começa também a aumentar, resultando em poucos esferulitos de tamanho menor.

(a) 1 minuto



(b) 3 minutos



(c) 4 minutos

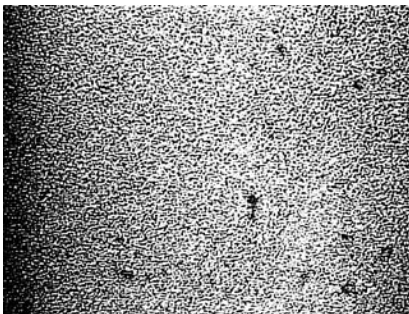
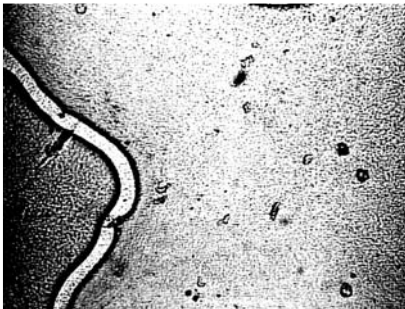


Figura 51 – Micrografias de MO de PVDF puro processado em misturador LSM a 160°C em (a) 1 min; (b) 3 min e (c) 4 min (aumento 200x).

(a) 2 minutos



(b) 3 minutos



(c) 4 minutos

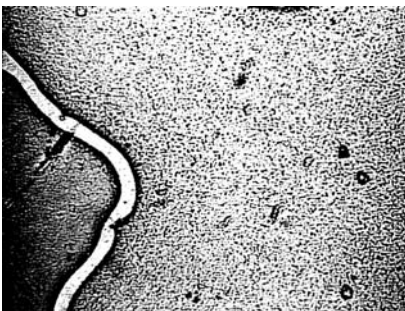
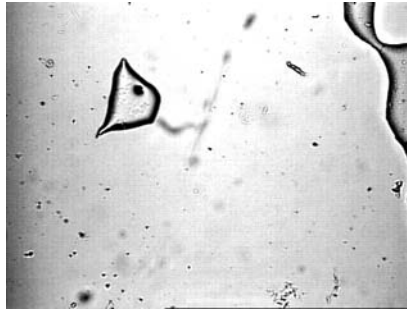


Figura 52 – Micrografia de MO da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador LSM a 155°C em (a) 2 min; (b) 3 min e (c) 4 min (aumento 200x).

(a) 2 minutos



(b) 5 minutos



(c) 9 minutos

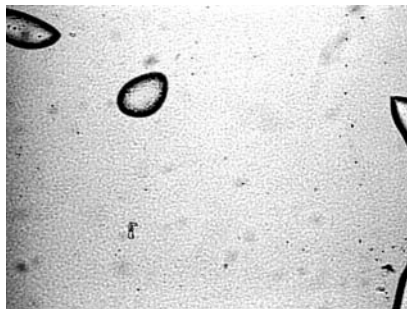
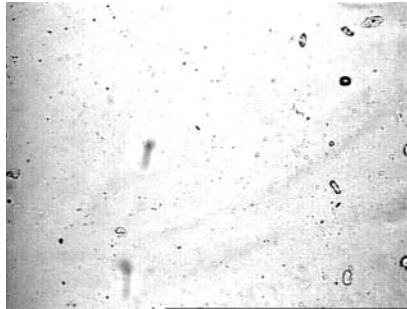
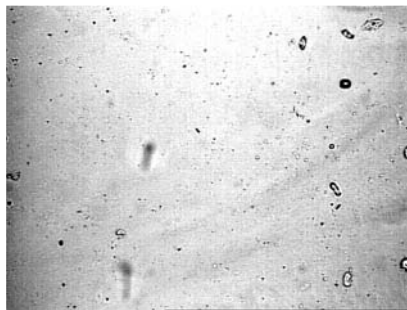


Figura 53 – Micrografia de MO da mistura PVDF/PMMA 60/40 processada em misturador LSM a 145°C em (a) 2 min; (b) 5 min e (c) 9 min (aumento 200x).

(a) 2 minutos



(b) 3 minutos



(c) 4 minutos

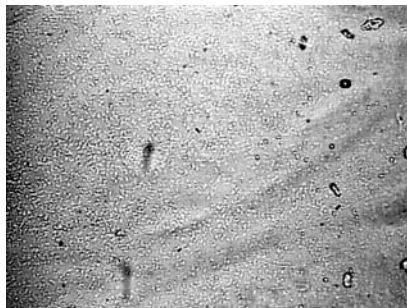
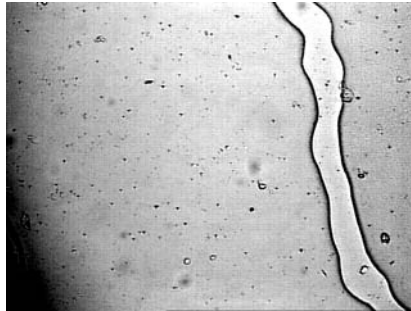


Figura 54 – Micrografia de MO de PVDF puro processado em misturador HSM a 160°C em (a) 2 min; (b) 3 min e (c) 4 min (aumento 200x).



(a) 2 minutos



(b) 4 minutos



(c) 5 minutos

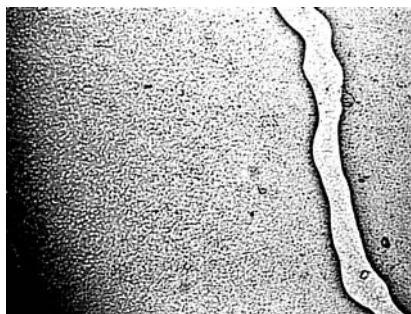
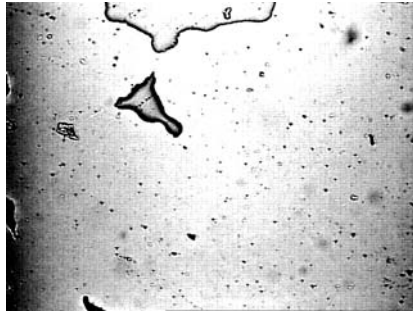
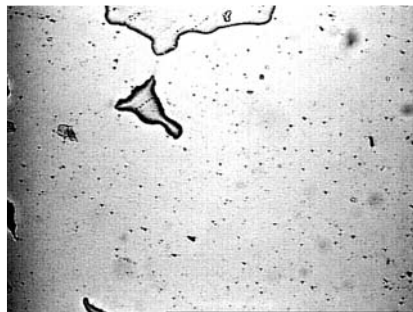


Figura 55 – Micrografia de MO da mistura PVDF/PMMA 80/20 processada em misturador HSM a 155°C em (a) 2 min; (b) 4 min e (c) 5 min (aumento 200x).

(a) 2 minutos



(b) 5 minutos



(f) 6 minutos



Figura 56– Micrografia de MO da mistura PVDF/PMMA 60/40 processada em misturador HSM a 145°C em (a) 2 min; (b) 5 min e (c) 6 min (aumento 200x).

#### 5.8.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 57 a 62 mostram micrografias de MEV da superfície de fratura de corpos de prova das misturas PVDF/PMMA processadas em misturadores LSM e HSM.

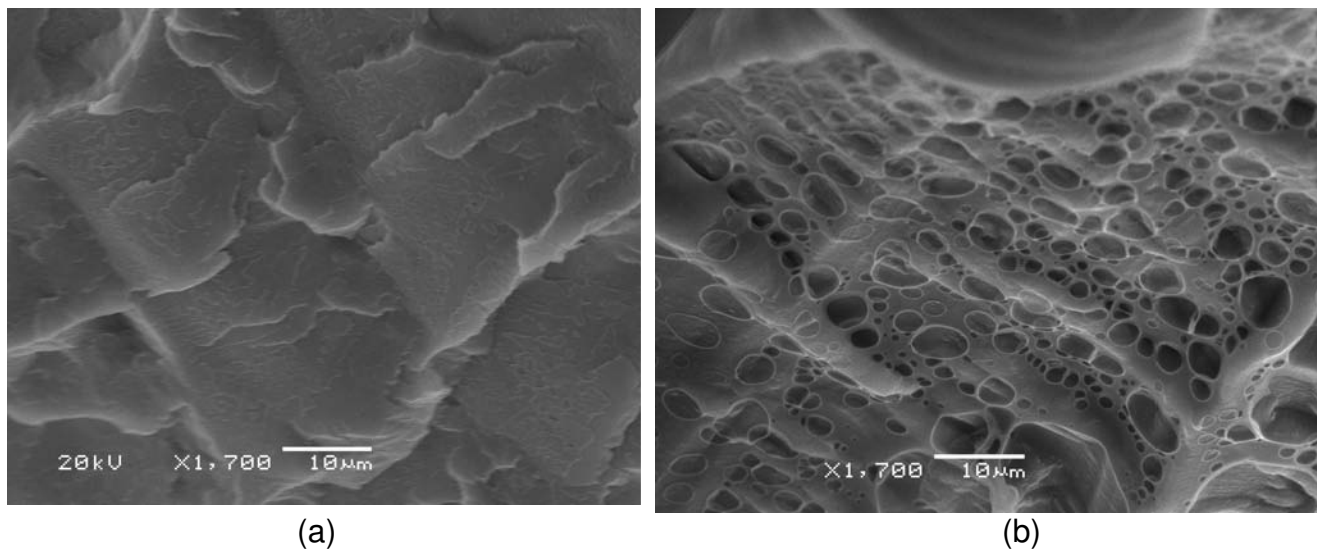


Figura 57– Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 20/80, processados em misturador HSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração.

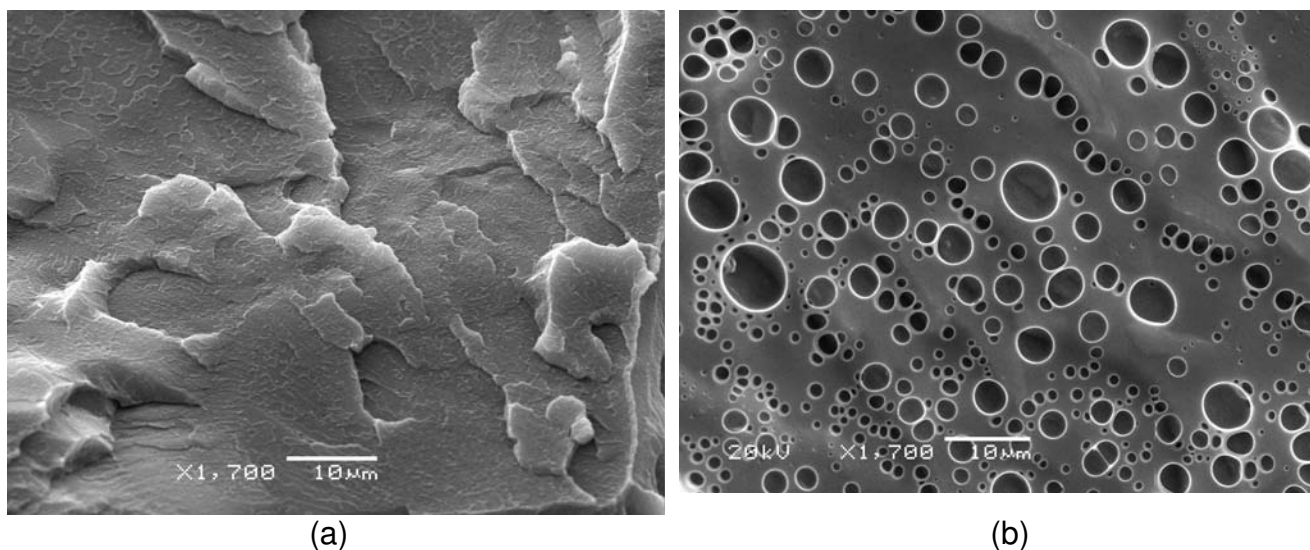


Figura 58- Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 40/60, processados em misturador HSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração.

