

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA E SORÇÃO DE CO₂ EM
FILMES DE POLISULFONA: EFEITO DAS VARIÁVEIS DE
PROCESSAMENTO E DO ENVELHECIMENTO FÍSICO**

HELLEN ROSE CATÃO OURIQUES*

**Tese apresentada como
parte dos requisitos para
obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS,
área de concentração:
FÍSICO-QUÍMICA.**

Orientador: Prof. Dr. ADHEMAR C. RUVOLO FILHO

***Agências Financiadoras: CAPES e CNPq**

SÃO CARLOS – SP

2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O93tv

Ouriques, Hellen Rose Catão.

Transporte de vapor de água e sorção de CO₂ em filmes de polisulfona: efeito das variáveis de processamento e envelhecimento físico / Hellen Rose Catão Ouriques-- São Carlos : UFSCar, 2004.

110 p.

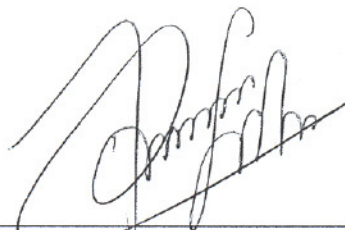
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1.Físico - química. 2. Transporte de vapor de água. 3. Sorção de CO₂ 4. Envelhecimento físico . 5. Otimização multivariada. I. Título.

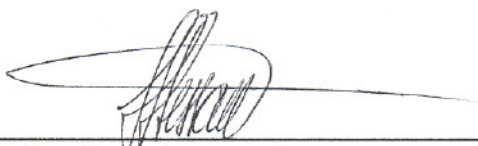
CDD: 541.3 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

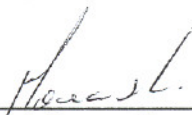
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou o exame de tese de doutorado da candidata **Hellen Rose Catão Ouriques** realizado em 31 de agosto de 2004:*



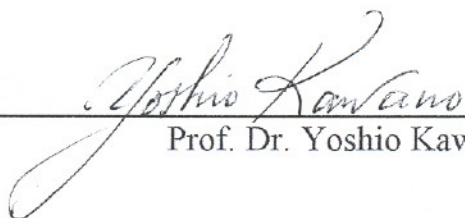
Prof. Dr. Adhemar Colla Ruvolo Filho



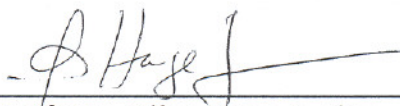
Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan



Prof. Dr. Massao Ionashiro



Prof. Dr. Yoshio Kawano



Prof. Dr. Elias Hage Junior

Quando eu era menino, falava como menino, sentia como menino, pensava como menino; quando cheguei a ser homem, desisti das coisas próprias de menino.

Porque, agora, vemos como em espelho, obscuramente; então veremos face a face. Agora, conheço em parte; então, conhecerei como também sou conhecido.

Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o amor, estes três; porém o maior destes é o amor.

Coríntios 13; 11-13.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Adhemar C. Ruvolo Filho pelos conhecimentos transmitidos durante a oportunidade concedida para desenvolver este trabalho, contribuindo para minha formação profissional.

A UFSCar e em especial aos professores e funcionários do Departamento de Química que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

A todos os amigos do Laboratório de Polímeros e Eletroquímica e a todos os colegas do doutorado e mestrado que me proporcionaram uma agradável convivência.

E a todos que, de alguma maneira, colaboraram para a conclusão deste trabalho.

Ao LACTEC pelas análises de DMA.

Ao CNPq e a CAPES pela bolsa concedida.

LISTA DE TABELAS

- TABELA 3.1 Algumas das principais propriedades da Polisulfona UDEL PSF1700 NT 11.
- TABELA 4.1 Pontos da Curva de Calibração.
- TABELA 4.2 Classificação das Técnicas Termoanalíticas [96-97].
- TABELA 5.1 Medias das massas moleculares e polidispersividade das PSF.
- TABELA 5.2 Valores do log PM para a PSF1700 e PSF3500.
- TABELA 5.3 Temperaturas de transição vítrea, T_g , de grânulos e filmes para PSF3500, obtidas das curvas DSC nas seguintes condições: Razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$; Porta amostra de alumínio selada; e gás de purga nitrogênio com fluxo de 100 mLmin^{-1} .
- TABELA 5.4 Temperatura de transição vítrea, T_g , de grânulos e filmes para PSF1700 obtida das curvas DSC nas seguintes condições: Razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$; Porta amostra de alumínio selada; e gás de purga nitrogênio com fluxo de 100 mLmin^{-1} .
- TABELA 5.5 Temperaturas e respectivas perdas de massa de grânulos para PSF3500 obtidas a partir das curvas TG nas seguintes condições: Razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$; Porta amostra de alumina; e gás de purga nitrogênio com fluxo de 90 mLmin^{-1} .
- TABELA 5.6 Temperaturas e respectivas perdas de massa de filmes “casting/EL” para a PSF1700 obtidas a partir das curvas TG nas seguintes condições: Razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$; Porta amostra de alumina; e gás de purga, nitrogênio com fluxo de 90 mLmin^{-1} .
- TABELA 6.1 Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água, de diferentes fases obtidas em filmes de Polisulfona PSF3500.
- TABELA 6.2 Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água, de diferentes fases obtidas em filmes de Polisulfona PSF1700.
- TABELA 6.3 Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e área dos vazios congelados, para filmes PSF3500 e PSF1700 processados via “casting”.
- TABELA 6.4 Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e área dos vazios congelados, dos filmes PSF1700 “Termoprensados”.
- TABELA 6.5 Parâmetros de sorção de equilíbrio para o CO_2 a $35\text{ }^\circ\text{C}$, obtidos segundo o ajuste do modelo de sorção no modo duplo dos filmes de PSF1700 “casting/EL” (fase δ).

- TABELA 6.6 Coeficientes de contraste para um fatorial 2^3 . A última coluna contém os valores de C'_H obtidos nos ensaios.
- TABELA 6.7 Coeficientes de contraste para um fatorial 2^3 . A última coluna contém os valores de k_D obtidos nos ensaios.
- TABELA 6.8 Resultados dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da TABELA 6.6 para os valores C'_H .
- TABELA 6.9 Resultados dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da TABELA 6.5 para os valores k_D .
- TABELA 6.10 Parâmetros de sorção de equilíbrio para o CO_2 a $35\text{ }^\circ\text{C}$, obtidos segundo o ajuste do modelo de sorção em modo duplo dos filmes de PSF1700 “Termoprensados” - fase ζ (ver item 6.1).

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 3.1 Unidade fundamental da Polisulfona bisfenol A [34].
- FIGURA 3.2 Modelo de movimento manivela rotacional de Schatzki carbono-carbono na cadeia principal. As linhas interrompidas representam eixos axiais virtuais em torno de onde as ligações 2-6 giram [48].
- FIGURA 3.3 Diagrama esquemático do volume não relaxado, $V_g - V_0$, em um polímero vítreo, que desaparece na temperatura de transição vítrea.
- FIGURA 3.4 Isoterma de sorção de CO_2 em borracha de silicone a 35 °C. Concentrações de CO_2 medidas adiferentes pressões: (○) sorção; e (●) desorção. À linha sólida representa o ajuste pela equação de Flory-Huggins; a linha interrompida representa o comportamento que segue a lei de Henry [48].
- FIGURA 3.5 Gráfico da quantidade do penetrante que atravessa a superfície do material polimérico no tempo t [48].
- FIGURA 3.6 Isoterma de sorção de CO_2 em polímero Vítreo (Polisulfona, $T_g=186$ °C), mostrando o comportamento de sorção no modo duplo. À medida que a temperatura é diminuída de 65 °C para 20 °C, a isoterma tende à não linearidade, à medida que a contribuição de Langmuir aumenta com o aumento de $T-T_g$ [48].
- FIGURA 5.1 Curva de distribuição da massa molecular para PSF1700.
- FIGURA 5.2 Curva de distribuição da massa molecular para PSF3500.
- FIGURA 5.3 Comparação das curvas de distribuição das massas moleculares da PSF1700 e PSF3500.
- FIGURA 5.4 (a) Curva de Medição Termomecânica Dinâmica para a PSF1700 representada em função do módulo elástico, E' e módulo de perda, E'' .
- FIGURA 5.4 (b) Curva de Medição Termomecânica Dinâmica para PSF1700 representada em função da $\tan \delta$.
- FIGURA 5.4 (c) Curva de Medição Termomecânica Dinâmica para PSF1700 representada em função do módulo elástico, E' .
- FIGURA 5.4 (d) Curva de Medição Termomecânica Dinâmica para PSF1700 representada em função do módulo de perda, E'' .
- FIGURA 5.5 (a) Referência I - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF3500, 1° e 2° varredura.
- FIGURA 5.5 (b) Referência II - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF3500, 1° e 2° varredura.

- FIGURA 5.5 (c) Referência III - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF3500 após remoção de umidade, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.5 (d) Referência IV - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF3500 após remoção de umidade, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.5 (e) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF3500), em filmes “casting/EL” (10,00 μm) - após vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.5 (f) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF3500), em filmes “casting/EL” (20,00 μm) - após vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (a) Referência I - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF1700, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (b) Referência II - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF1700, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (c) Referência III - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF1700 após remoção de umidade, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (d) Referência IV - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF1700 após remoção de umidade, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (e) Referência V - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF1700 após imersão em água por doze horas, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (f) Referência VI - Curvas DSC para a Polisulfona em grânulos PSF1700 após imersão em água por doze horas, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (g) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (4,28 μm) - antes vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (h) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (4,63 μm) - após vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (i) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (4,28 μm) - antes vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (j) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (4,63 μm) - após vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (k) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (5,79 μm) - antes vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (l) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (5,97 μm) - após vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (m) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (9,82 μm) - antes vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (n) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (9,10 μm) - após vácuo, 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (o) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “Termoprensados” (94,20 μm), 1º e 2º varredura.
- FIGURA 5.6 (p) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “Termoprensados” (95,50 μm), 1º e 2º varredura.