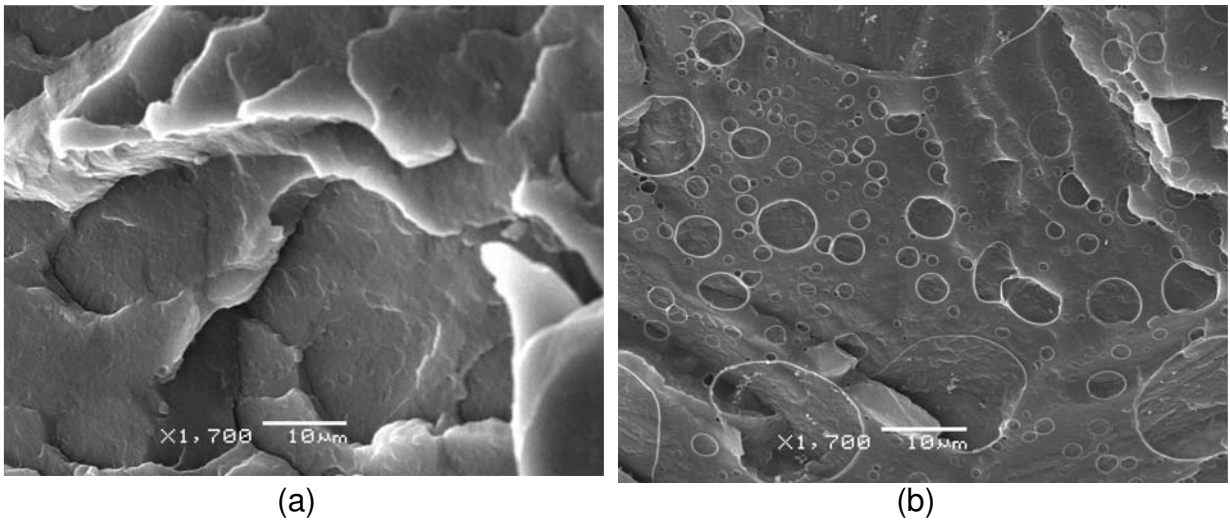


Figura 59- Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 60/40, processados em misturador HSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração.

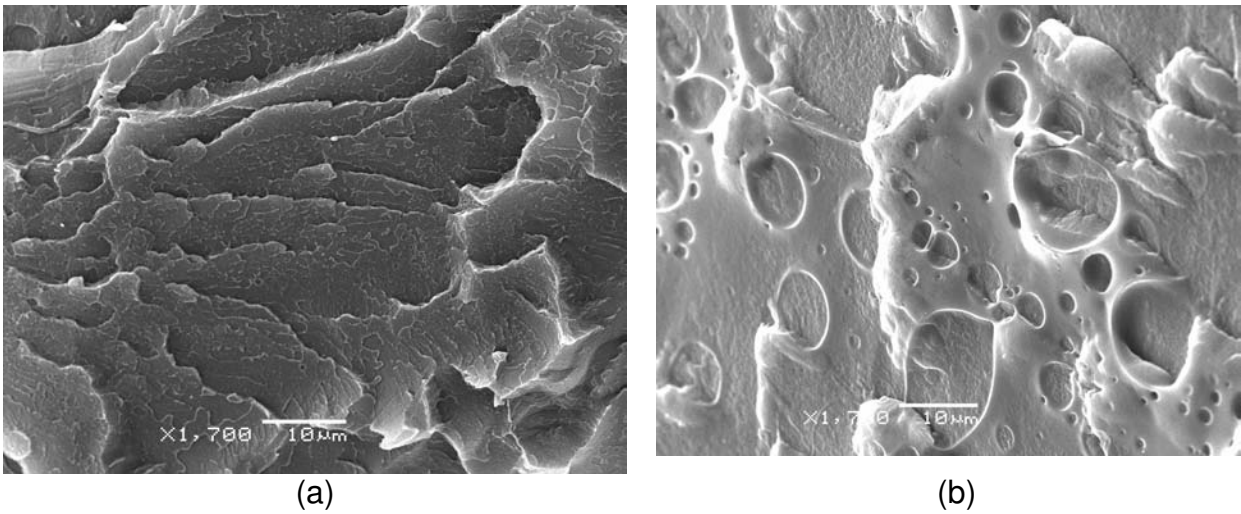
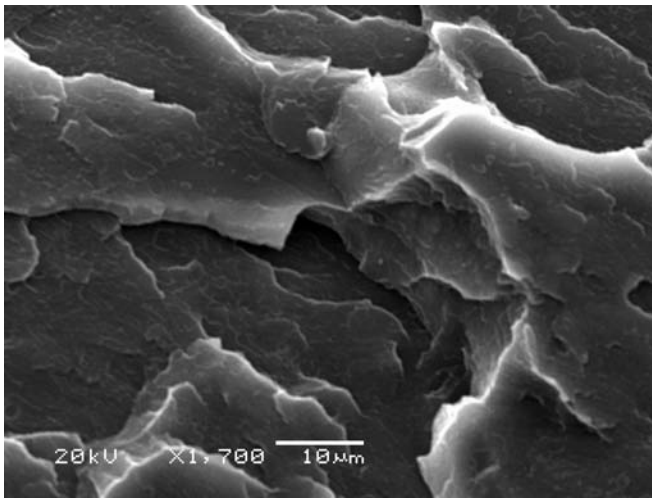
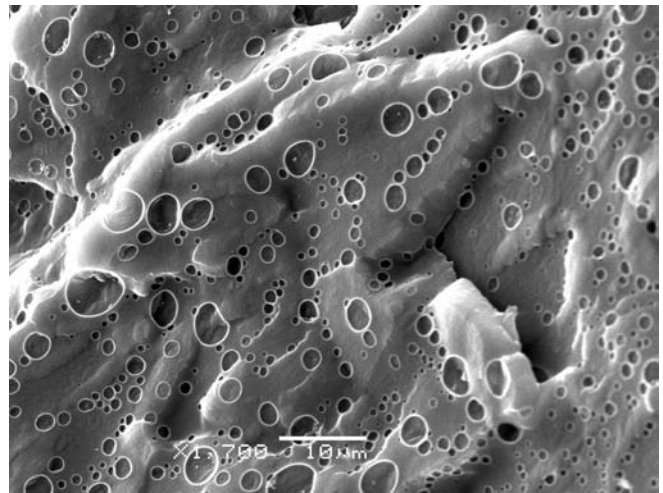


Figura 60 - Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 20/80, processados em misturador LSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração.

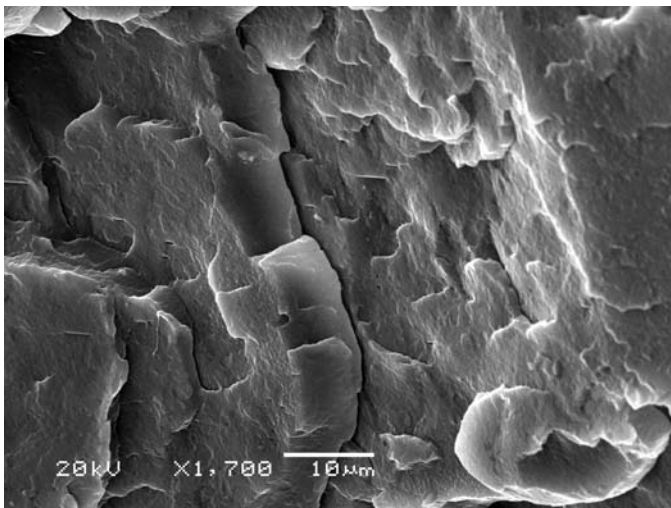


(a)

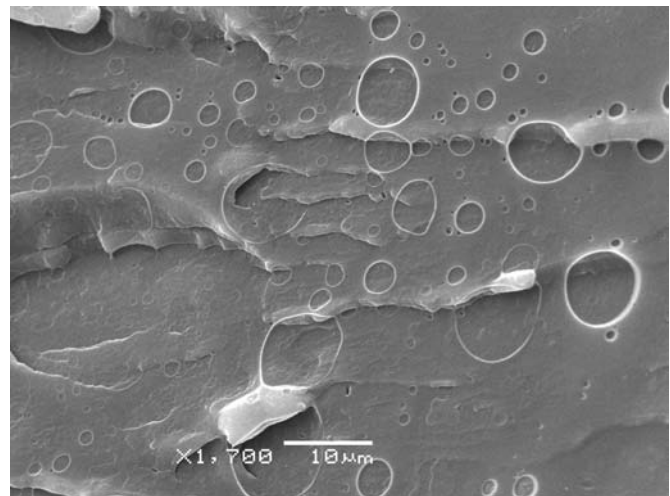


(b)

Figura 61 - Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 40/60, processados em misturador LSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração.



(a)



(b)

Figura 62 - Micrografias de MEV da superfície de fratura da mistura PVDF/PMMA 60/40, processados em misturador LSM (a) sem tratamento de extração e (b) com tratamento de extração.

Pode-se verificar que após o tratamento da amostra com clorofórmio, houve remoção do PMMA independente da faixa de composição. As imagens das micrografias das misturas que não sofreram extração mostraram superfícies homogêneas, e a separação de fases somente foi revelada após o tratamento de extração com

clorofórmio. A separação de fases mostrada pelas amostras que sofreram extração confirma os resultados de RMN discutidos anteriormente.

Para as misturas processadas em misturador HSM que sofreram extração, os domínios deixados pelo PMMA foram menores que aquelas das misturas processadas em taxas de cisalhamento menores. Os padrões morfológicos apresentados pelas micrografias das amostras pós-extração processadas em misturador HSM apresentaram maior uniformidade nas regiões onde ocorreu a extração, devido ao maior cisalhamento imposto nas misturas, enquanto que no caso das amostras processadas no LSM ocorreu uma maior dispersão dos domínios correspondentes à região onde o PMMA foi extraído.

## 6. CONCLUSÕES

1. O aumento do teor de PMMA nas misturas PVDF/PMMA processadas em misturador LSM provocou diminuição do torque estabilizado, e a utilização de velocidades maiores no misturador LSM causou redução dos tempos de homogeneização das misturas PVDF/PMMA.

2. Os valores da energia mecânica específica para processar as misturas PVDF/PMMA foram maiores em velocidades mais altas de mistura, considerando o misturador LSM.

3. As análises de reometria oscilatória mostraram que na região de altas frequências, ocorreu uma provável separação de fase entre os componentes da mistura PVDF/PMMA.

4. A microscopia eletônica de varredura mostrou que há a separação de fases em todas as misturas no estado sólido.

5. A análise de DMA indicou que a mistura PVDF/PMMA não é completamente miscível nas faixas de composição estudadas, no estado fundido.

6. Os resultados de FT-IR mostraram que grupos carbonila do PMMA interagem com os grupos metilênicos do PVDF, em altos teores de PVDF, ocorrendo também o deslocamento da absorção de  $\text{CF}_2$ .

10. Os tempos de relaxação spin-rede ( $T_{1H}$ ) das misturas PVDF/PMMA processadas em HSM e LSM indicaram que a adição de PMMA ao PVDF em diferentes proporções formou misturas com miscibilidade parcial, no estado sólido.

11. O modo de mistura com alto cisalhamento (HSM) introduziu um aumento nas heterogeneidades estruturais para o PMMA puro, enquanto que os dois tipos de processamento introduziram processos de cristalização diferenciados no PVDF.

12. A adição de PMMA retardou o início da cristalização do PVDF, para o processamento realizado em ambos os misturadores, LSM e HSM.

13. A diferença entre os valores das Tg's nos dois processamentos pode ser atribuída ao alto cisalhamento atingido pelas misturas processadas no misturador HSM.

14. O alargamento da temperatura de transição vítrea nas misturas PVDF/PMMA processadas em misturador HSM foi causado pela diminuição da miscibilidade devido à presença de domínios heterogêneos e microheterogeneidades locais.

15. Os valores de Tg calculados pelos modelos de Gordon-Taylor, Jenckel-Heusch e Kwei foram os que mais se adequaram à previsão da Tg da misturas PVDF/PMMA 20/80 e 40/60 processadas no misturador LSM e HSM.

16. O aumento a taxa de resfriamento deslocou os valores das temperaturas de cristalização do PVDF nas misturas PVDF/PMMA processadas em misturador HSM para valores menores, além de alargar a faixa de temperatura de cristalização.

17. Os modelos cinéticos de Avrami modificado e o combinado Avrami-Ozawa foram apropriados na descrição da cristalização não isotérmica do PVDF nas misturas PVDF/PMMA.



## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Analisar a influência do processamento na degradação das misturas por meio de modelos teóricos diferenciais e integrais.
2. Analisar a cinética de cristalização isotérmica das misturas PVDF/PMMA obtidas nos misturadores LSM e HSM.
3. Analisar o crescimento esferulítico das misturas PVDF/PMMA.
4. Analisar as propriedades mecânicas das misturas PVDF/PMMA obtidas nos misturadores LSM e HSM.
5. Analisar as topografias das amostras através de microscopia de força atômica.
6. Determinar os parâmetros de rede por meio de análise de raios X.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- PORTER, R. S. – Smart polymers - a brief review, Plast. Eng., 67-68 (1994).
- 2 – NELSON, L. J. – Smart piezoelectric fibre composites, Mater. Sci. Technol., 18(11) 1245 (2002).
- 3 – BRADLEY, D. – Plastics that play on light, Science, 261 1272-1273 (1993).
- 4 – MARKS, T. J.; RATNER, M. A. - Design, synthesis, and properties of molecule-based assemblies with large second-order optical nonlinearities, Angew. Chem. Intl. Ed. Engl., 34, 155-173 (1995).
- 5 - CALVERT, P. D. - Polymers for new materials, Polymer, 35, 21, 4484-4488 (1994).
- 6 - KONING, K.; VAN DUIN, M.; PAGNOULLE, C.; JEROME, R. – Strategies for compatibilization of polymer blends, Prog. Polym. Sci., 23, 707-757 (1998).
- 7 – DAVID, D. J. – Polymer interactions and the influence of molecular structure on polymer miscibility, Adv. Polym. Technol., 15 (4) 315-326 (1996).
- 8 - DOHANY, J. E.; HUMPHREY, J. S. - Vinylidene Fluoride Polymers, em Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. (eds.), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 17, 1989, 532-548.
- 9 – ESTERLY, D. M.; LOVE, B. J. – Phase transformation to  $\beta$ -poly(vinylidene fluoride) by milling, J. Polym. Sci.: Part B: Polym Phys., 42, 91-97 (2004).
- 10 – ZHANG, G. Z.; KITAMURA, T.; YOSHIDA, H.; KAWAI, T. – The mechanism of  $\alpha$ - $\gamma$  transition of poly(vinylidene fluoride) in the miscible blends – The simultaneous DSC-FTIR method, J. Thermal Anal. Cal., 69, 936-946 (2002).
- 11 – SASAKI, H.; BALA, P. K.; YOSHIDA, H.; ITO – Miscibility of PVDF/PMMA blends examined by crystallization dynamics, Polymer, 36 (25) 4085-4810 (1995).
- 12 – HARTIG, C; KLEPPINGER, R.; JUNGnickel, B.-J. – Kerr-effect measurements on poly(vinylidene fluoride), poly(methylmethacrylate) and their blends, Polymer, 36, 24, 4553-4559 (1995).

- 13 – DU, C-H.; ZHU, B-K.; XU, Y-Y. – The effects of quenching on the phase structure of vinylidene fluoride segments in PVDF-HFP copolymer and PVDF-HFP/PMMA blends, J. Mater. Sci., Jan (2006).
- 14 – LINARES, A.; ACOSTA, J. L. – Pyro-Piezoelectrics polymers materials – I. Effect of addition of PVA and/or PMMA on overall crystallization kinetics of PVDF from isothermal and non-isothermal data, Eur. Polym. J., 31, 615-619 (1995).
- 15 – PARK, J-W.; SEO, Y-A.; KIM, I.; HA, C-S.; AIMI, K.; ANDO, S. – Investigating the crystalline structure of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) in PVDF/Silica binary and PVDF/Poly(methyl methacrylate)/Silica ternary hybrid composites using FTIR and solid state <sup>19</sup>F MAS NMR spectroscopy, Macromolecules, 37, 429-436 (2004).
- 16 – WANG, T. T.; NISHI, T. – Spherulitic crystallization in compatible blends of poly(vinylidene fluoride) and polymethyl methacrylate, Macromolecules, 10 (2) 421-425 (1977).
- 17 - ROERDINK, E.; CHALLA, G. – Computerized infra-red study of the interaction of poly(vinylidene fluoride) with stereoregular poly(methyl methacrylate), Polymer, 21, 509-513 (1980).
- 18 – SIQUEIRA, D.F.; GALEMBECK, F.; NUNES, S. P. – Adhesion and morphology of PVDF/PMMA and compatibilized PVDF/PS interfaces, Polymer, 32, 990-998 (1991).
- 19 – MOUSSAIF, N.; JÉRÔME, R. – Miscibility of poly(vinylidene fluoride) and poly(methylmethacrylate-co-zinc polyacrylate) ionomers, Polymer, 40, 6831-6839 (1999).
- 20 – GARCIA, J. L.; KOELLING, K. W.; SEGHI, R. – Mechanical and wear properties of polymethylmethacrylate and polyvinylidene fluoride blends, Polymer, 39, 1559-1567 (1998).
- 21 – LIN, A. A.; KWEI, T. K.; REISER, A. – On the physical meaning of the Kwei equation for the glass transition temperature of polymer blends, Macromolecules, 22, 4112-4119 (1989).
- 22 - RAJENDRAN, S.; MAHENDRAN, O.; MAHALINGAM, T. – Thermal and ionic conductivity studies of plasticized PMMA/PVDF blend polymer electrolytes, Eur. Polym. J., 38, 49-55 (2002).
- 23 - SCHNEIDER, S.; DRUJON, X.; WITTMANN, J. C.; LOTZ, B. – Impact of nucleating agents of PVDF on the crystallization of PVDF/PMMA blends, Polymer, 42, 8799-8806 (2001).

- 24 – HUMPHREY, J. S.; DRUJON, X. – Vinylidene fluoride-based thermoplastics, *The Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, 1996.
- 25 – WOOD, K.; TANAKA, A.; ZHENG, M.; GARCIA, D. – 70% PVDF coatings for highly weatherable architectural coatings, <http://www.arkema-inc.com/pdf/techpoly/kurt%20paper.pdf>, acessado em 5/05/2007.
- 26 – SOONTARANUM, W.; HIGGINS, J. S.; PAPATHANASIOU, T. D. – Rheology and thermodynamics in partially miscible polymer blends, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 67 191-212 (1996).
- 27 – TOMLIN, D. W.; ROLAND, C. M. – Negative excess enthalpy in a van der Waals polymer mixture, *Macromolecules*, 25, 2994-2996 (1992).
- 28 – DU, M.; GONG, J.; ZHENG, Q. – Dynamic rheological behavior and morphology near phase-separated region for a LCST-type of binary polymer blends, *Polymer*, 45, 6725-6730 (2004).
- 29 – PAUL, D. R.; BARLOW, J. W. – A binary interaction model for miscibility of copolymers in blends, *Polymer*, 25, 487-494 (1984).
- 30 - SPERLING, L. H. - Introduction to physical polymer science, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley, 2006.
- 31 – MIJOVIC, J.; LUO, H-L.; HAN, C. D. – Property-morphology relationships of polymethylmethacrylate/polyvinylidene fluoride blends, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 234-240 (1982).
- 32 – CRISPIM, E. G.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. – Solvent effects on the miscibility of poly(methyl methacrylate)/poly(vinyl acetate) blends I: Using differential scanning calorimetry and viscometry techniques, *Polymer*, 40, 5129-5135 (1999).
- 33 - UTRACKI, L. A. – Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology, Hanser Publishers, New York, 1990.
- 34 – LEE, J. K.; HAN, C. D. – Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer, *Polymer*, 40, 6277-6296 (1999).
- 35 – V. J. R. R. PITA - Avaliação das características de processamento e propriedades de sistemas PVC/plastificantes e PVC/poliuretanos termoplásticos. Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 1999.
- 36 - BOUSMINA, M.; AIT-KADI, A.; FAISANT, J. B. - Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data, *J. Rheol.*, 43(2) 415-433 (1999).

- 37 - BOCAYUVA, L. R.; GOMES, A. S.; OLIVEIRA, C. M. F.; AMORIM, M. C. V. - Rheological properties of polycarbonate with poly(ethylene oxide), Polym. Test.; 19, 321-327 (2000).
- 38 - BABBAR, I.; MATHUR, G. N. - Rheological properties of blends of polycarbonate with poly(acrylonitrile-butadiene-styrene), Polymer 35 (12) 2631 (1994).
- 39 - GOODRICH, J. E.; PORTER, R. S. - A rheological interpretation of torque-rheometer data, Polym. Eng. Sci. 45-51 (1967).
- 40 - LAGUNA, O.; VIGO, P.; ARGANZA, R. - Reómetros de par de torsión y parámetros reológicos absolutos en polímeros sin cargas. Programa de cálculo, Rev. Plást. Mod., 327, 261-270 (1983).
- 41 - LEE, G. C. N.; PURDON, J. R. - Conversion of (Rheomix 600-R) curves to Instron flow curves, Haake Technical Abstract, 1969.
- 42 - CASTELLANOS, O. L.; RAMOS, V. M. A. - Datos reológicos a partir de reómetros e par de torsión, Rev. Plást. Mod.; 312: 633-636 (1982).
- 43 - COLEMAN, M. M.; GRAF, J. F.; PAINTER, P. C. - Specific interactions and the miscibility of polymer blends, Technomic Pub. Co., Inc, Lancaster, USA, 1991.
- 44 - TAGER, A. - Physical Chemistry of Polymers, MIR Pub., Moscow, 1978.
- 45 - PAUL, D. R.; BUCKNALL, C. B. - Polymer blends, John Wiley, New York, 2000.
- 46 - ALFONSO, G. C.; RUSSELL, T. P. - Kinetics of crystallization in semicrystalline/amorphous polymer mixtures, Macromolecules, 19, 1143 (1986).
- 47 - NISHI, T.; WANG, T. T. - Melting point depression and kinetic effects of cooling on crystallization in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) mixtures, Macromolecules, 8 (6), 909-915 (1975).
- 48 - BRINKE, G.; KARASZ, F. E. - Lower critical solution temperature behavior in polymer blends: compressibility and directional-specific interactions, Macromolecules, 17, 815-820 (1984).
- 49 - TANAKA, H.; NISHI, T. - New types of phase separation behavior during the crystallization process in polymer blends with phase diagram, Phys. Rev. Lett.; 35, 1102-1105 (1985).
- 50 - BOWER, D. I. - An Introduction to Polymer Physics, Cambridge University Press, 2002.
- 51 - CHOPRA, D.; KONTOPOULOU, M.; VLASSOPOULOS, D.; HATZIKIRIAKOS, S. G. - Effect of maleic anhydride content on the rheology and phase behavior of

poly(styrene-co-maleic anhydride)/poly(methylmethacrylate) blends, Rheol. Acta, 41, 10-24 (2002).

52 - LODGE, T. P.; WOOD, E. R.; HALEY, J. C. – Two calorimetric glass transitions do not necessarily indicate immiscibility: the case of PEO/PMMA, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 44, 756-763 (2006).

53 – BASTIDA, S.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. – The Vicat softening temperature as a method to assess the phase behaviour of amorphous polymer blends, Polym. Test., 12, 233-242 (1993).

54 - TEYSSÈDRE, G.; LACABANNE, C. – Compositional variation of the glass transition and the associated dielectric relaxation in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene, Polymer, 36 (19), 3641-3648 (1995).

55 – FRIED, J. R. – Applications of thermal analysis to the study of polymer blends. In: J.V. Dawkins, Editor, *Developments in polymer characterisation-4*, Appl. Sci. Pub., 1978.

56 - WALSH, D. J.; CHENG, G. L. – The miscibility of polyacrylates and polymethacrylates with PVC: *in situ* polymerization and the miscibility of poly(methyl acrylate) and poly(ethyl acrylate) with PVC, Polymer, 25, 295-498 (1984).

57 - KOH, K. A.; KIM, J. H.; LEE, D. H.; LEE, M.; JEONG, H. M. – Miscibility of tetramethyl polycarbonate with syndiotactic polystyrene, Eur. Polym. J., 34 (8), 1229-1231 (1998).

58 - PENNING, J. P.; MANLEY, R. St. J. – Miscible blends of two crystalline polymers. 1. Phase behavior and miscibility in blends of poly(vinylidene fluoride and poly(1,4-butylene adipate), Macromolecules, 29, 77-83 (1996).

59 – KWEI, T.K. – The effect of hydrogen bonding on the glass transition temperatures of polymer mixtures, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed., 22, 307-313 (1984).

60 – BREKNER, M.-J.; SCHNEIDER, H. A.; CANTOW, H.-J. – Approach to the composition dependence of the glass transition temperature of compatible polymer blends:1, Polymer, 29, 78-85 (1988).

61 - COUCHMAN, P. R. – Compositional variation of glass-transition temperatures. 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends, Macromolecules, 11 (6), 1156-161 (1978).

62 – COUCHMAN, P. R., KARASZ, F. E. - A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures. – Macromolecules, 11, 117-119 (1978).

- 63 - COUCHMAN, P. R. - The effect of molecular weight on glass transition temperatures (compositional variation of glass-transition temperatures 3) – J. Appl. Phys. 50 (10) (1979).
- 64 - COUCHMAN, P. R. - A theory of the molecular-mass dependence of glass transition temperatures for polydisperse homopolymers, J. Mater. Sci. 15, 1680-1683 (1980).
- 65 – COUCHMAN, P. R. – Prediction of glass-transition temperatures for compatible blends formed from homopolymers of arbitrary degree of polymerization. Compositional variation of glass transition temperatures. 5, Macromolecules, 13, 1272-1276 (1980).
- 66 - COUCHMAN, P. R. - Thermodynamics and the compositional variation of glass transition temperatures, Macromolecules, 20, 1712-1717 (1987).
- 67 – COUCHMAN, P. R. – Interaction strength, nonrandom mixing, and the compositional variation of glass transition temperatures, Macromolecules, 5772-5774 (1991).
- 68 - LU, X.; WEISS, R. A. – Relationship between the glass transition temperature and the interaction parameter of miscible polymer blends, Macromolecules, 25, 3242-3246 (1992).
- 69 – THAUMATURGO, C.; E. C. MONTEIRO, Thermal transitions and polymer/polymer miscibility II. PVC/EVA miscible systems, J. Thermal Anal., 49, 235-245 (1997).
- 70 – MAITI, P.; NANDI, A. K. – Influence of chain structure on the crystallization mechanism of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl acrylate) blends: evidence of chain extension due to blending, Polymer, 39, 413-421 (1998).
- 71 - SAITO, H.; OKADA, T.; HAMANE, T.; INOUE, T. - Crystallization kinetics and mixtures of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate): two step diffusion mechanism, Macromolecules, 24, 4446-4449 (1991).
- 72 – RAHMAN, M. H.; NANDI, A. K. – On the crystallization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in its blends with poly(vinylidene fluoride), Polymer, 43, 6863-6870 (2002).
- 73 – SAITO, H.; STUHN, B. - Exclusion of noncrystalline polymer from the interlamellar region in poly(vinylidene fluoride) poly(methyl methacrylate) Blends, Macromolecules, 27, 216-218 (1994).
- 74 – CHEN, H.L.; LI, L-J.; LIN, T-L. - Formation of segregation morphology in crystalline/amorphous polymer blends: molecular weight effect, Macromolecules, 31, 2255-2264 (1998).

- 75 – LONG, Y.; SHANKS, R. A.; STACHURSKI, Z. H. – Kinetics of Polymer Crystallization, Prog. Polym. Sci., 20, 651-701 (1995).
- 76 - AVRAMI, M. - Kinetics of phase change I. J. Chem. Phys.; 1939; 7:1103-1112.;
- 77 - AVRAMI, M. - Kinetics of phase change II. J. Chem. Phys.; 1940; 8:212-224.
- 78 - AVRAMI, M. - Granulation, phase change, and microstructure. J. Chem. Phys.; 1941; 9:177-184.
- 79 – ZHENG, L.; WANG, Y-Z.; YANG, K-K.; WANG, X-L.; CHEN, S-C., Li, J. – Effect of PEG on the crystallization of PPDO/PEG blends, Eur. Polym. J., 41, 1243-1250 (2005).
- 80 - DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. – Non-isothermal crystallization of polymers, Prog Polym. Sci. 24, 917-950 (1999).
- 81 – LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. – Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone), Polym. Eng. Sci.; 37, 568-575 (1997).
- 82 - PAPAGEORGIOU, G. Z.; ACHILIAS, D. S.; BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS, G. P. – Crystallization kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO<sub>2</sub> nanocomposites, Thermochim. Acta, 427 117-128 (2005).
- 83 - YUAN, Q.; AWATE, S. MISRA, R. D. K. – Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites, Eur. Polym. J., 42, 1994-2003 (2006).
- 84 – JOSHI, M.; BUTOLA, B. S. – Studies on nonisothermal crystallization of HDPE/POSS nanocomposites, Polymer, 4953-4968 (2004).
- 85 – KISSINGER, H. E. – Anal. Chem., 29, 1702 (1957).
- 86 – VYZAZOVKIN, S.; STONE, J.; SBIRRAZUOLI, N. – Hoffman-Lauritzen parameters for non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene oxide) melts, J. Thermal Anal. Cal., 80, 177-180 (2005).
- 87 – FRIEDMAN, H. L. – Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, J. Polym. Sci.: Part C, 6, 183-195 (1964).
- 88 - VYZAZOVKIN, S.; SBIRRAZUOLI, N. – Isoconversional analysis of the nonisothermal crystallization of a polymer melt, Macromol. Rapid Commun., 23, 766-770 (2002).



- 89 – MORRA, B. S.; STEIN, R. S. – Melting studies of poly(vinylidene fluoride) and its blends with poly(methyl methacrylate), J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 20 2243-2259 (1982).
- 90 - PAPA VOINE, C. H. M.; MAAS, W. E. J. R.; VEEMAN, W. S.; BUNING, G. H. W.; VANKAN, J. M. J. – Triple-resonance  $^1\text{H}$ - $^{19}\text{F}$ - $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR study on the crystallization behavior of the PMMA/PVF<sub>2</sub> 60/40 blend, Macromolecules; 26, 6611-6616 (1993).
- 91 - TSUTSUMI, N.; FUJII, I.; KIYOTSUKURI, T. – Photoionization of donor-acceptor complex by the internal electric field in blend of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate), Polymer, 36 (4), 719-724 (1995).
- 92 – HOURSTON, D.J.; HUGHES, I. D. – Poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate blends), Polymer, 18, 1175-1178 (1977).
- 93 - HIRATA, Y.; KOTAKA, T. – Phase separation and viscoelastic behavior of semicompatible polymer blends: poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) system, Polym. J., 13 (3), 273-281 (1981).
- 94 - GOH, S. H.; LEE, S. Y.; CHONG, Y. F. – Miscibility of poly(methoxymethyl methacrylate) and poly(methylthiomethyl methacrylate) with poly(vinylidene fluoride), Polym. Bull., 25, 257-263 (1991).
- 95 - SHIMADA S.; HORI T.; KASHIWABARA, H. – Molecular motion of the PMMA chain in poly(methylmethacrylate)/poly(vinylidene fluoride) blends by spin trapping labeling, Macromolecules, 21, 2107-2111 (1988).
- 96 – HUANG, C.; ZHANG, L. – Miscibility of poly(vinylidene fluoride) and atactic poly(methyl methacrylate), J. Appl. Polym. Sci., 92, 1-5 (2004).
- 97 – HAHN, B. R.; HERMAANN-SCHONHERR, O.; WENDORFF, J. H. – Evidence for a crystal-amorphous interphase in PVDF and PVDF/PMMA blends, Polymer, 28, 201-208 (1987).
- 98 - PAUL, D. R.; ALTAMIRANO, J. O. - Properties of compatible blends of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate), Polym. Prep., 15 (1), 409 (1974).
- 99 – BOVEY, F. A.; MIRA U, P. A. - "NMR of Polymers" Academic Press, NY (1996).
- 100 – KOMOROSKI, A. - "High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk", VCH Publishers, Deerfield Beach, Florida, 1986.
- 101 – SANDRES, K. M.; HUNTER, B. K. - "Modern NMR Spectroscopy A Guide for Chemists", Oxford University Press, Oxford, 2<sup>nd</sup> Ed., 1996.

102 - CALLAGHAN, P. T; "Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy"; Oxford University Press, Inc., New York, 1991.

103 – TÉKÉLY, P.; LAUPETRE, F.; MONNERIE, L. – Local composition heterogeneities occurring during crystallization in PVF<sub>2</sub>/PMMA blends as studied by high-resolution solid-state <sup>13</sup>C n.m.r., Polymer, 26 1081-1086 (1985).

104 – SIOL, W.; TERBRACK, U. – Compatible polymer mixtures, US 5.023.123, 11/06/1991.

105 – TASHIRO, T. - Crystal Structure and Phase Transition of PVDF and related copolymers, in: Ferroelectric polymers – Chemistry, Physics and Applications, ed. Hari Singh Nalwa, Marcel Dekker, New York, 1995.

106 - BROADHURST, M. G., HARRIS, W. P.; MOPSIK, F. I.; MALMBERG, C. G. - "Piezoelectricity, pyroelectricity and electrostriction in polymers", Polym. Prep., 14, 820-829 (1973).

107 - BROADHURST, M. G.; DAVIS, G. T McKINNEY, J. E. – Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride – a model, J. Appl. Phys., 49 (10), 4992-4997 (1978).

108 - CALLEJA, F. J. B.; ARCHE, A. G.; EZQUERRA, T. A.; SANTA CRUZ, C.; BATALLÁN, F.; CABARCOS, E. L. - "Structure and properties of ferroelectric copolymers of poly(vinylidene fluoride)", Adv. Pol. Sci, 108, 1-49 (1993).

109 - WADA, Y. - "Piezoelectricity and pyroelectricity", in Electronic Properties of Polymers, J. Mort; G. Pfister (eds.), chap.4, New York, 1982.

110 – SILVA, R. L., Influência do substrato e do solvente na cristalização do poli(fluoreto de vinilideno), Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1992.

111 - GREGORIO Jr., R.; CESTARI, M. - Effect of crystallization on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride), J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 32, 859-870 (1994).

112 - KUPFERBERG, L. C. – Orientation of crystallites in piezoelectric poly(vinylidene fluoride), J. Appl. Phys. 64 (5), (1988).

113 - GREGORIO Jr., R.; CAPITÃO, R. C. – Morphology and phase transition of high melt temperature crystallized poly(vinylidene fluoride), J. Mater. Sci., 35, 299-306 (2000).

- 114 - GUNEY, H. Y. – Elastic properties and mechanical relaxation behaviors of PVDF (poly(vinylidene fluoride)) at temperatures between -20 and 100°C and at 2MHz ultrasonic frequency, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 43, 2862-2873 (2005).
- 115 - SAJKIEWICZ, P. – Steady-state process and time-dependent effects in non-isothermal crystallization of poly(vinylidene fluoride), Polymer, 40, 1433-1440 (1999).
- 116 - YANO, S. - Dielectric relaxation and molecular motion in poly(vinylidene fluoride), J. Polym. Sci. Part A-2: Polym. Phys., 8, 1057 -1072 (1970).
- 117 - EL MOHAJIR, B-E.; HEYMANS, N. – Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing and thermomechanical treatments. 1. Change in structure, Polymer, 42, 5661-5667 (2001).
- 118 - EL MOHAJIR, B-E.; HEYMANS, N. – Changes in structural and mechanical behaviour of PVDF with processing or thermal treatments. 2. Evolution of mechanical behaviour, Polymer, 42, 7017-7023 (2001).
- 119 – SWIFT, G - Acrylic (and methacrylic) polymers, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2002.
- 120 - AOUACHRIA, K.; BELHANECH-BENSEMRA, N. – Thermo-oxidative dehydrochlorination of rigid and plasticized poly(vinyl chloride)/poly(methyl methacrylate) blends, Polym. Degrad. Stabil., 91, 504-511 (2006).
- 121 – RUBIN, I. I. - Handbook of Plastic Material and Technology, John Wiley, New York, 1990.
- 122 - HOLLAND, B. J.; HAY, J. N The kinetics and mechanisms of the thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy, Polymer 42, 4825–4835 (2001).
- 123 – FERRIOL, M.; GENTILHOMME, A.; COCHEZ, M.; OGET, N.; MIELOSZINSKI, J. L. - Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modeling of DTG and TG curves, Polym. Deg. and Stabil., 79, 271-281 (2003).
- 124 – GAO, Z.; KANEKO, T.; HOU, D.; NAKADA, M. – Kinetics of thermal degradation of poly(methyl methacrylate) studied with the assistance of the fractional conversion at the maximum reaction rate, Polym. Degrad. Stabil., 84, 399-403 (2004).
- 125 - HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. – The value and limitations of non-isothermal kinetics in the study of polymer degradation, Thermochim. Acta, 388, 253-273 (2002).
- 126 – HU, Y-H.; CHEN, C-Y. – The effect of end groups o the thermal degradation of poly(methyl methacrylate), Polym. Deg. and Stabil., 89, 81-88 (2003).