- FIGURA 5.7 Curvas TG/DTG para a PSF3500 em grânulos e ampliações a área inicial de perda de massa para curva TG.
- FIGURA 5.8 (a) Curvas TG/DTG de filme PSF1700 “Casting/EL” (5,79 μ m) – antes vácuo.
- FIGURA 5.8 (b) Curvas TG/DTG de filme PSF1700 “Casting/EL” (5,97 μ m) – após vácuo.
- FIGURA 5.8 (c) Curvas TG de filmes PSF1700 “Casting/EL” antes vácuo (5,79 μ m) e após vácuo (5,97 μ m) com área inicial de perda de massa ampliada.
- FIGURA 5.8 (d) Curvas TG de filmes PSF1700 “Casting/EL” com diferentes espessuras na faixa de 7,98 a 9,80 μ m, antes vácuo e após vácuo.
- FIGURA 5.8 (e) Curvas TG de filmes PSF1700 “Casting/EL” com diferentes espessuras na faixa de 5,79 a 9,80 μ m, antes vácuo e após vácuo.
- FIGURA 6.1 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} (mg/cm²d)] em função do inverso da espessura [$1/L(\mu\text{m})^{-1}$] para amostras de filmes PSF3500 “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.2 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} (mg/cm²d)] em função do inverso da espessura [$1/L(\mu\text{m})^{-1}$], para amostras de filmes PSF3500 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.4 [$\Delta P_v/J_{\text{exp}} - J_v$] em função da espessura [$L(\mu\text{m})$], para amostras de filmes de PSF3500 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.5 [$\Delta P_v/J_{\text{exp}}$] em função da espessura [$L(\mu\text{m})$], para amostras de Filmes de Polissulfona “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.6. [$\Delta P_v/J_{\text{exp}}$] em função da espessura [$L(\mu\text{m})$], para amostras de filmes de PSF3500 “Casting”.
- FIGURA 6.7 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} (mg/cm²d)] em função do inverso da espessura [$1/L(\mu\text{m})^{-1}$], para amostras de filmes de PSF3500 “Casting”.
- FIGURA 6.8 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} (mg/cm²d)] em função do inverso da espessura [$1/L(\mu\text{m})^{-1}$], para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.9 [$\Delta P_v/J_{\text{exp}}$] em função da espessura [$L(\mu\text{m})$], para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.

- FIGURA 6.10 $[\Delta P_v/J_{\text{exp}}-J_v]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.11 Fluxo experimental de vapor de água $[(J_{\text{exp}} (\text{mg}/\text{cm}^2\text{d})]$ em função do inverso da espessura $[1/L(\mu\text{m})^{-1}]$, para amostras de filmes PSF1700 “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.12 $[\Delta P_v/J_{\text{exp}}]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.13 $[\Delta P_v/J_{\text{exp}}-J_v]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.
- FIGURA 6.14 Fluxo experimental de vapor de água $[(J_{\text{exp}} (\text{mg}/\text{cm}^2\text{d})]$ em função do inverso da espessura $[1/L(\mu\text{m})^{-1}]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”.
- FIGURA 6.15 $[\Delta P_v/J_{\text{exp}}]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”.
- FIGURA 6.16 $[\Delta P_v/J_{\text{exp}}-J_v]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”.
- FIGURA 6.17 Área de vazios congelados, A_{fn} , em função da permeabilidade para a Polissulfona de bisfenol A.
- FIGURA 6.18 Fluxo experimental de vapor de água $[(J_{\text{exp}} (\text{mg}/\text{cm}^2\text{d})]$ em função do inverso da espessura $[1/L(\mu\text{m})^{-1}]$ dos filmes PSF1700 “Termoprensados”.
- FIGURA 6.19 $[\Delta P_v/J_{\text{exp}}-J_v]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Termoprensados”.
- FIGURA 6.20 Isotermas de sorção de equilíbrio em CO_2 a 35 °C dos filmes PSF1700 “casting/EL”, sem tratamento térmico, ensaio experimental 0.
- FIGURA 6.21 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO_2 a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 1 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).
- FIGURA 6.22 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO_2 a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 2 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).
- FIGURA 6.23 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO_2 a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 3 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

- FIGURA 6.24 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 4 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).
- FIGURA 6.25 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 5 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).
- FIGURA 6.26 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 6 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).
- FIGURA 6.27 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 7 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).
- FIGURA 6.28 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 8 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).
- FIGURA 6.29 Interpretação geométrica dos efeitos do planejamento fatorial 2³, para o tratamento térmico dos filmes de Polissulfona PSF1700 “casting/EL”.
- FIGURA 6.30 Isotermas de sorção de equilíbrio em CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Termoprensados”, sem tratamento térmico, EE 0.
- FIGURA 6.31 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Termoprensados”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 8 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

LISTA DE QUADROS

- QUADRO 4.1 Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2^3 .
- QUADRO 4.2 (a) Planejamento Fatorial 2^3 para o tratamento térmico dos filmes de Polisulfona, PSF1700.
- QUADRO 4.2 (b) Planejamento fatorial 2^3 para o tratamento térmico dos filmes de Polisulfona PSF1700.

LISTA DE ESQUEMAS

- ESQUEMA 4.1 Variações de massa detectadas por TG.
- ESQUEMA 4.2 (a) Representação esquemática detalhada do copo de Payne, utilizado nos ensaios de transporte d'água.
- ESQUEMA 4.2 (b) Representação esquemática da câmara isopiéstica, utilizada nos ensaios de transporte d'água.
- ESQUEMA 4.3 Equipamento para medidas de sorção de equilíbrio de gás a várias pressões de equilíbrio [99].

RESUMO

Propriedades de transporte de vapor de água e sorção de CO₂ foram estudadas em filmes de Polisulfona bisfenol A, PSF, obtidos com diferentes espessuras via “casting” e via “termoprensagem”.

A partir das medidas de transporte de vapor de água foi possível identificar em função da variação da espessura e da velocidade de evaporação do solvente, no caso dos filmes “casting”, que os filmes de Polisulfona podem estar constituídos por diferentes fases que apresentam valores diferentes de permeabilidade. Este mesmo modelo também permitiu a caracterização da existência e da quantificação da área de vazios congelados e da sua correlação com o coeficiente de permeabilidade, foi possível propor uma representação gráfica onde fica claro a existência de uma área limite de vazios da ordem de 0,042 cm². Esta área foi interpretada como sendo o valor limite abaixo do qual é possível obter-se independentemente do tipo de processamento, filmes de Polisulfona com permeabilidade da ordem de $(1,56 \pm 0,30) \times 10^{-13}$ g/mmHg.cm.s, cujo mecanismo de transporte preponderantemente segue a Lei de Henry. Por outro lado, acima do valor limite de vazios os filmes de Polisulfona apresentam características seletivas.

Os resultados de sorção de CO₂ foram analisados com base em uma proposta de planejamento fatorial 2³, onde se inserem dois níveis em três fatores do tratamento térmico utilizado para realizar o aceleração do envelhecimento físico dos filmes de Polisulfona. A interpretação destes resultados, feita através de uma representação geométrica cúbica dos efeitos, corroborou com os resultados do transporte de água sugerindo que no caso da Polisulfona, independentemente da natureza química do penetrante utilizado há o efeito da facilidade de condensação do CO₂ ou no caso da água a sua capacidade de formação de agregados através de pontes de hidrogênio. Este fenômeno pode ser observado em ambos os casos desde que não haja nenhuma alteração morfológica dos filmes originais obtidos através dos diferentes processamentos.

A análise global dos resultados obtidos para os dois penetrantes leva as mesmas conclusões. Entretanto, considerando a rigidez das cadeias da Polisulfona e sua elevada temperatura de transição vítrea, a permeabilidade do vapor de água e a sorção do CO₂ do estado amorfo vítreo, tem uma forte dependência com a área dos vazios congelados.

ABSTRACT

Water vapor transport properties and CO₂ sorption were studied for bisphenol A Polysulfone films, PSF, prepared with different thickness via solvent casting and a compression molding.

From the measurements of water vapor transport for Polysulfone films with different thickness and methodologies of processing; solvent casting controlling the cooling and the evaporation rates and compression molding, it was possible to identify the Polysulfone films may be constituted of different phases and shows distinct permeability values. In addition, this model made possible the characterization and quantification of the existence of an area corresponding to the fraction of frozen holes, and from the correlation of this area with permeability, was possible to propose a graphical representation that shows the existence of a limit area of frozen holes corresponding to 0,042 cm². This area was interpreted as the limiting value; below it is possible obtain Polysulfone film with permeability magnitudes values of $(1,56 \pm 0,30) \times 10^{-13}$ g.mmHg⁻¹.cm⁻¹.s⁻¹, independently of the type of processing used, and the correspondent transport mechanism predominantly followed Henry's Law. Otherwise, above the limit area value of frozen holes the Polysulfone films showed selective characteristics.

The CO₂ sorption results were analyzed based on the interpretation of the observations produced by a two level factorial design, 2³, performed to evaluate in two levels three factors of thermal treatment used to accelerated physical ageing of Polysulfone films. The interpretation of these results were done by a cubic geometric representation of the factors, and corroborated with the results obtained for the water transport indicating that Polysulfone films, independently of the chemical nature of the penetrant used, there was a tendency of CO₂ condensation or water clustering formation, by hydrogen bonding. This phenomena was observed in both cases since without changing the original polymer film's morphology obtained by different processes.

The global analysis of the obtained results for both penetrants leads to the same conclusions. However, considering the chains rigidity and the high glass transition temperature of the Polysulfone, the water vapor permeability and sorption of CO₂ on the amorphous glassy state have strong dependence with the area of frozen holes.