- 127 – MARTINEZ, C. B.; WILLIAMS, M. C. - Viscosity and microstructure of polyethylene-polymethyl methacrylate melt blends: some simple interpretations, J. Rheol., 24 (4) 412-450 (1980).
- 128 - MIJOVIC, J.; SY, J.; KWEI, T. K. – Reorientational dynamics of dipoles in poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) (PVDF/PMMA) blends by dielectric spectroscopy, Macromolecules, 30, 3042-3050 (1997).
- 129 - MIJOVIC, J.; SY, J. – Reorientational dynamics of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blends by broad-band dielectric relaxation spectroscopy, Macromolecules, 33, 933-946 (2000).
- 130 – LIU, Z.; MARÉCHAL, P.; JÉRÔME, R. – D.m.a. and d.s.c. investigations of the  $\beta$  transition of poly(vinylidene fluoride), Polymer, 38 (19) 4925-4929 (1997).
- 131 – TSUTSUMI, N.; TERAOKA, M.; KIYOTSUKURI, T. – Thermal diffusivity and heat capacity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blends by flash radiometry, Polymer, 34(1), (1993).
- 132 – LÉONARD, C.; HALARY, J. L.; MONNERIE, L. – Crystallization of poly(vinylidene fluoride)-(poly(methyl methacrylate) blends: analysis of the molecular parameters controlling the nature of the poly(vinylidene fluoride) crystalline phase, Macromolecules, 21, 2988-2994 (1988).
- 133 – KIM, K. J.; CHO, Y. J.; KIM, Y. H. – Factors determining the formation of the  $\beta$  crystalline phase of poly(vinylidene fluoride) in poly(vinylidene fluoride)-poly(methyl methacrylate) blends, Vibr. Spec., 9, 147-159 (1995).
- 134 - NGUYEN, T.; GU, X.; VANLANDINGHAM, M.; GIRAUD, M.; DUTRUC-ROSSET, R.; RYNTZ, R.; NGUYEN, D. – Characterization of coating system interphases with phase imaging AFM, 24<sup>th</sup> Annual Meeting of the Adhesion Society, Proceedings, 86-70 (2001).
- 135 – US 3.968.196, Wiley, D. F. – Method of co-extrusion of polyvinylidene fluoride/polystyrene multiple-layered sheeting, 6/7/1976.
- 136 – US 4.221.757, Strassel, A. – Polyvinylidene fluoride-polyurethane laminates and method, 9/7/1980.
- 137 - US 4.137.860, Strassel, A. - Polyvinylidene fluoride-thermoplastic resin laminates and method, 1/3/1982.
- 138 – US 4.415.519, Strassel, A. – Method of making polyvinylidene fluoride-thermoplastic resin laminates, 15/11/1983.

- 139 – US 5.242.976, Strassel, A.; Duperray, G.; Rocher, P. – Composition for improving adhesion of vinylidene polyfluoride and non-compatible polymeric resins, 7/09/1993.
- 140 – US 6.733.870 B2 – Enlow, H. H.; McCready, R.J.; Roys, J. E.; Truog, H. L.; Young, F. Extrusion coating process for making protective and decorative films, 11/5/2004.
- 141 – US 5.132.164 – Moriya, Y.; Shimizu, M.; Inoue, M. - Fluorine resin type weather-resistant film, 21/7/1992.
- 142 – US 5.256.472, Moriya, Y.; Shimizu, M.; Inoue, M. – Fluorine resin type weather-resistant film, 26/10/1993.
- 143 – US 6.306.971 B1 – Betremieux, I.; Dousson, C. – Compositions based on a fluorinated polymer comprising vinylidene fluoride units and on a butadiene-acrylonitrile elastomer, 23/10/2001.
- 144 – US 7.033.671 B2 – Abusleme, J.; Manzoni, C.; Besana, G. – Multilayers of fluoropolymers with chlorinated polyvinylchloride, 25/04/2006
- 145 – US 4.585.701 – Bartoszek, E. J; Mones, S. F. - Composites of polyvinylidene fluoride alloys and thermoplastic polymers and their preparation, 29/04/1986.
- 146 – US 5.030.394 - Sietses, W.; Plantenga, T. M.; Dekerk, J-P. – PVDF-based powder coatings, 9/7/1991.
- 147 – US 4.770.939 - Sietses, W.; Plantenga, T. M.; Dekerk, J-P. – PVDF-based powder coatings, 13/9/1998.
- 148 – US 5.177.150 - Polek, M. D. – Powder coatings of vinylidene fluoride/hexafluoropropylene copolymers, 5/1/1993.
- 149 – US 5.346.727, Simkin, B. – Application of smooth PVDF-based powder to substrates, 13/9/1994.
- 150 – US 6.362.271 B1 – Lin, S-C.; Kamsler, C.; Argasinski, K. – Polyvinylidene fluoride weather resistant coating compositions including polymethyl methacrylate, 26/3/2002.
- 151 – US 5.034.460 - Nishioka, A. – Coating of vinylidene fluoride polymer and fluorine containing graft copolymer, 23/7/1991.
- 152 – US 5.229.460 – Yousuf, M. K.; Stephenson, P. J.; Welton, N. J.; Shortland, A. J. – Fluoropolymer-based powder coatings, 20/7/1993.
- 153 - US 4.615.848 – Krueger, D. L.; Loeding, N. W.; Poser, C. I – Pyroelectric and isotropic piezoelectric polymer blends, 07/10/1986.

154 – US 4.820.586 – Loeding, N. W.; Poser, C. I.; Krueger, D. L. – Pyroelectric and isotropic polymer blends, 11/04/1989.

155 – US 4.606.871 – KRUEGER, D. L.; Loeding, N. W.; POSER, C. I. – Method of making a film from pyroelectric and isotropic piezoelectric polymer blends, 19/08/1986.

156 – US 6.492.762 B1 - PANT, B. B.; EBBINI, E. S.; ACKER, D. E.; HARHEN, E. P.; FJIELD, T. – Ultrasonic transducer array, and fabrication method, 10/12/2002.

157 – US 5.959.022 - Lin, S.-C.; Burks, S. J. – Compatible polyvinylidene fluoride blends with polymers containing imide moieties, 28/9/1999.

158 – US 6.093.772 – Bussi, P. – Immiscible polymer compatibilizer system, 25/7/2000.

159 – US 6.313.222, Lin, S-C.; Coates, M.; Pearce, E. M.; Huang, P-T., Compatible blends of polyvinylidene fluoride and aromatic polyimide, 6/11/2001.

160 – US 6.083.627, Mitchell, J. L.; Keeny, B. D; Wiggins, D. T. – Powder coatings from mixtures of thermoplastic vinylidene fluoride based resins and polyamide resins, 4/7/2000.

161 – US 6.777.484 B2 Niyogi, S. G. – Polypropylene graft copolymer/fluorinated polyolefin blends, 17/08/2004.

162 – US 6.989.427 B2 – Pascal, T. - Vinylidene fluoride polymer having a fraction of non-transferred chains and its manufacturing process, 24/1/2006.

163 – US 6.790.870 B1 – DeSimone, J. M.; Khan, S. A.; Royer; J. R.; Spontak, R. J.;Walker, T. A.; Gay, Y. J.; Siripurapu, S. - Methods of making foamed materials of blended thermoplastic polymers using carbon dioxide, 14/09/2004.

164 – US 6.940.211 B2 - Pelrine, R. E.; Kornbluh, R. D.; Pei, Q. – Electroactive polymers transducers and actuators, 6/9/2005.

165 – US 6.781.284 B1 – Pelrine, R. E.; Kornbluh, R. D.; Pei, Q. – Electroactive polymer transducer and actuators, 24/08/2004.

166 – US 5.505.870, Soo, Y. K.; Jin, J. H.; Sang, S. H.; Nam, C. H. - Piezoelectric ceramic-polymer composite material and method for preparing the same, 9/4/1996.

167 – US 6.812.509 B2 – Xu, B., Organic ferroelectric memory cells, 2/11/2004.

168 – US 6.811.911 B1 – Peled, E.; Duvdevani, T; Melman, A. – Ion conductive matrixes and their use, 2/11/2004.

169 – US 6.828.065 B2 – Munshi, M. Z. A. – Ionically conductive polymer electrolytes, 7/12/2004.

- 170 – [www.alhyde.com/alh028wp.html](http://www.alhyde.com/alh028wp.html), acessado em 12/1/2006.
- 171 – Kynar® & Kynar Flex® PVDF – Performance Characteristics & Data, Atofina Chemicals, 2001.
- 172 – [www.activas.com.br/ficahs/pmma/plexiglas\\_v052.html](http://www.activas.com.br/ficahs/pmma/plexiglas_v052.html), acessado em -1/06/2005.
- 173 - SERPE, G.; JARRIN, J.; DAWANS, F. - Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends, Polym. Eng. Sci., 30:553 (1990).
- 174 – BARNES, A. H.; HUTTON, E. J.; WALTERS, F. R. S. K. - An Introduction to Rheology. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- 175 - MALKIN, Ya A. - Rheology Fundamentals, Ontario, ChemTec. Publishing, 1994.
- 176 – ZELEZNIK, J. F. - Quasi-Newton methods for nonlinear equations, J. Assoc. Comput. Machin., USA, v. 15, p. 265-271, 1968.
- 177 - BRANDRUP.; IMMERGUT - Polymer Handbook., Wiley, New York, 3<sup>rd</sup> ed., 1989.
- 178 – PAUL. D. R.; BARLOW, J. W.; KESKKULA, H. – Polymer blends, in: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley, 399-461 (1988).
- 179 – BARNES, A. H. A Handbook of Elementary Rheology. Aberystwyth: Cambrian Printers, 2000.
- 180 – YANG, H-H.; HAN, C.D.; KIM, J. K. - Rheology of miscible blends of poly(methyl methacrylate) with poly(styrene-co-acrylonitrile) and with poly(vinylidene fluoride), Polymer, 35, 1503-1511 (1994).
- 181 – PÉREZ, R.; ROJO, E.; FERNÁNDEZ, M.; LEAL, V.; LAFUENTE, P. SANTAMARÍA, A. Basic and applied rheology of m-LLDPE/LDPE blends: Miscibility and processing features, Polymer 46, 8045–8053 (2005).
- 182 – CARINI G. TRIPODO G., BARTOLOTTA A., DI MARCO G., LANZA M., PRIVALKO V. P., GORODILOV B. Y, REKHTETA N. A., PRIVALKO E. G.. Locally heterogeneous dynamics in miscible blends of poly(methyl methacrylate) and poly(vinylidene fluoride). J Chem Phys; 116: 7316-7322 (2002).
- 183 – ZHENG, L.; WANG, Y-Z.; YANG, K-K.; WANG, X-L.; CHEN, S-C., Li, J. – Effect of PEG on the crystallization of PPDO/PEG blends, Eur. Polym. J., 41, 1243-1250 (2005).
- 184 – JOUANNET, D.; PHAM, T.; PIMBERT, S.; LEVESQUE, G. – Calorimetric study of fluorinated methacrylic and vinyl polymer blends: 1. Binary systems: determination of miscibility domains and correlation of glass transition temperatures with blends

composition – application to plastic optical fibre cladding, Polymer, 38, 5137-5147 (1997).

185 – MARTÍNEZ-SALAZAR, J.; CANALDA, J. C.; VALLEJO, B. – Phase separation studies on poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl methacrylate) quenched blends, Macromol. Symp., 78, 95-104 (1994).

186 – PARK, M. S.; KIM, J. K. – Phase behavior and crystallization of a poly(ethylene oxide)/cellulose acetate butyrate blend, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 40, 1673-1681 (2002).

187 – ICHIHARA, S. – Glass transition temperature of homogeneous blends and copolymers, Polym. J., 32, 823-827 (2000).

188 – SCHNEIDER, H. A. – Considerations concerning the glass temperature of blends of miscible polymers, Polym. Bull., 40 321-328 (1998).

189 – KIM, K. J.; REYNOLDS, N. M.; HSU, S. L. – Spectroscopic analysis of the crystalline and amorphous phases in a vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymer, Macromolecules, 22 (12) 4395-4401 (1989).

190 – CANALDA, J. C.; HOFFMANN, T.; MARTINEZ-SALAZAR, J. – On the melting behaviour of polymer single crystals in a mixture with a compatible polymer:1: Poly(vinylidene fluoride)/poly(methylmethacrylate) blends, Polymer, 36, 981-985 (1995).

191 – CHIU, H. – Spherulitic morphology and crystallization kinetics of poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl acetate) blends, J. Polym. Res., 9 169-174 (2002).

192 – LI, Y.; KAITO, A. – Crystallization and orientation behaviors of poly(vinylidene fluoride) in the oriented blend with nylon 11, Polymer, 44, 8167-8176 (2003).

193 – SALIMI, A.; YOUSEFI, A. A. – FTIR studies of  $\beta$ -phase crystal formation in stretched PVDF films, Polym. Test., 22 699-704 (2003).

194 – SAJKIEWCZ, P.; WASIAK, A.; GOCLOWSKI, Z. – Phase transitions during stretching of poly(vinylidene fluoride), Eur. Polym. J., 35, 423-429 (1999).

195 - LATOUR, M. – Infra-red analysis of poly(vinylidene fluoride) thermoelectrets, Polymer, 18, 278-280 (1977).

196 - CARVALHO, S. M. - Avaliação de propriedades e miscibilidade em misturas de poliuretanos com poli(metacrilato de metila), Tese de Mestrado, IMA/UFRJ, 1998.

197 – LÉONARD, C.; HALARY, J. L.; MONNERIE, L.; BROUSSOUX, D.; SERVET, B.; MICHERON, F. – FTIR evidence of  $\beta$  crystal phase formation in PVDF/PMMA blends, Polym. Comm., 24, 110-114 (1983).



- 198 - GREGORIO, JR.; UENO, E. M. – Effect of crystalline phase, orientation and temperature on the dielectric properties of poly(vinylidene fluoride) (PVDF), J. Mater. Sci., 34, 4489-4500 (1999).
- 199 - LÉONARD, C.; HALARY, J. L.; MONNERIE, L. – Hydrogen bonding in PMMA-fluorinated polymer blends: FTi.r. investigations using ester model molecules, Polymer, 26 1507-1513 (1985).
- 200 - OSAKI, S.; ISHIDA, Y.; Effects of annealing and isothermal crystallization upon crystalline forms of poly(vinylidene fluoride), J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 13, 1071-1083 (1975).
- 201 - BENEDETTI, E.; CATANORCHI, S.; D'ALESSIO, A.; CIARDELLI, F.; VERGAMINI, P. – FT-IR microspectroscopy study of poly(vinylidene fluoride) and poly(methyl metacrylate) blends, Polym. Int'l., 45, 373-382 (1998).
- 202 – POVOLO F., HERMIDA E. B., Phenomenological description of strain-rate and temperature-dependent yield. stress of PMMA, J. Appl. Polym. Sci., 58, 55 (1995).
- 203 – BENZ, M.; EULER, W. B. – Determination of the crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) under different preparation conditions using differential scanning calorimetry and infrared spectroscopy, J. Appl. Polym. Sci., 89, 1093 (2003).
- 204 – PANTANI R., SPERANZA V., BESANA G., TITOMANLIO G., Crystallization kinetics and PVT behavior of poly(vinylidene fluoride) in process conditions, J. Appl. Polym. Sci., 89, 3396-3403 (2003).
- 205 - STACHURSKI, Z. H. - Polymer, 43, 7409 (2002).
- 206 - ARRIGHI V., HIGGINS J. S., BURGESS A. N., HOWELLS W. S. - Rotation of methyl side-groups in polymers - a Fourier-transform approach to quasi-elastic neutron-scattering .1. homopolymers, Macromolecules, 28, 2745 (1995).
- 207 - T. M. NICHOLSON, G. R. DAVIES - Modelling of methyl group rotations in PMMA, Macromolecules, 30, 5501-5505 (1997).

## ANEXO

Este anexo mostra curvas de cristalização em diversas taxas de aquecimento do PVDF puro e da mistura PVDF/PMMA 60/40, os gráficos de Avrami e os gráficos referentes ao cálculo da energia de ativação pelo método de Friedman.

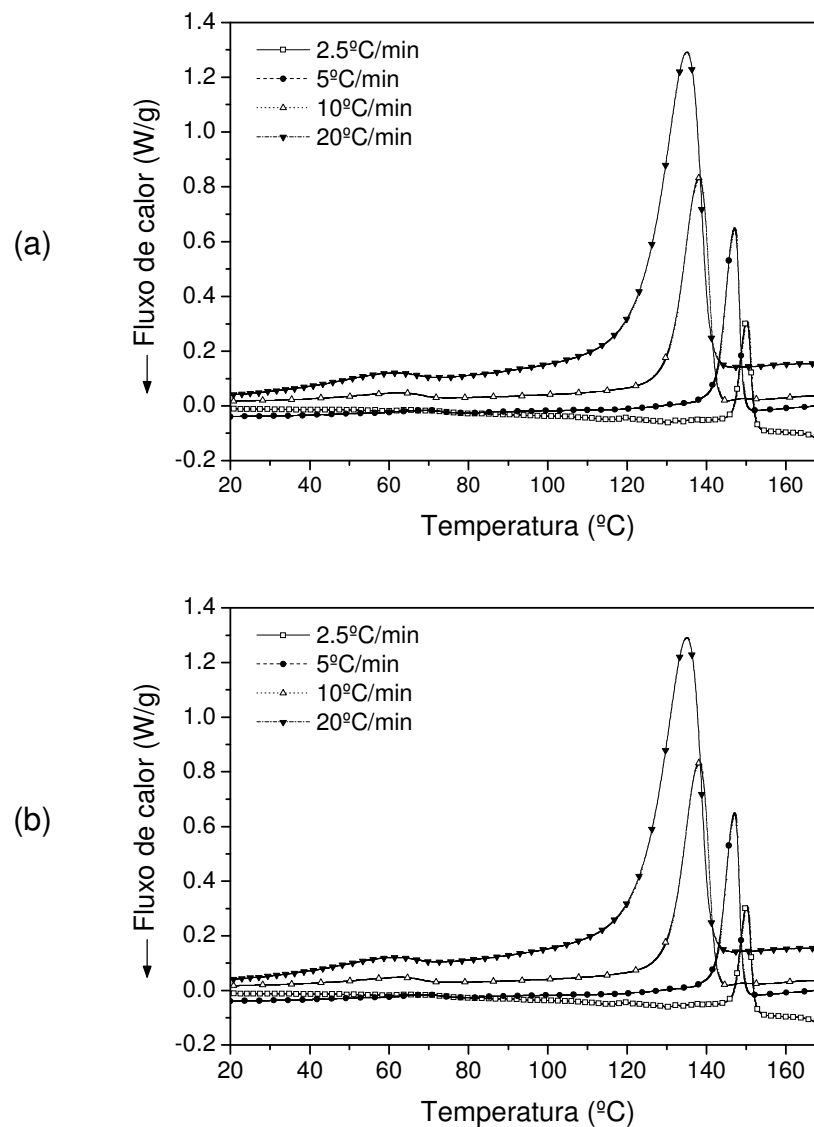


Figura A1 -Curvas de cristalização não isotérmica a várias taxas de resfriamento do PVDF puro processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

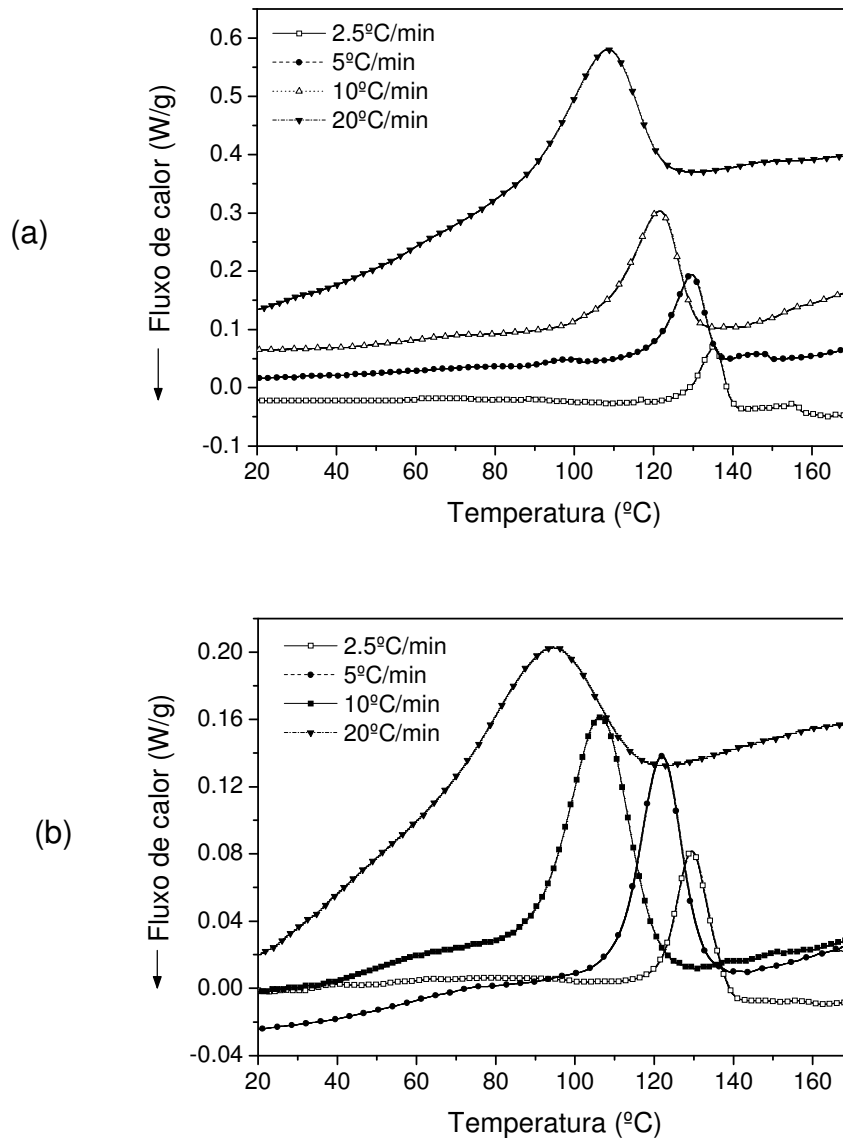


Figura A2 -Curvas de cristalização não isotérmica a várias taxas de resfriamento do PVDF puro e de misturas PVDF/PMMA 60/40 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