SUMÁRIO

	página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO 01
 CAPÍTULO II	
OBJETIVO 06
 CAPÍTULO III	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 07
3.1 POLISULFONA BISFENOL A (PSF) 07
<i>Usos das Polisulfonas</i> 8
<i>Barreiras e Membranas de Separação de Gases de Polisulfonas</i> 9
3.2 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA OU T_g 11
3.3 OUTRAS TRANSIÇÕES E RELAXAÇÕES 12
3.4 VOLUME LIVRE 13
3.5 ENVELHECIMENTO FÍSICO EM POLÍMEROS 15
3.6 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM POLÍMEROS 17
3.7 DIFUSÃO MOLECULAR 18
3.8 SORÇÃO NO EQUILÍBRIO 22
3.9 DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA 23
3.10 MODELO DE SORÇÃO NO MODO DUPLO 24
3.11 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE EXPERIMENTOS 25
 CAPÍTULO IV	
MÉTODOS EXPERIMENTAIS 27

	página
4.1 MATERIAIS 27
<i>Polímero</i> 27
<i>Solvente</i> 27
4.2 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL, GPC 27
<i>Detector</i> 27
<i>Condições de Operação</i> 28
4.3 ANÁLISE TÉRMICA 28
<i>Definição</i> 28
<i>Nomenclatura</i> 29
<i>Medição Termomecânica Dinâmica</i> 29
<i>Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC</i> 30
<i>Termogravimetria, TG</i> 31
<i>Termogravimetria Derivada, DTG</i> 31
4.4 PROCESSAMENTO DOS FILMES 32
<i>Remoção de Umidade</i> 32
<i>“Casting” ou Moldagem por Solvente</i> 32
<i>“Termoprensagem” ou “Termoformagem” ou “Compressing Molding”</i> 33
4.5 MEDIDAS DAS ESPESURAS 34
4.6 TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA 34
4.7 SORÇÃO DE CO ₂ 34
4.8 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO ENVELHECIMENTO FÍSICO DOS FILMES DA PSF1700 36
4.9 ENVELHECIMENTO FÍSICO DOS FILMES DA PSF1700 38
CAPÍTULO V	
CARACTERIZAÇÃO DA POLISULFONA BISFENOL A 40

	página
5.1 DISTRIBUIÇÕES DAS MASSAS MOLECULARES DA PSF3500 E DA PSF1700 40
5.2 MEDIÇÃO TERMOMECAÂNICA DINÂMICA DA PSF1700 43
5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL, DSC, DA PSF3500 E DA PSF1700 47
5.4 TERMOGRAVIMETRIA, TG, DA PSF3500 E DA PSF1700 62
CAPÍTULO VI	
RESULTADOS E DISCUSSÃO 68
6.1 TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA DA PSF3500 E DA PSF1700 68
<i>PSF3500 – “Casting”</i> 68
<i>PSF1700 – “Casting”</i> 73
<i>PSF1700 – “Termoprensada”</i> 81
6.2 SORÇÃO DE CO ₂ 83
<i>Polisulfona PSF1700 – “Casting/EL” – Fase δ</i> 83
<i>Polisulfona PSF1700 – “Termoprensada – Fase ζ</i> 95
CAPÍTULO VII	
CONCLUSÃO 97
7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 97
CAPÍTULO VIII	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 99

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Polímeros amorfos no estado vítreo, como por exemplo as Polisulfonas, são amplamente usados como materiais de barreira e membranas de separação de gases. Uma melhor compreensão dos aspectos fundamentais que afetam a difusão de pequenas moléculas através destes sistemas é essencial para o contínuo desenvolvimento da relação estrutura-propriedade, necessária para uma melhor adaptação destes materiais nas aplicações que envolvem processos de permeação.

A organização estrutural e a morfologia afetam acentuadamente as propriedades de polímeros semicristalinos; e no caso particular de polímeros amorfos no estado vítreo, as condições de processamento tem uma forte influência na determinação das propriedades físicas destes materiais. Quando um polímero amorfo é colocado em um estado acima de sua temperatura de transição vítrea, T_g , através de aquecimento ou dissolução em um meio solvente na ausência de aquecimento, sendo posteriormente reconduzido com alta taxa de velocidade de resfriamento a uma temperatura abaixo de sua T_g , a redução drástica da mobilidade na região de T_g implicará no congelamento no estado vítreo de um excesso de volume livre (ou de entropia). A matriz polimérica vítrea e amorfa nesta condição tem uma natureza termodinâmica de não equilíbrio, e portanto, dependendo da composição química, da rigidez macromolecular ou da temperatura de acondicionamento, o material polimérico sofrerá um processo natural e espontâneo de envelhecimento físico, cuja dependência com o tempo está diretamente relacionada com os fatores anteriormente citados.

É notório que, sistemas amorfos polímero-penetrante exibem comportamentos volumétrico e de sorção bastante diferentes acima e abaixo da sua temperatura de transição vítrea. O transporte de gases em polímeros é um processo complexo o qual é controlado pela distribuição e dinâmica do volume livre total e pela solubilidade das moléculas do gás no polímero. As moléculas do gás são transportadas no polímero no estado vítreo de uma cavidade para outra com a ajuda de movimentos segmentais menores. Os processos de permeação e difusão de gases são independentes da concentração das cavidades que recebem as moléculas do gás. Assim, o transporte de gases é determinado pela distribuição do volume livre no sistema.

Abaixo da temperatura de transição vítrea (estado vítreo), a difusão nos materiais poliméricos é um tema complicado pela natureza termodinâmica

de não equilíbrio do estado vítreo. A primeira tentativa feita para relacionar o processo de difusão de moléculas pequenas com o volume livre presente nos polímeros vítreos, foi proposta por BARRER [1] em 1951. Esta teoria é uma extensão da teoria dos defeitos ou vacâncias da rede em cristais rígidos, e emprega o modelo conceitual de cavidades discretas que podem ser móveis ou fixas na matriz polimérica. A molécula do penetrante pode mover-se apenas quando existe espaço disponível para recebê-la. Estas cavidades são criadas pelos movimentos Brownianos dos segmentos moleculares das cadeias poliméricas.

O conceito de que um segundo mecanismo de sorção poderia estar implicado nos processos de solução e difusão de moléculas pequenas em polímeros amorfos, no estado vítreo foi estabelecido por MEARES [2] em 1954. Suas investigações indicaram que à medida que o polímero é resfriado através da sua temperatura de transição vítrea, sua estrutura adquire uma distribuição de microvazios congelados. Livre rotação segmental das cadeias poliméricas é restrita no estado vítreo, resultando em microvazios fixos no polímero. Estes microvazios no polímero vítreo atuam imobilizando a porção das moléculas penetrantes por aprisionamento ou por ligação de alta energia aos sítios.

Baseando-se nos conceitos de MEARES [2] dos microvazios no estado vítreo e na observação das isotermas de sorção de vapores orgânicos em etil celulose mostrando curvaturas características côncavas em relação ao eixo da pressão, BARRER, BARRIE e SLATER [3] sugeriram em 1958 o modelo de sorção em modo duplo que postula dois mecanismos concorrentes de sorção: dissolução ordinária (descrita pela lei de Henry) e preenchimento dos microvazios (descrita pela isoterma de Langmuir). Na seqüência, os conceitos do modelo de sorção em modo duplo foram desenvolvidos nos trabalhos de MICHAELS, VIETH e BARRIE [4], VIETH, ALCALY e FRABETTI [5] e validados nos trabalhos de SIMHA e BOYER [6] e ASSINK [7].

A possibilidade de que as moléculas do gás sorvido no modo de Langmuir podem não estar completamente imobilizada foi observada por PETROPOULOS [8] em 1970. PETROPOULOS eliminou a suposição de imobilização completa e sugeriu um processo de transporte geral adquirido pela separação dos efeitos para cada um dos dois modos de sorção.

PAUL e KOROS [9] em 1976, estenderam as análises propostas por PETROPOULOS [8] usando a concentração como força motriz para difusão. O modelo resultante é conhecido como o modelo de mobilidade dupla ou imobilização parcial. Neste trabalho é sugerido que a população de Langmuir não se encontra totalmente imobilizada, mas apresenta uma mobilização parcial.

Subseqüentes trabalhos de relevante importância, referentes à difusão de moléculas gasosas em polímeros vítreos que utilizam os conceitos da

teoria do volume livre e seguem as concepções de sorção segundo o modelo de sorção no modo duplo [3] foram propostos por VENTRAS e DUDA [10], PACE e DATYNER [11], VENTRAS e VENTRAS [12], JORDAN e KOROS [13] e BARBARI [14] para entender a validade de aplicação dos modelos de volume livre para difusão em materiais poliméricos no estado elastomérico e sua extensão quando aplicados ao estado vítreo. Entre este conjunto de pesquisadores o clássico modelo de sorção em modo duplo proposto por BARRER, BARRIE e SLATER [3], particularmente foi modificado através de duas proposições distintas nos trabalhos de JORDAN e KOROS [13] e no de BARBARI [14]. No primeiro, JORDAN e KOROS [13] utilizaram na interpretação dos seus resultados o conceito de distribuição de sítios de sorção no estado vítreo, que é obtido através de uma função de distribuição com o auxílio da técnica de Espectroscopia do Tempo de Vida Aniquilação de Positrons, “Positrons Annihilation Lifetime Spectroscopy”. Já no trabalho de BARBARI [14] a diferença básica em relação ao trabalho de JORDAN e KOROS [13], com relação às hipóteses e conceitos utilizados para a interpretação dos resultados de sorção, reside no fato de que Barbari usa a condição de estado de volume livre constante e afirma que esta condição pode ser atingida, no estado vítreo, se somente uma fração do volume livre total de sítios de sorção for considerada variável. Conceitualmente, esta hipótese é idêntica aquela do modelo de sorção em modo duplo [3], que se refere à imobilização parcial de uma fração de moléculas de gás adsorvido. Entretanto, a diferença fundamental entre ambas esta no fato de que BARBARI interpretou os resultados a partir da mobilidade da matriz polimérica enquanto que no modelo de sorção em modo duplo os resultados são interpretados a partir da fração de gás adsorvido. Estes modelos requerem a utilização de vários parâmetros os quais muitas vezes não são disponíveis, especialmente para novos materiais poliméricos.

Um outro modelo que utiliza os conceitos da teoria do volume livre para tentar explicar a sorção de penetrantes nos polímeros vítreos é o modelo matriz [15-16]. Neste modelo, considera-se que existe apenas uma população de moléculas de gás sorvido no polímero e que a estrutura e as propriedades da matriz polimérica são perturbadas pela presença do penetrante sorvido devido às interações polímero-penetrante. O modelo matriz não é uma teoria prognóstica, visto que, os parâmetros da expressão para isoterma de sorção não podem ser determinados separadamente. Esta teoria tem dois parâmetros na equação da isoterma de sorção que podem ser determinados apenas pelo uso dos dados de sorção.