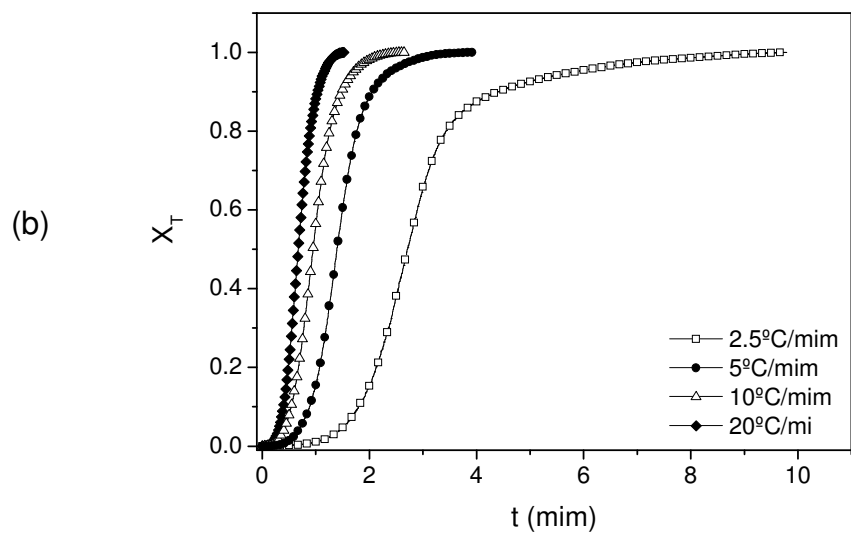
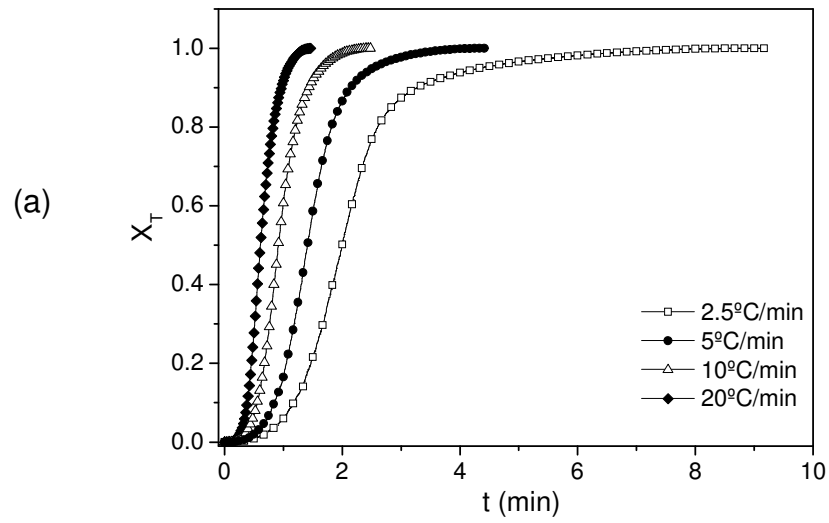


Figura A3 - Desenvolvimento da cristalinidade relativa em função do tempo de cristalização, a várias taxas de resfriamento, do PVDF puro processado no misturador (a) LSM e (b) HSM.

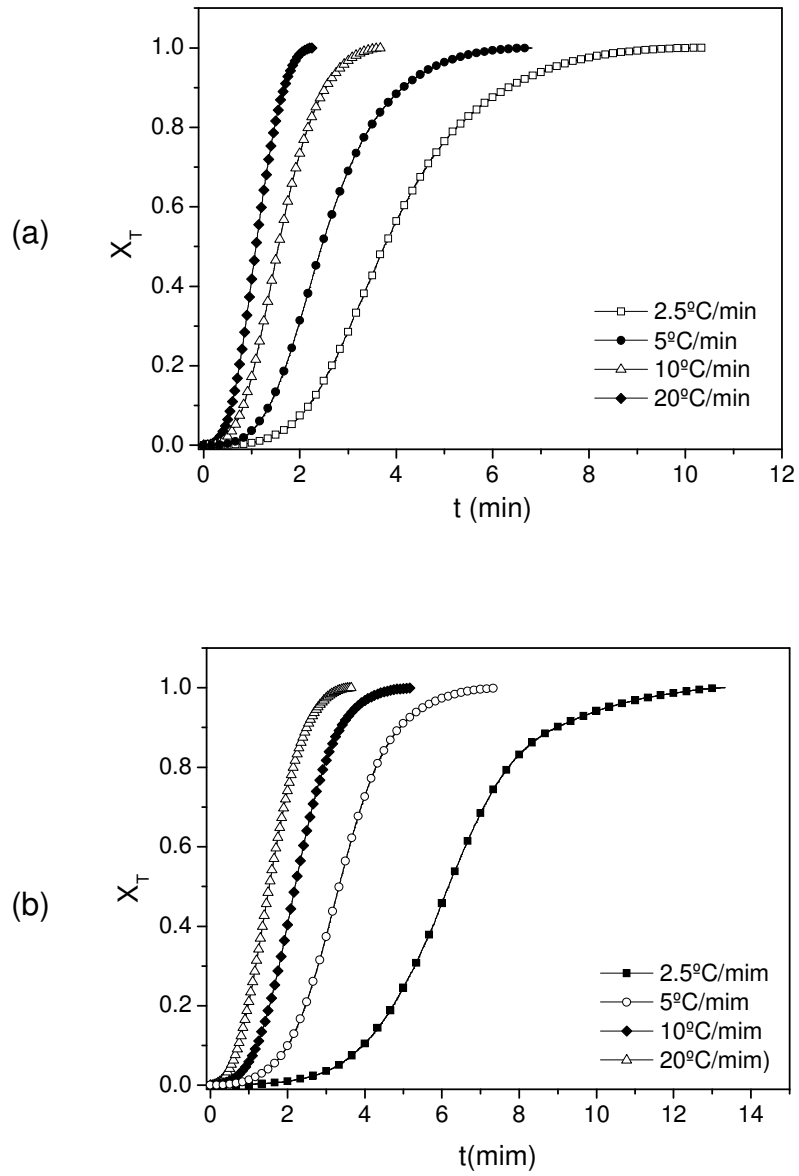


Figura A4 - Desenvolvimento da cristalinidade relativa em função do tempo de cristalização, a várias taxas de resfriamento, do PVDF em PVDF/PMMA 60/40 processadas no misturador (a) LSM e (b) HSM.

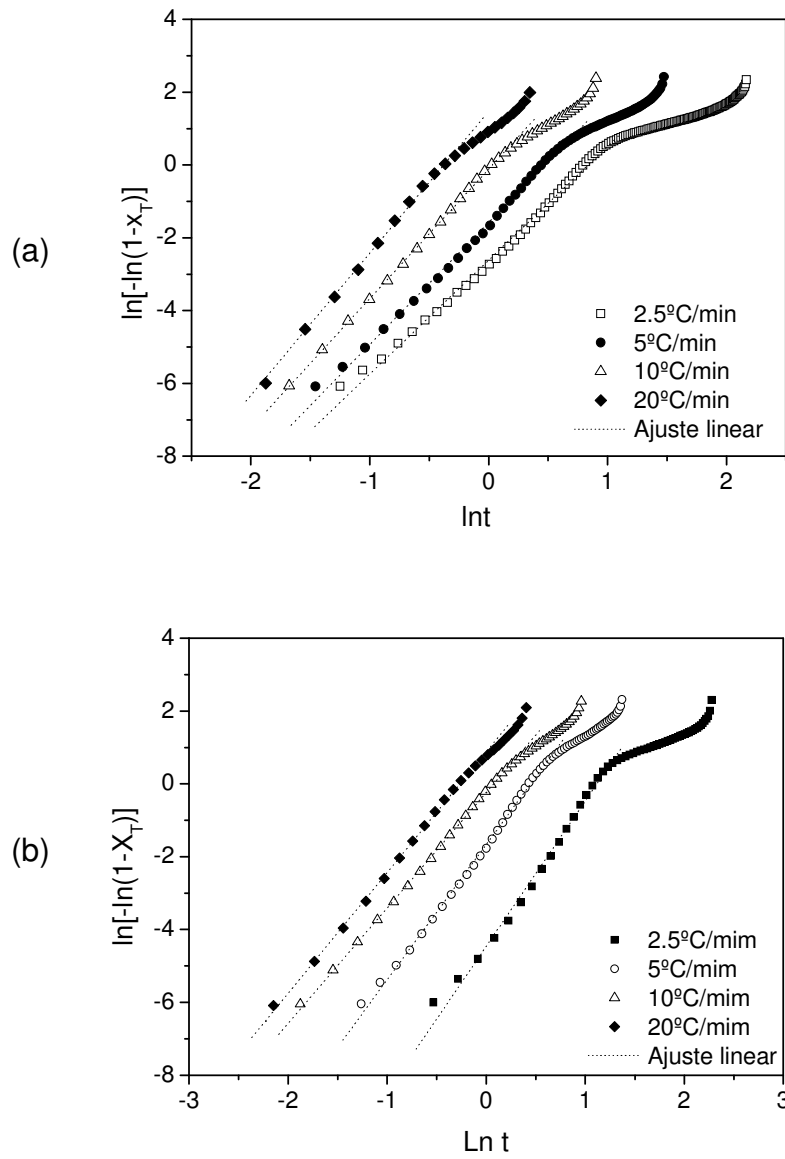


Figura A5 - Gráficos de Avrami de  $\ln[-\ln(1 - X_T)]$  versus  $\ln t$  da cristalização não-isotérmica de PVDF puro processado em misturador (a) LSM e (b) HSM.

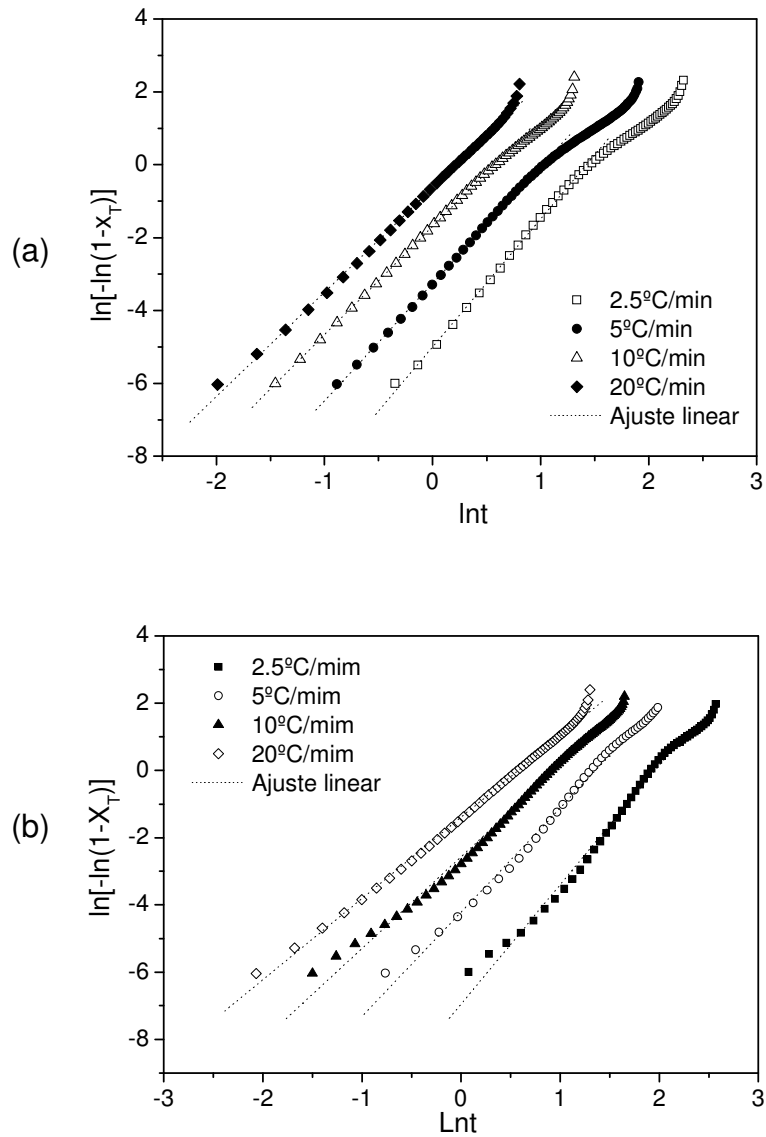


Figura A6 -Gráficos de Avrami de  $\ln[-\ln(1 - X_T)]$  versus  $\ln t$  da cristalização não-isotérmica de PVDF puro em misturas PVDF/PMMA 60/40 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