Alem da consideração de apenas um modo de sorção, outra diferença entre os modelos de sorção no modo duplo [3] e o modelo matriz [15-

16] reside no fato da introdução do penetrante induz ou não modificações na matriz polimérica. As considerações feitas no modelo de sorção no modo duplo [3], que estabelecem que a estrutura do polímero essencialmente não sofre modificações à medida que o penetrante é adicionado é válida para uma certa faixa de pressão e concentração.

Tentativas foram feitas no sentido de correlacionar a permeabilidade dos gases em polímeros com varias medidas do volume livre. McHattie, KOROS e PAUL [17], calcularam o volume livre de alguns Policarbonatos com base na massa e volume através do uso do método da contribuição dos grupos [18] e do método de SUDGEN [19]. McHATTIE, KOROS e PAUL [20-22], também estudaram o transporte de gases em séries de Polisulfonas com substituição tetrametila e relacionaram estes resultados com valores calculados para o volume livre. Em ambos os casos [17,22], estes pesquisadores encontraram boa concordância entre os valores de permeabilidade aos gases e os valores da fração de volume livre.

Correlações empíricas simples foram utilizadas com sucesso para interpretação dos resultados de sorção. LEE [23] correlacionou a permeabilidade de oxigênio e dióxido de carbono com o volume livre de vários polímeros. Desde que os coeficientes de permeação e difusão são diretamente proporcionais, LEE assumiu que o coeficiente de permeabilidade segue a mesma lei com o volume livre que aquela deste com o coeficiente de difusão. Isto induz a hipótese de que a solubilidade é relativamente invariante ou também estaria diretamente correlacionada com a fração de volume livre da matriz polimérica. A maior importância dessas correlações reside no fato de que os valores da fração de volume livre não são distorcidos pelas massas molares dos polímeros constituintes dos grupos substituintes [24-28] por esta razão, uma análise ampla dentro de uma família ou entre famílias de polímeros com diferentes estruturas, pode ser considerada.

Retornando ao fato de não equilíbrio termodinâmico do estado vítreo dos polímeros, a principal consequência é a forte dependência do material com a história de processamento e a implicação desta dependência no tipo de morfologia e nas propriedades térmicas, mecânicas, de transporte e sorção. Neste sentido o estudo do efeito de envelhecimento físico é um tema atual e importante, principalmente para a avaliação da variação temporal das propriedades de plásticos de engenharia (amorfo no estado vítreo) [29-31].

PFROMM e KOROS [32], estudaram a relação entre a espessura e o envelhecimento físico de polímeros vítreos através de medidas de transporte de gases. Os resultados mostraram que polímeros vítreos finos (0,5 μm) mostram evidências significativas de envelhecimento físico profundamente acelerado no estado vítreo. Por outro lado, filmes espessos (25,4 μm) e de

espessura intermediária (2,5 μm) do mesmo material e com histórias idênticas não mostraram o mesmo efeito ao longo dos tempos observados.

PEKARSKI, HAMPE, BÖHM, BRION e KIRCHHEIM [33], examinaram o efeito do envelhecimento e condicionamento em CO_2 na sorção e difusão em Policarbonatos-BPA. É interessante que eles observaram que a energia de ativação para a difusão do gás na matriz polimérica condicionada “aberta” foi maior que nas amostras envelhecidas. Estes resultados contradizem as previsões da teoria do volume livre, que estabelece que a difusão deve ser mais rápida em materiais com maior volume livre. Os autores explicaram estes resultados em termos dos efeitos da energia elástica induzida pela ocupação dos sítios de sorção pelas moléculas gasosas. Tais expansões podem abaixar a entropia conformacional, diminuindo a amplitude e o número de movimentos locais permitidos e conseqüentemente, diminuindo o coeficiente de difusão. Simultaneamente, o condicionamento em CO_2 aumenta a capacidade de sorção da matriz polimérica, como seria de se esperar se o volume livre aumenta-se.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Segundo a literatura apresentada na introdução, as questões relativas às pesquisas envolvendo tentativas de interpretações modelísticas, para a compreensão do estado de não equilíbrio termodinâmico dos sistemas poliméricos amorfos vítreos, são feitas basicamente através do estudo das propriedades de transporte de gases no material polimérico de interesse. Usualmente, os aspectos termodinâmicos do processo de transporte dos gases em membranas poliméricas são realizados através de medidas de sorção no equilíbrio, ao passo que, as propriedades cinéticas de difusão e permeabilidade são investigadas separadamente através de medidas de permeação.

No presente trabalho, filmes de Polissulfona de Bisfenol A, PSF, foram estudados através do uso das propriedades de transporte de vapor de água e sorção de CO₂ tendo como objetivos:

i) Estudar a influencia do tipo de processamento via solvente (filmes “casting”) ou via temperatura (filmes “termoprensados”), na fração de volume livre em função da velocidade de evaporação do solvente no caso dos filmes “casting” e da temperatura e do tipo de resfriamento do material polimérico em questão a partir do estado fundido para o caso dos filmes “termoprensados”.

ii) Avaliar a dependência da morfologia com a espessura tendo em vista os diferentes tipos de processamento.

iii) Avaliar as diferentes informações morfológicas que podem ser obtidas a partir de uma análise comparativa das propriedades de transporte de vapor de água e sorção de CO₂.

iv) Aplicar métodos de otimização multivariado – Planejamento Fatorial 2³, para estudar o fenômeno de envelhecimento físico, realizado através de tratamento térmico nos filmes de Polissulfona de Bisfenol A, PSF, processados via solvente (filmes “casting”) ou via temperatura (filmes “termoprensados”).

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLISULFONA BISFENOL A, PSF

A Polisulfona Bisfenol A (Polisulfona UDEL), é um produto fabricado pela AMOCO. Este polímero amorfo é um termoplástico de engenharia, com unidade fundamental representada na FIGURA 3.1 [34].

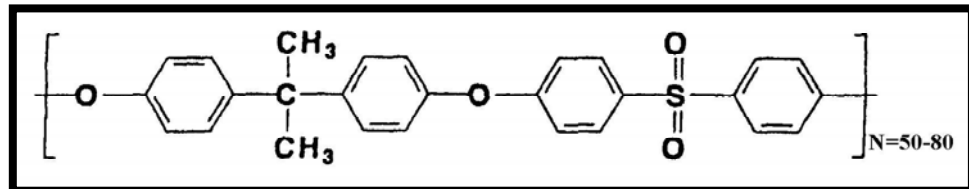


FIGURA 3.1 Unidade fundamental da Polisulfona Bisfenol A [34].

Esta unidade estrutural da Polisulfona Bisfenol A é composta de unidades de fenileno ligadas por três grupos químicos diferentes; iso-propilideno, éter e sulfona – cada um contribuindo com propriedades específicas para o polímero.

A influência do grupo di-fenileno sulfona nas propriedades da resina da Polisulfona Bisfenol A, tem sido tema de intensivas pesquisas desde 1960 [34]. O principal interesse é devido à natureza eletrônica deste grupo, o átomo de enxofre que se encontra neste grupo está no seu mais alto estado de oxidação, contribuindo desta forma para um estado de resistência oxidativa de todo grupo sulfona. A estabilidade térmica é outra propriedade atribuída ao grupo di-fenileno sulfona, devido às altas forças das ligações químicas. Assim, o grupo di-fenileno sulfona confere a toda molécula da Polisulfona Bisfenol A características inerentes como: estabilidade térmica, resistência oxidativa e rigidez mesmo a temperaturas elevadas.

A introdução dos grupos químicos, éter e iso-propilideno que também são grupos com propriedades térmicas e hidrolíticas estáveis contribuem no sentido de melhorar a processamento e as propriedades de uso final da Polisulfona Bisfenol A. A flexibilidade na Polisulfona Bisfenol A é promovida principalmente através da contribuição do grupo éter e moderadamente acrescida pelo grupo iso-propilideno.

A Polisulfona Bisfenol A é um material rígido, forte e duro. Na sua forma natural é transparente. Suas propriedades físicas e elétricas são mantidas em uma ampla faixa de temperatura. Sua estabilidade no estado fundido permite a utilização dos métodos de processamento convencional para termoplásticos.

Por ser resistente a oxidação e termicamente estável, pode tolerar uma temperatura de uso elevada por longos períodos de tempo.

A Polisulfona UDEL encontra-se disponível em duas classes básicas, PSF1700 e PSF3500, as quais diferem apenas na massa molecular:

- I. CLASSE DE MOLDAGEM – PSF1700 NT11/ PSF1700 NT15/ PSF1700 NT13 - tem massa molecular e fluxo no estado fundido otimizado para moldagem por injeção;
- II. CLASSE EXTRUSÃO – PSF3500 NT 11 é uma resina com massa molecular mais alta, fluxo no estado fundido mais baixo recomendada para extrusão e moldagem a sopro.

Algumas das principais propriedades da Polisulfona UDEL – PSF1700 NT 11 e PSF3500 NT11 encontram-se relacionadas na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 Algumas das principais propriedades da Polisulfona UDEL PSF1700 NT 11.

PROPRIEDADES	MÉTODO ASTM	UNIDADES	PSF1700 NT11
FÍSICAS			
Densidade	D 1505	mg/m ³	1,24
Absorção de água (24 horas)	D 570	%	0,30
MECÂNICAS			
Resistência a Tração no Ponto de Escoamento	D 638	MPa	70,3
Módulo de Elasticidade	D 638	MPa	2,482
Resistência a Alongação no Ponto de Ruptura	D 638	%	50-100
Resistência A Flexão	D 790	MPa	106,2
Módulo de Flexão	D 790	MPa	2,689
Resistência ao Impacto	D 1822	kJ/m ²	421
Dureza Rockwell	D 785	R120	M69
TERMICAS			
Transição Vítrea	D 3418	C	190
Condutividade Térmica	C 177	W/m ⁻¹ C	0,26

Usos das Polisulfonas

As Polisulfonas (UDEL-Polisulfona Bisfenol A, RADEL A-Poliarilétersulfona, VICTREX-Poliétersulfona e RADEL R-Polifenilsulfona) são empregadas em aplicações que requerem exposição prolongada ao vapor e água quente. A combinação da alta temperatura de calor de torção, “HDT”, com a excelente estabilidade hidrolítica e a habilidade de manter suas propriedades mecânicas a altas temperaturas, justifica o uso das Polisulfonas em meios úmidos como em aplicações de serviços médicos e de alimentos os quais

requerem limpeza repetida com água quente ou esterilização. Fornos de Microondas para cozinhar é um mercado significativo para as Polisulfonas. Aplicações elétricas e eletrônicas constituem um mercado em crescimento, particularmente placas de circuitos de impressoras jato de tinta e conectores [35].

Barreiras e Membranas de Separação de Gases de Polisulfonas

As Polisulfonas (UDEL-Polisulfona Bisfenol A, RADEL A-Poliarilétersulfona, VICTREX-Poliétersulfona e RADEL R-Polifenilsulfona) são largamente utilizadas como materiais de barreira e membranas de separação de gases, oferecendo vantagens específicas em relação aos processos convencionais de separação (destilação criogênica e adsorção) principalmente do ponto de vista econômico [36-37]. Propriedades de barreira apresentam grande interesse econômico devido ao uso potencial de polímeros em embalagens e revestimentos de proteção [38]. Membranas de separação de gases tem crescido em importância em separação industrial de vapores de gases, onde suas aplicações comerciais incluem separação de CO₂ a partir do gás natural, produção de nitrogênio de alta pureza a partir do ar e separação de hidrogênio a partir de vapores processados em refinarias [37]. Ao contrário da crescente demanda tecnológica, os aspectos moleculares responsáveis pela separação, permeabilidade, solubilidade e difusão em tais sistemas permanecem ainda desconhecidos [38-39].

No caso particular da Polisulfona Bisfenol A, esta é bastante utilizada em diferentes tipos de aplicações de membranas de separação de gases, e o seu amplo uso comercial na forma de membranas com diferentes fins, reside no fato da Polisulfona Bisfenol A ser um polímero hidrofóbico e possuir propriedades de resistência mecânica, térmica e química otimizadas [36-40].

O desempenho ou eficiência de uma dada membrana é determinado pelos parâmetros de permeabilidade e seletividade. Alta permeabilidade e seletividade são características fundamentais necessárias nas membranas poliméricas para melhorar os processos de separação. Manter este desempenho ao longo da vida útil da membrana é essencial. De forma geral existe um balanço entre permeabilidade e seletividade que deve ser levado em consideração quando da escolha do material polimérico a ser utilizado como membrana. Membranas de separação de gases de Polisulfona Bisfenol A, apesar de apresentar desvios esperados em relação a este balanço, foram identificadas como sendo adequadas pois apresentam vantagem nesta combinação [41].

Requisitos de aplicações como aumento do desempenho e ambientes operacionais severos, promoveram o desenvolvimento de estudos referentes às modificações na estrutura química da cadeia principal de diversos polímeros como Policarbonatos e as Polisulfonas.

AITKEN, KOROS e PAUL [41-42] estudaram a relação entre a estrutura e as propriedades de transporte em Polisulfona Bisfenol A, na qual modificações sistemáticas foram feitas na unidade do monômero de Bisfenol A. O estudo da adição de grupos metil ao anel fenil [41] mostraram que o aumento da rigidez e a diminuição da eficiência de empacotamento da cadeia polimérica são estratégias úteis para se obter membranas com características de transporte otimizadas; Já o estudo do efeito da simetria estrutural das ligações fenileno e a disposição do grupo metila nas propriedades das Polisulfonas [42], mostraram que as Polisulfonas com estruturas assimétricas apresentavam valores de permeabilidade baixos e seletividade altos quando comparadas com as de estrutura simétrica. Polisulfonas com ligações meta-fenileno, apresentaram valores de temperatura de transição vítrea e fração de volume livre mais baixas que as Polisulfonas com ligações para-fenileno. Substituições di-metil no anel aromático Bisfenol aumenta a temperatura de transição vítrea e a fração de volume livre. As cadeias poliméricas das Polisulfonas assimétricas apresentam melhor eficiência de empacotamento e aparentam ter maiores restrições de mobilidade que as cadeias simétricas, que por conseguinte influencia suas propriedades e seu processo de permeação.

PAUL e RUIZ-TREVIÑO [43] estudaram as propriedades de transporte de membranas de Polisulfona Bisfenol A modificadas por aditivação. Os resultados mostraram que a incorporação de aditivos em polímeros como a Polisulfona Bisfenol A, fornece uma alternativa atrativa para modificar as propriedades de permeoseletividade para separação de gases, desde que o aditivo escolhido seja apropriado. Neste estudo, três séries de aditivos (naftalenos, Bisfenol e fluorenos), foram incorporados na Polisulfona Bisfenol A e os seus efeitos nas propriedades de transporte de gases foram medidos. Os resultados mostraram que a aditivação aumenta a seletividade e reduz a permeabilidade da Polisulfona Bisfenol A quando incorporada em baixas concentrações. Os maiores aumentos nas seletividades dos pares de gases He/CH₄, H₂/CH₄, e O₂/N₂ foram devidos aos aditivos que causam a maior redução na temperatura de transição vítrea e na fração volume livre, e tipicamente, estes são constituídos de moléculas planares contendo protuberâncias assimétricas polares ou pequenas. O resultado do balanço produtividade-seletividade nas membranas de Polisulfonas Bisfenol A modificadas, revela que para série de aditivos naftalenos com grupos assimétricos de átomos, leva a obtenção de membranas com alta seletividade e com pequenas perdas de permeabilidade com relação às membranas de Polisulfona Bisfenol A.

HU, CHANG, RUAAN e LAI [44] estudaram o efeito da variação da fração do volume livre e a sorção no transporte de gases em membranas de

Polisulfona Bisfenol A. Através de medidas de sorção e permeabilidade de CO₂, membranas de Polisulfonas Bisfenol A com diferentes frações de volumes livres foram avaliadas e os resultados obtidos foram analisados pelo modelo de sorção no modo duplo [3]. Foi determinado que os coeficientes de solubilidade e permeabilidade aumentaram com o aumento da fração de volume livre. Todavia, o aumento na solubilidade foi maior devido ao aumento preferencial no modo de sorção de Langmuir em relação ao modo de sorção ordinária ou de Henry. Ainda de acordo com o modelo se sorção no modo duplo, foi encontrado que a difusão no modo de sorção ordinário ou de Henry domina o processo de transporte do gás. O efeito da fração de volume livre na permeação do gás contribui principalmente para o aumento da difusão preferencialmente à solubilidade.

ISMAIL e LORNA [45] estudaram a supressão da plasticização em membranas de Polisulfona Bisfenol A, através da técnica de tratamento térmico. Dois tipos de membranas sem e com tratamento térmico foram avaliados através de medidas de permeação de CO₂ e CH₄. Para o conjunto de membranas que não foram submetidos ao tratamento térmico, a taxa de permeação de CH₄ permaneceu praticamente constante e a taxa de permeação do CO₂ aumentou com o aumento da pressão aplicada, indicando que o CO₂ é um agente plasticizante. Para o conjunto de membranas que foram submetidas ao diferentes tratamentos térmicos, estas mostraram estabilidade contra os efeitos de plasticização de CO₂, especialmente aquelas tratadas a 140 °C. Quanto mais intenso o tratamento térmico, maior a diminuição da taxa de permeação. Para as membranas tratadas a 180 °C, a taxa de aquecimento mostrou ter efeito tremendamente marcante nas propriedades de transporte dos gases, mostrando comportamento atípico frente ao CO₂, indicando que o enfraquecimento da rigidez da cadeia ocorre quando o tratamento térmico é feito próximo ou acima da temperatura de transição vítrea do polímero.

Uma melhor compreensão das questões fundamentais do transporte do penetrante através das membranas dos polímeros vítreos, no presente caso da Polisulfona Bisfenol A, é essencial para a contínua otimização da relação propriedade-estrutura necessária para o desenvolvimento desses materiais em aplicações envolvendo processos de permeação.

3.2 TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA OU T_g

Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que durante o aquecimento de um material polimérico, de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade (isto é, possibilidade de mudança de conformação). Abaixo de T_g, o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças

conformacionais. Ele está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço (como um vidro, por isto g, do inglês “glass”). T_g trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, afeta variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades mudam com T_g e portanto, podem ser utilizadas para sua determinação: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc [46].

3.3 OUTRAS TRANSIÇÕES E RELAXAÇÕES

Polímeros amorfos que apresentam transições de segunda ordem, à medida que a temperatura é reduzida continuamente, a amostra pode apresentar varias transições. Convencionalmente, a temperatura de transição vítrea é denominada transição α , e as sucessivas temperaturas de transição, a temperaturas mais baixas são designadas transições β , γ , ... [47]

No estado vítreo as transições ou relaxações exibidas pelo polímero são relacionadas aos movimentos moleculares da cadeia principal ou de grupos laterais. Estes movimentos moleculares que podem ocorrer no estado amorfo vítreo, podem envolver movimentos limitados da cadeia principal ou rotações, vibrações, ou movimento guarda-chuva (“flip-flop”) nos grupos substituintes. Um exemplo de movimento molecular da cadeia principal que tem sido proposto é o modelo de manivela rotacional de Schatzki ilustrado na FIGURA 3.2 [48].

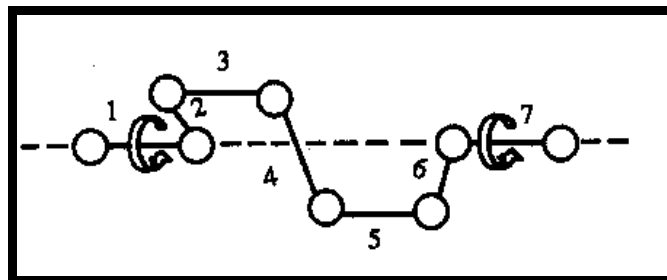


FIGURA 3.2 Modelo de movimento manivela rotacional de Schatzki carbono-carbono na cadeia principal. As linhas interrompidas representam eixos axiais virtuais em torno de onde as ligações 2-6 giram [48].