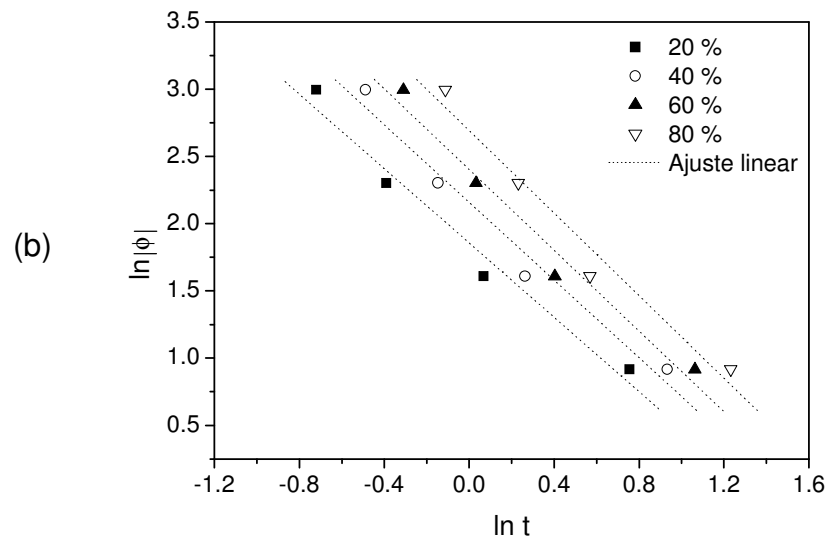
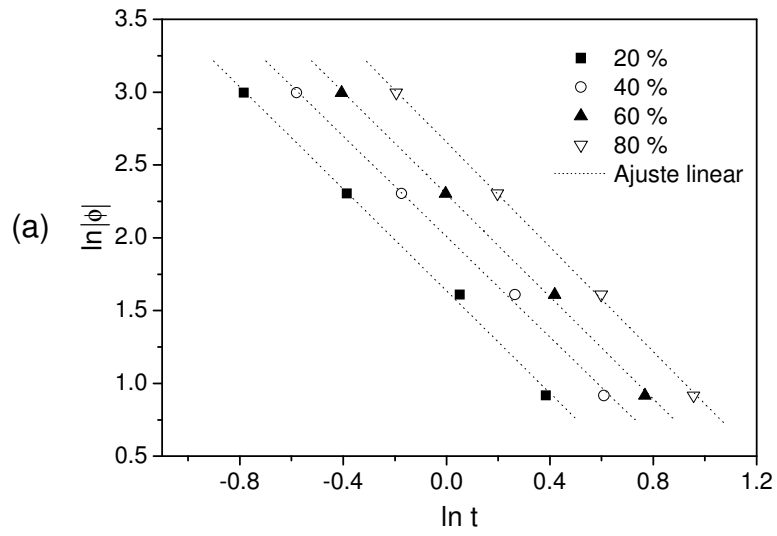


Figura A7 - Gráfico  $\ln \phi$  versus  $\ln t$  da cristalização do PVDF processado em misturador (a) LSM e (b) HSM.



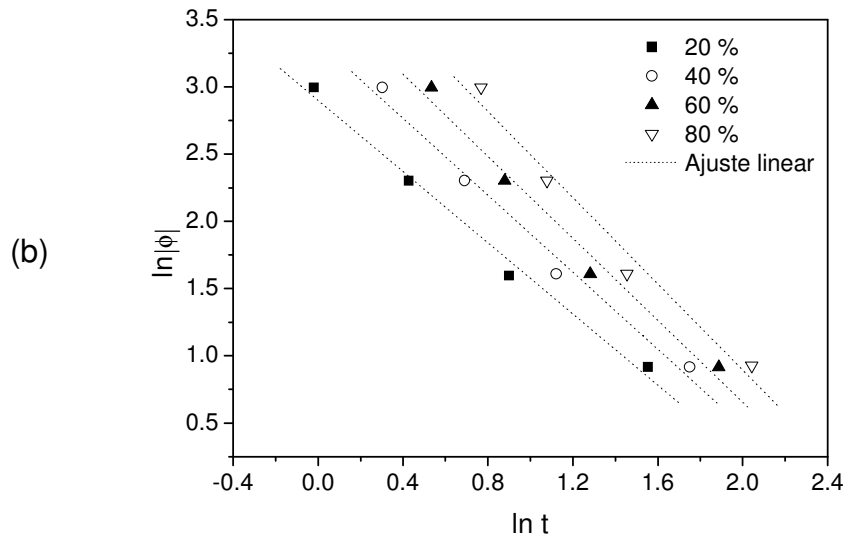
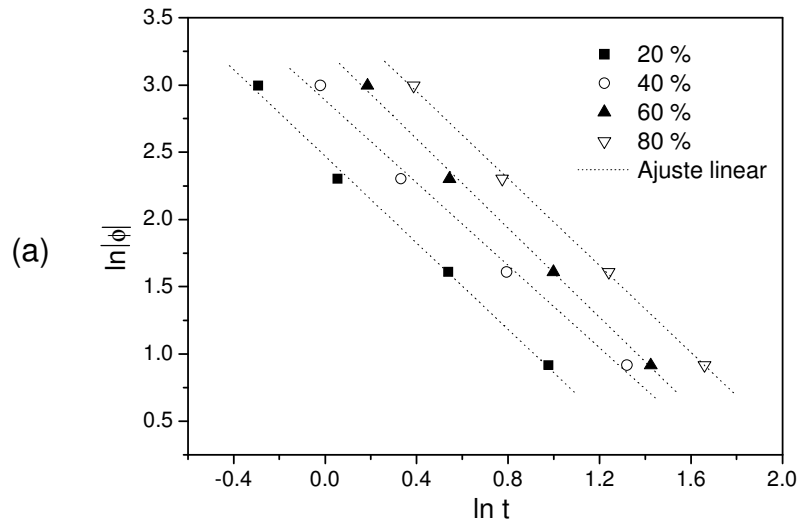


Figura A8 - Gráfico  $\ln \phi$  versus  $\ln t$  da cristalização do PVDF em mistura PVDF/PMMA 60/40, processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

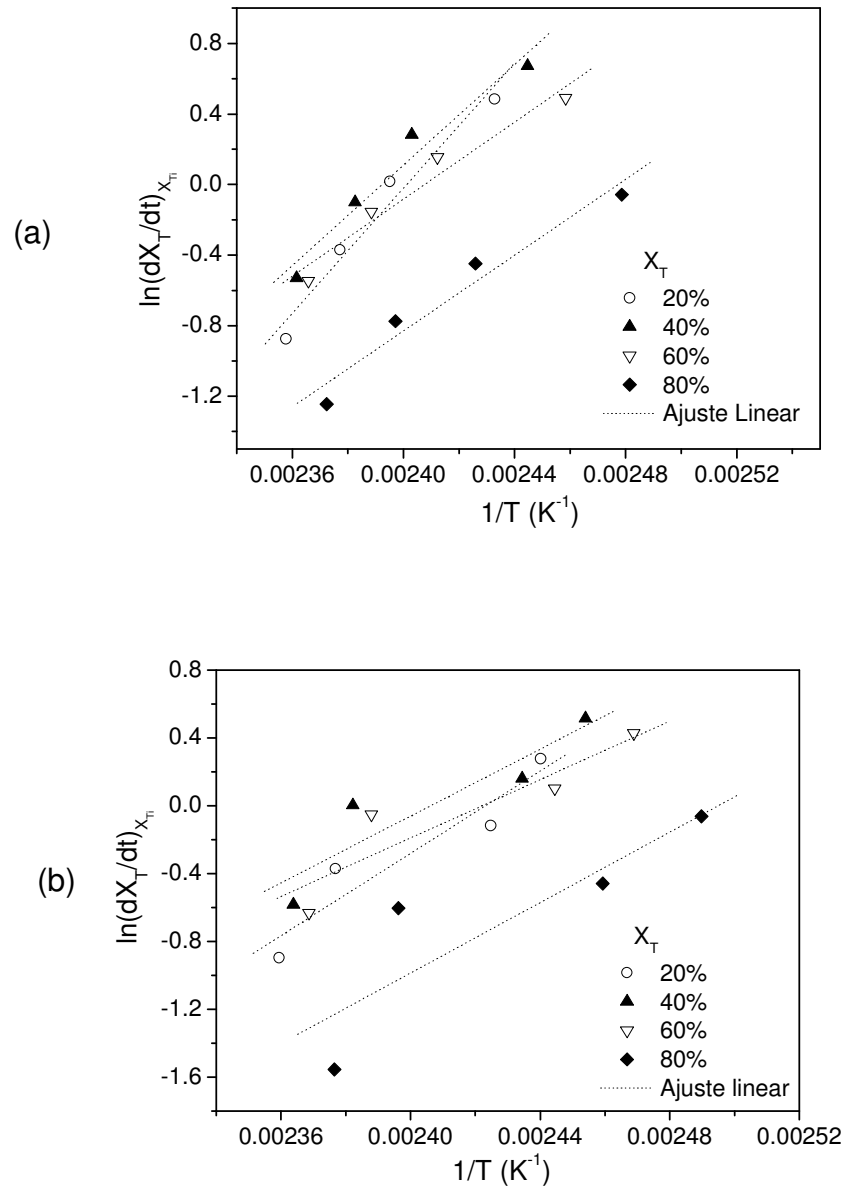


Figura A9 - Gráfico de Friedman das misturas PVFD/PMMA 100/0 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.

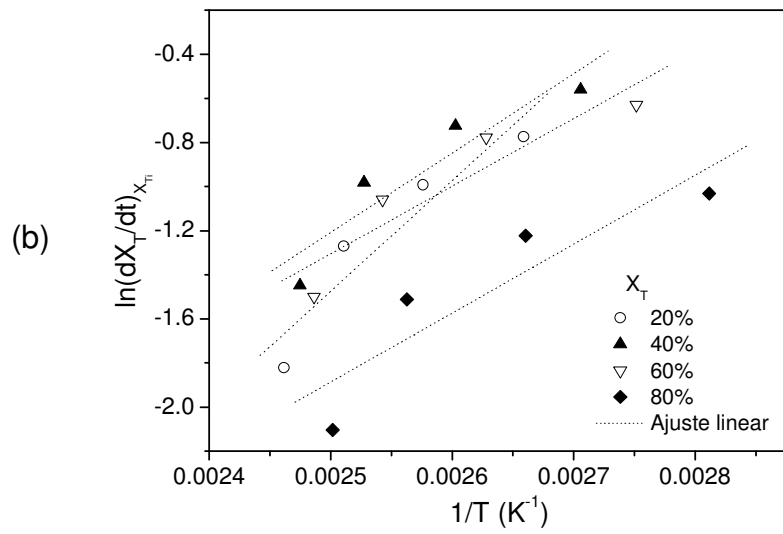
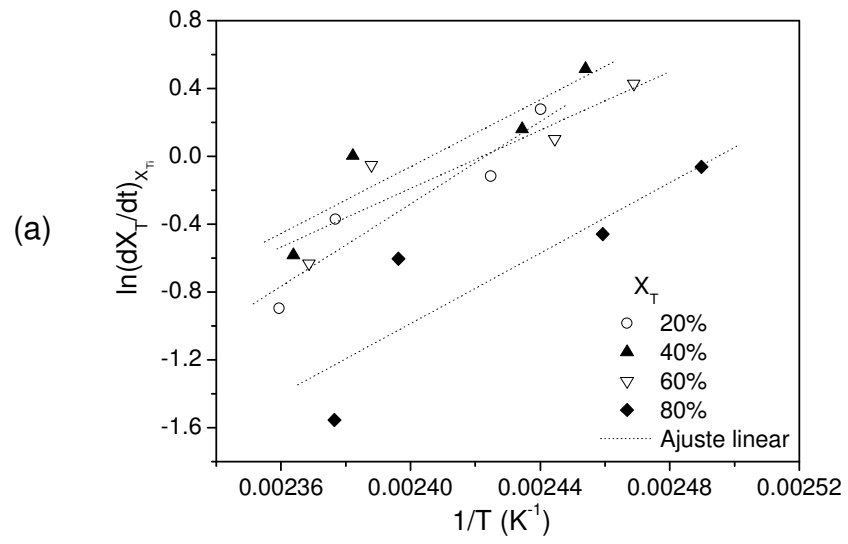


Figura A10 -Gráfico de Friedman das misturas PVFD/PMMA 60/40 processadas em misturador (a) LSM e (b) HSM.