De acordo com o modelo de movimento manivela rotacional de Schatzki, várias ligações contíguas podem girar em torno da cadeia principal consistindo de ligações C-C. Tais movimentos limitados, ou não cooperativos podem ocorrer a temperaturas muito baixas, por exemplo, próximo a $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Outro exemplo movimentos da cadeia principal inclui rotação dos anéis aromáticos na cadeia principal do polímero, como nos Policarbonatos [48].

A principal diferença entre os movimentos moleculares da cadeia principal e dos grupos laterais é a rigidez conferida ao polímero. Movimentos moleculares da cadeia principal a baixas temperaturas, atuam de forma mais

eficaz que os movimentos moleculares de cadeias laterais na absorção de energia evitando assim rupturas na cadeia principal [47].

3.4 VOLUME LIVRE

Na temperatura de transição vítrea, T_g , de um polímero o coeficiente de expansão térmica, α , definido por:

$$\alpha = \frac{1}{V_g} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.1)$$

sofre uma descontinuidade, abaixo dessa temperatura rearranjos conformacionais de grandes extensões das cadeias poliméricas são extremamente lentos. Nesta temperatura também está associada uma mudança da inclinação do gráfico do volume específico em função da temperatura, como é mostrado esquematicamente na FIGURA 3.3. Este fenômeno é característico não apenas de polímeros amorfos, mas também de qualquer líquido que pode ser supercongelado a uma temperatura suficientemente baixa sem cristalizar [49].

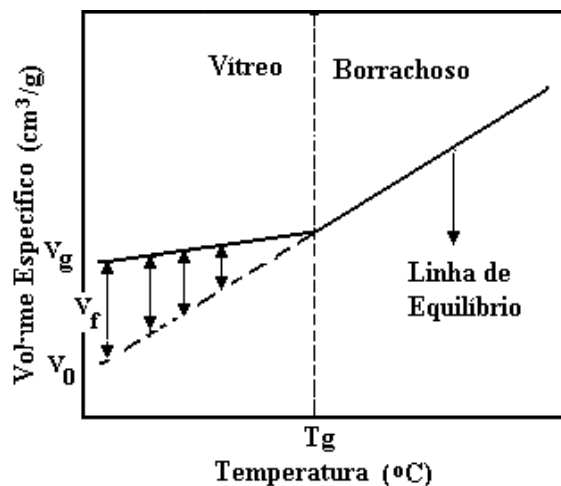


FIGURA 3.3 Diagrama esquemático do volume não relaxado, $V_g - V_0$, em um polímero vítreo, que desaparece na temperatura de transição vítrea.

Acima da temperatura de transição vítrea o coeficiente de expansão térmica, α , tem magnitude de α característica de líquidos (da ordem de $10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Abaixo da temperatura de transição vítrea o coeficiente de expansão térmica, α , diminui para $\alpha/3$. Este comportamento pode ser compreendido em termos do conceito de volume livre. Os movimentos moleculares dependem da presença de vazios ou vacâncias próximos destas moléculas. Da mesma forma, para um segmento polimérico se mover de uma posição para outra, um volume

crítico de vazios deve existir antes que este segmento se mova. O conjunto de todos os vazios do polímero constitui seu volume livre. Em temperaturas bem acima da temperatura de transição vítrea, o volume livre ao redor das moléculas poliméricas é suficientemente elevado de tal forma que as moléculas se encontram no estado de equilíbrio termodinâmico, o que permite movimentos destas moléculas, de modo que o estado do polímero é líquido (de equilíbrio termodinâmico). Partindo-se do fundido, ao se diminuir a temperatura, o volume livre também vai diminuindo, o que leva a uma conseqüente restrição dos movimentos poliméricos. Quando se chega na temperatura de transição vítrea, o volume livre existente é insuficiente para que ocorram movimentos de longo alcance das moléculas, as quais tem sua mobilidade muito restringida (os movimentos passam a ser segmentais), de modo que a partir dessa temperatura as moléculas não conseguem atingir um estado de equilíbrio termodinâmico. Com isso, um decréscimo de temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, T_g , causará uma diminuição de volume livre bem menor que no estado de equilíbrio, o que leva a excesso de volume livre no estado vítreo a uma certa temperatura T , com relação ao volume livre de equilíbrio que deveria ocorrer nesta temperatura [48-50].

O volume livre de um polímero vítreo, pode ser definido como a diferença entre o volume específico, V_g , e o seu volume de equilíbrio no zero absoluto, V_0 ,

$$V_f = V_g - V_0 \quad (3.2)$$

o volume no zero absoluto pode ser obtido pela soma dos volumes de van der Waals para cada segmento, que pode ser facilmente obtido pelo método da contribuição dos grupos [49]. Entretanto, este volume, pode ser determinado com mais exatidão baseando-se na relação entre o volume específico de equilíbrio (acima da temperatura de transição vítrea) e a temperatura. Como ilustra a FIGURA 3.3, ao se extrapolar essa curva até a temperatura de 0°K , encontra-se o valor de V_0 experimentalmente [51]. Freqüentemente é mais conveniente a utilização do parâmetro de fração de volume livre, FFV, ao invés do volume livre, V_f , definido na Equação (3.2) quando se deseja comparar propriedades entre vários polímeros, uma vez que o parâmetro FFV é isento da influência dos diferentes massas moleculares, já que a Equação (3.3) está normalizada em relação ao volume específico do polímero.

$$FFV = \frac{V_g - V_0}{V_g} \quad (3.3)$$

3.5 ENVELHECIMENTO FÍSICO EM POLÍMEROS

Envelhecimento físico em polímeros amorfos é uma consequência da natureza de não equilíbrio do estado vítreo, e consiste em uma variação contínua do volume não relaxado (redução do excesso de volume livre não relaxado), em direção ao equilíbrio termodinâmico (FIGURA 3.3); embora, a velocidade do processo de envelhecimento físico seja excessivamente lenta, exceto para temperaturas imediatamente abaixo da temperatura de transição vítrea [52-57]. Isto conduz a variações nas propriedades do polímero, isto é, uma diminuição na entalpia, taxa de fluxo e dureza e um aumento na densidade e módulo de armazenagem e tensão de escoamento, etc. [58-59]. Estas variações dependentes do tempo, estão relacionadas à relaxação do volume, que por sua vez causa um decréscimo na mobilidade segmental das cadeias poliméricas [57,60-61]. O efeito do tamanho da amostra na velocidade de relaxação do volume tem sido debatido por vários anos. Em 1958, BRAUN e KOVACS [62-63], sugeriram que a velocidade de envelhecimento físico é independente da espessura com base em algumas observações limitadas, todavia KOROS, PFROMM, REZAC e COSTELLO [32,64-65] documentaram um decaimento substancial do fluxo do permeante, que pode ser interpretado como uma perda no volume livre, com o tempo em filmes finos ao contrario do observado para filmes espessos. Em 1943, ALFREY e MARK [66] propuseram a “difusão do volume livre” ou vazio como uma forma para a relaxação do volume em polímeros vítreos os quais podem, no mínimo em princípio, explicar tais efeitos de tamanho; No entanto, KAUZMANN [67] de forma geral direcionou a noção de difusão do volume livre que por sua vez levou HIRAI e EYRING [68] a desenvolverem um modelo para um mecanismo alternativo. A literatura continua a invocar a difusão do volume livre como um mecanismo, no mínimo qualitativo, para relaxação do volume [32,55,58,61,64-65,69-72]. Por exemplo, CURRO, LAGASSE e SIMHA [69] propuseram um mecanismo duplo para redução do volume livre onde há a “contração da rede”, de forma similar ao conceito proposto por HIRAI e EYRING [68] e a difusão do volume livre ocorre simultaneamente.

Do ponto de vista microscópico, a redução do volume livre em excesso deve ser atribuída, no mínimo, a um decréscimo no volume livre. O volume livre desempenha um importante papel no processo de envelhecimento, desde que a mobilidade segmental depende fortemente desta propriedade, isto é, a mobilidade diminui com o decréscimo do volume livre. Com base neste quadro, vários modelos foram propostos na literatura [73-76]. Todos estes suportados por evidencias experimentais de que o envelhecimento é constituído por dois processos principais: (i) um processo termicamente ativado que é descrito pela Equação de Arrhenius; (ii) um processo comandado pelo excesso

de volume livre presente no sistema, isto é, pela distancia do equilíbrio termodinâmico.

Dentre os modelos apresentados na literatura, uma tentativa de descrever o tempo de relaxação do processo de envelhecimento foi feito por STRUIK [73], que propôs que o tempo de relaxação é uma função da temperatura, de acordo com a Equação de Arrhenius e do excesso de volume livre .

MC. CAIG e PAUL [77-78] estudaram os efeitos da espessura [77] e das ligações cruzadas [78] no envelhecimento físico de filmes de Poliarilato vítreo através das propriedades de permeação aos gases. Os efeitos da espessura (0,25 a 33 μm) no envelhecimento físico mostraram que a permeabilidade diminui e a seletividade aumenta com o tempo de envelhecimento [77]. Acredita-se que estas mudanças provavelmente são resultados da diminuição do volume livre do polímero que parece ocorrer através de dois mecanismos distintos: Para filmes espessos ($l > 2.5 \mu\text{m}$), a perda de permeabilidade observada é relativamente pequena e parece se aproximar do valor do volume após 10 horas de envelhecimento seguindo o resfriamento a partir da temperatura acima de T_g ; a velocidade da perda na permeabilidade parece ser independente da espessura. Ao contrario, a perda observada na permeabilidade absoluta do O_2 para os filmes finos ($l < 2.5 \mu\text{m}$), foi bem maior que a obtida nos filmes espessos e a taxa fortemente dependente da espessura do filme a qual pode ser explicada considerando-se que o volume livre é perdido por difusão na direção da superfície do filme. O processo de envelhecimento mostrou-se ser reversível pelo aquecimento acima da temperatura de transição vítrea. O efeito da presença das ligações cruzadas (obtidas por radiação UV) em filmes finos de Poliarilato ($l \leq 1 \mu\text{m}$), no envelhecimento físico [78] mostraram que as ligações cruzadas podem melhorar muito o desempenho a longo prazo das membranas quando comparadas aos filmes de mesma espessura com ausência deste tipo de ligação. Ambos fatores ligações cruzadas e envelhecimento físico causam perdas significativas na permeabilidade, mas apenas as ligações cruzadas levam a um ganho substancial na seletividade. Ademais, a presença das ligações cruzadas diminui a taxa do envelhecimento físico significativamente, mas não para o processo de envelhecimento. A combinação do alto nível de seletividade e a diminuição da taxa do envelhecimento físico melhora bastante o desempenho destas membranas.

CANGIALOSI, SCHUT, VEEN e PICKEN [79] mediram as variações no volume livre durante o envelhecimento físico de filmes de Policarbonato ($l = 4 \text{ mm}$), através da técnica de Espectroscopia do Tempo de Aniquilação de Positrons, PALS. Inicialmente os filmes foram rejuvenescidos a uma temperatura em torno de 170 $^\circ\text{C}$ e resfriados em gelo. As amostras foram

então submetidas ao envelhecimento em três temperaturas; 25, 100 e 128 °C e as medidas de PALS foram realizadas em diferentes tempos de envelhecimento. O processo de envelhecimento foi descrito com sucesso através do modelo de STRUIK [73], que descreve o tempo de relaxação como dependente da temperatura e da distancia do equilíbrio.

LAOT, MARAND, SCHMITTMANN e ZIA [80] estudaram os efeitos da taxa de resfriamento e o envelhecimento físico nas propriedades de transporte de Policarbonatos. Este grupo de pesquisadores interpreta a difusão por um modelo ativado, onde a molécula do penetrante é transportada através da matriz polimérica em conseqüência dos movimentos locais das cadeias poliméricas. Neste sentido, os resultados obtidos pelos autores mostram que os coeficientes de difusão se correlacionam melhor com a energia de ativação associada aos movimentos poliméricos locais, do que com o conteúdo total do volume livre. Os coeficientes de difusão em amostras preparadas com razão de resfriamento lento a partir do estado borrachoso são elevados porque as cadeias poliméricas são menos restringidas. Razões de resfriamento elevadas conduzem a conformações predominantemente restritas, as quais limitam a mobilidade segmental e reduzem a taxa de difusão dos gases através dos Policarbonatos. Neste caso, as distribuições das energias de ativação para a difusão são amplas. O envelhecimento em condições sub T_g favorecem a redução da mobilidade segmental e leva a uma perda progressiva nos graus de liberdade à medida que as cadeias poliméricas se alinham a um nível local. O processo de envelhecimento ocorre a uma taxa mais rápida no sistema relaxado (resfriado lentamente) simplesmente devido à alta mobilidade segmental inicial. O coeficiente de permeabilidade das amostras resfriadas lentamente diminui mais rápido com o envelhecimento físico que aquelas submetidas a resfriamento brusco, apesar da sua taxa de densificação ser mais lenta. O envelhecimento das amostras submetidas a resfriamento brusco pode também reduzir a mobilidade segmental, mas devido aos segmentos estarem mais restringido, este processo ocorre mais lentamente que nos sistemas relaxados. Comparações entre os resultados experimentais e as considerações teóricas sugerem que o envelhecimento resultante aproxima-se da distribuição da energia de ativação para difusão (permeação) e um aumento na energia de ativação média. Estes efeitos estão equilibrados na amostras resfriadas bruscamente levando a uma variação líquida nula na permeação.

3.6 PROPRIEDADES DE TRANSPORTE EM POLÍMEROS

As propriedades de transporte determinam à habilidade de um polímero mover-se através de um meio, ou de um penetrante mover-se através dos segmentos do polímero. Esta definição inclui processos com diferentes

forças motrizes tais como; gradientes de concentração, pressão, temperatura, etc., capazes de induzir gradientes de um componente em relação ao outro [81].

No sentido de compreender os mecanismos de transporte em polímeros, é útil considerar os aspectos das duas principais condições microestruturais dos materiais poliméricos: o estado vítreo e borrachoso. No estado vítreo, o polímero é rígido e muitas vezes frágil com mobilidade das cadeias poliméricas restrita. Rotações em torno do eixo são limitadas e os movimentos na estrutura são predominantemente vibratórios dentro de uma estrutura congelada. Polímeros deste tipo, possuem densa estrutura com poucos espaços vazios, sendo a difusão do penetrante limitada através da estrutura, mas a seletividade entre penetrantes com base no tamanho é excelente [81-83].

Em contraste, polímeros no estado borrachoso são tipicamente resistentes e flexíveis, sendo estas propriedades associadas a livre mobilidade das cadeias poliméricas. Neste caso, vários segmentos participam do processo de difusão devido aos micromovimentos internos de rotações, translação e vibrações das cadeias. Portanto, basicamente uma grande quantidade de volume livre através do qual ocorre a difusão é prontamente acessada [82].

Em ambos estados vítreo e borrachoso, estas propriedades podem ser modificadas pela presença de fase cristalina ou por tensões de orientação induzidas. Ambos fatores tendem a impor limitações adicionais na mobilidade da fase amorfa através da qual a difusão ocorre. Ademais, a fase cristalina é normalmente impermeável, o que resulta em um caminho de difusão mais longo e tortuoso [82].

3.7 DIFUSÃO MOLECULAR

O transporte de penetrante através de uma membrana homogênea, na ausência de defeitos grosseiros como poros e trincas, normalmente ocorre pelos seguintes processos: solução (condensação e mistura) do gás ou vapor nas camadas superficiais; e difusão (migração) para superfície oposta sob um gradiente de concentração e evaporação nesta superfície para o ambiente [84].

Além da difusão, outro processo necessário para ocorrer permeação através de uma matriz polimérica é a sorção. Este termo de natureza termodinâmica descreve a penetração e a dispersão de um penetrante numa matriz para formar uma mistura; pode incluir: adsorção, absorção, incorporação em microvazios, formação de aglomerados e formação de solvatados [9, 81, 84-85].

No caso da difusão do penetrante através do polímero no estado estacionário, ou seja, quando o gradiente de concentração da espécie “difundente” através do polímero for constante, o fluxo do penetrante através do

polímero pode ser relacionado com o gradiente de concentração através deste pela 1ª Lei de Fick

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.4)$$

Onde J é o fluxo (unidades de massa por unidades de área vezes tempo – g/cm²s); D é o coeficiente de difusão (cm²/s); dC/dx é o gradiente de concentração do penetrante através do polímero.

O mecanismo de solubilidade do penetrante em uma matriz polimérica depende principalmente da atividade do penetrante e se o polímero encontra-se no estado borrachoso ou vítreo. A solubilidade dos vapores orgânicos a atividades muito baixas e gases a pressões baixas a moderadas em polímeros líquidos e borrachosos é seguida pela Lei de Henry expressa como

$$C = k_D p \quad (3.5)$$

onde C é a concentração do penetrante sorvido, k_D o coeficiente de solubilidade e p é a pressão.

Em um experimento em condições de estado estacionário, a integração da Equação (3.4) de x=0 a x=ℓ, usando a lei de Henry para C, Equação (3.5) e assumindo que D é independente da concentração, fornece:

$$J = \frac{k_D D}{\ell} (p_2 - p_1) \quad (3.6)$$

Onde p₁ e p₂ são as pressões na superfície da matriz polimérica e são diferentes nos lados de alta e baixa pressão da matriz, respectivamente.

A permeabilidade pode ser representada como um produto do coeficiente da solubilidade, k_D e difusividade, D, do penetrante na matriz polimérica como

$$P = k_D D \quad (3.7)$$

Substituindo a Equação (3.7) na Equação (3.6), obtem-se

$$J = \frac{P}{\ell} \Delta p \quad (3.8)$$

Rearranjando

$$P = \frac{J \ell}{\Delta p} \quad (3.9)$$

Em vários casos a Lei de Henry, Equação (3.5) não é seguida, ou seja, C não é proporcional a p. Nestes casos a constante de proporcionalidade

pode ser designada como um coeficiente de solubilidade genérico, S , que tem valores diferentes a cada pressão.

$$C = Sp \quad (3.10)$$

Conseqüentemente, deve-se representar a permeabilidade como.

$$P = SD \quad (3.11)$$

Deve-se observar que a permeabilidade depende da solubilidade bem como do coeficiente de difusão: Geralmente, a solubilidade de um gás cresce com sua condensabilidade. Gases mais condensáveis são aqueles com elevados pontos de ebulição ou temperaturas críticas, tais como o CO_2 . Em atividades altas do penetrante, como no caso de vapores orgânicos e gases altamente condensáveis como CO_2 em pressões moderadas a altas, a Lei de Henry não mais se aplica. Ilustração desse comportamento é mostrado na FIGURA 3.4 [48].

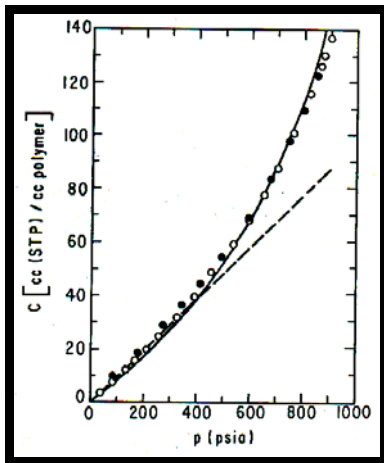


FIGURA 3.4

Isoterma de sorção de CO_2 em borracha de silicone a 35°C . Concentrações de CO_2 medidas a diferentes pressões: (\circ) sorção; e (\bullet) desorção. À linha sólida representa o ajuste pela equação de Flory-Huggins; a linha interrompida representa o comportamento que segue a lei de Henry [48].

O coeficiente de difusão é um termo de natureza cinética, relacionado com a capacidade do penetrante se mover entre os segmentos das moléculas do polímero. Para muitos sistemas, D não é constante, mas pode depender principalmente da concentração (o que pode ocorrer devido a plasticização, bem como a mecanismos que imobilizam o penetrante), do tempo (em relação a relaxações estruturais em escala de tempo igual ou maior ao tempo de difusão) e da direção de difusão (quando o meio é anisotrópico possui um gradiente de concentração, temperatura, estrutura, etc.) [84].

A consideração de que o coeficiente de difusão é uma constante independente da concentração do penetrante é relativamente válida para gases e outras moléculas de solubilidade muito limitada. Entretanto, para vapores ou líquidos que podem ser dissolvidos pela matriz em quantidades significantes,

essa consideração não é válida. Adição de pequenas moléculas em grandes quantidades altera o ambiente molecular e promove maior mobilidade dos segmentos das macromoléculas. Esta condição é a plasticização e, como resultado, a difusão da molécula do penetrante é maior, ou seja, D aumenta. Desse modo, a relação entre D e a concentração de equilíbrio é geralmente exponencial [84-85].

Quando a concentração da espécie “difundente”, variar com o tempo aplica-se a 2ª Lei de Fick

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.12)$$

A solução da Equação (3.12) para o caso de um polímero na qual um penetrante o atravessa, partindo de um reservatório de alta pressão e saindo no outro lado do polímero em uma região de baixa pressão, para o caso em que o gradiente de concentração ainda não é constante (fluxo transiente) é:

$$\frac{Q_t}{\ell C_1} = \frac{Dt}{\ell^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{\ell^2}\right) \quad (3.13)$$

Onde Q_t [cm³(CNTP)], é a quantidade do penetrante que atravessa a superfície do material polimérico no tempo t e ℓ [cm] é a espessura; C_1 é a concentração na superfície da face do lado de alta pressão.

Quando o estado estacionário é atingido, t é grande o suficiente de forma a tornar o termo exponencial pequeno podendo ser negligenciado. Assim, a Equação (3.13) pode ser simplificada.

$$Q_t = \frac{DC_1}{\ell} \left(t - \frac{\ell^2}{6D} \right) \quad (3.14)$$

As condições de contorno iniciais são uma matriz polimérica inicialmente livre do penetrante (no caso o gás), que o equilíbrio tenha sido atingido na face da superfície de entrada do gás penetrante e que a concentração na face da superfície de saída do gás penetrante seja zero ($C_2=0$). Nestas condições, um gráfico de Q_t versus t (FIGURA 3.5 [48]), resulta em um linha reta cuja interceptação θ com o eixo t é representada pela Equação

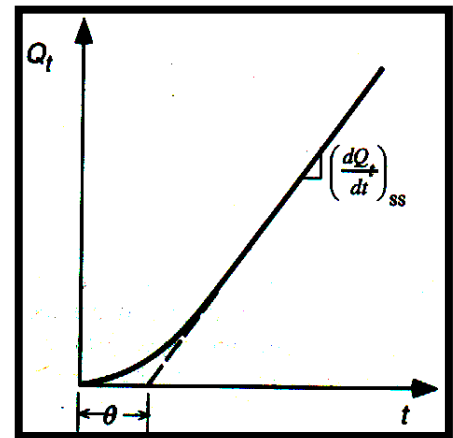
$$\theta = \left(\frac{\ell^2}{6D} \right) \quad (3.15)$$

onde: θ = tempo de indução; ℓ = espessura do filme (membrana); e D = coeficiente de difusão. A partir de Equação (3.15), D pode ser determinado. A inclinação da reta, pode ser diretamente relacionada com a permeabilidade, P , que é determinada a partir do fluxo J , Equação (3.9). Uma vez que os valores de P e D são conhecidos, o coeficiente de solubilidade, k_D , pode ser calculado de forma direta a partir da Equação (3.7).

No caso de dependência do coeficiente de difusão, D , com a concentração, θ irá variar com as diferenças de pressão através da matriz polimérica. Nestas circunstâncias em que D não é constante, como no caso de vapores orgânicos ou de água [86], a simples análise do tempo de indução não pode ser usado.

FIGURA 3.5

Gráfico da quantidade do penetrante que atravessa a superfície do material polimérico no tempo t [48].



3.8 SORÇÃO NO EQUILÍBRIO

CRANK e PARK [85] e muitos outros usaram o estudo cinético de sorção e desorção de gases e vapores em polímeros como um meio de determinar o coeficiente de difusão. A solução da equação de difusão para este sistema com D constante é:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left[\frac{-D(2m+1)^2 \pi^2 t}{\ell^2}\right] \quad (3.16)$$

onde M_t é a quantidade total de vapor absorvido no tempo t , M_∞ é a sorção no equilíbrio.

Para tempos longos, a Equação (3.16) pode ser aproximada para:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left[\frac{\pi^2 Dt}{\ell^2}\right] \quad (3.17)$$

a aproximação para tempos curtos é:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\ell} \left[\frac{Dt}{\pi}\right]^2 \quad (3.18)$$

Um gráfico de M_t/M_∞ versus $[t/\ell^2]^{0,5}$ é inicialmente linear e a partir da inclinação, D pode ser obtido.

Se D é uma função da concentração, o valor da integração de D é definido por:

$$D = \frac{1}{C - C_0} \int_c^{C_0} D dC \quad (3.19)$$

Quando a concentração variar próximo de zero a C_0 durante o experimento, se a quantidade DC_0 é representada em função de C_0 , usando os dados experimentais a diferentes valores de pressão, a curva resultante pode ser diferenciada numericamente ou graficamente para fornecer a relação entre D e C.

Quando o coeficiente de difusão não variar com a concentração, o cálculo da sorção de equilíbrio da solubilidade foi concordante com o determinado pelo método do tempo de indução. Em 1946, VAN AMERONGEN [87], obteve excelente concordância entre as constantes de difusão calculadas pelo método do tempo de indução e a partir dos quocientes da permeabilidade e a constante de solubilidade no equilíbrio para um número de gases em vários polímeros borrachosos.

3.9 DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA

A dependência da constante de difusão, D, com a temperatura corresponde a um processo ativado que segue uma relação similar a Equação de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right] \quad (3.20)$$

onde: D = coeficiente de difusão; D_0 = fator pré-exponencial; E_D = energia de ativação de difusão; R = constante dos gases; e T = temperatura em Kelvin. A energia de ativação é uma medida da energia gasta para vencer as forças coesivas do polímero na formação dos vazios através dos quais a difusão irá ocorrer.

A variação do coeficiente de solubilidade, k_D com a temperatura, para um dado sistema polímero-penetrante pode ser descrita na forma da relação de van't Hoff, como,

$$k_D = k_{D_0} \exp\left[-\frac{\Delta H_s}{RT}\right] \quad (3.21)$$

onde ΔH_s é igual à entalpia de solução do penetrante e k_{D_0} é o fator pré-exponencial. Da Equação (3.7), segue que para uma pequena variação de temperatura

$$P = D_0 \exp\left[-\frac{E_D}{RT}\right] \times k_{D_0} \exp\left[-\frac{\Delta H_S}{RT}\right]$$

$$P = D_0 k_{D_0} \exp\left[-\frac{E_D + \Delta H_S}{RT}\right] \quad (3.23)$$

$$P = P_0 \exp\left[-\frac{E_p}{RT}\right] \quad (3.22)$$

onde:

$$E_p = E_D + \Delta H_S$$

De forma geral, a permeabilidade de filmes poliméricos aumenta com a temperatura. BARRER [1] demonstrou que usualmente as membranas menos permeáveis são as mais sensíveis a variações de temperatura. A dependência da permeabilidade com a umidade tem pequeno efeito em filmes hidrofóbicos mas efeito mais pronunciado em filmes poliméricos hidrofílicos. Em tais sistemas com dependência de pressão, a variação pode surgir em virtude de efeitos de plasticização pelo vapor sorvido bem como dos desvios da Lei de Henry a concentrações elevadas do penetrante.

3.10 MODELO DE SORÇÃO NO MODO DUPLO

As equações (3.8) e (3.9) são expressões apropriadas para difusão dos gases em pressões baixas a moderadas através de polímeros borrachosos (a temperatura de transição vítrea, está abaixo da temperatura ambiente) onde a lei de Henry é aplicável e o coeficiente de difusão é independente da concentração. No caso de polímeros vítreos, a concentração dos gases a pressões baixas a moderadas não pode ser obtida pela lei de Henry, ou seja, apresentam uma isoterma de sorção não linear. Esse comportamento é atribuído aos tempos de relaxação extremamente longos dos movimentos segmentais no estado vítreo, o que não permite que as conformações das cadeias atinjam um estado de equilíbrio termodinâmico, promovendo a ocorrência de minúsculos vazios (espaços livres) entre os segmentos das cadeias. Isso resulta em volume adicional não relaxado, o que faz com que o volume específico de um polímero vítreo seja maior do que o de um polímero borrachoso na mesma temperatura.

Esse volume congelado em excesso nos polímeros vítreos tem um profundo efeito na solubilidade e transporte de penetrantes. Para os polímeros vítreos a concentração dos gases em pressões baixas a moderadas é dada pelo modelo de sorção no modo duplo [3], que postula que existem duas populações de gás sorvido – A componente de dissolução de Henry e os sítios de Langmuir: o primeiro ambiente (ou modo) é aquela de solução ordinária; enquanto que no segundo ambiente, descrito pela isoterma de Langmuir, as moléculas do

penetrante se acomodam em microvazios ou poros (não verdadeiros) que foram congelados abaixo da temperatura de transição vítrea. A concentração total sorvida é dada pelo somatório da contribuição da lei de Henry (C_D) e da contribuição do preenchimento dos vazios de Langmuir (C_H).

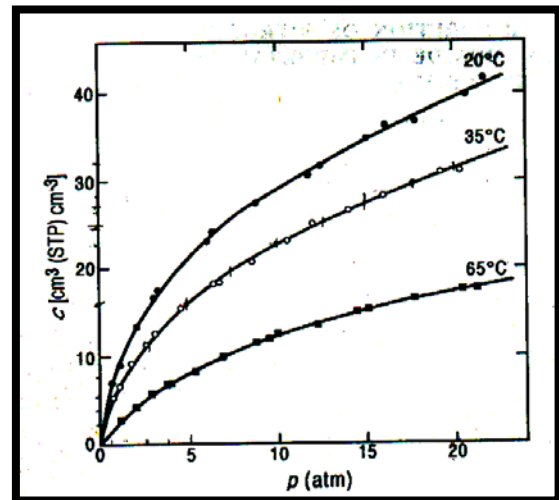
$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (3.24)$$

onde C =concentração sorvida [cc(CNTP)/cc pol]; k_D =coeficiente de solubilidade da Lei de Henry [cc(STP)/cc pol atm]; b =constante de afinidade de poros ou de Langmuir, que mede a interação penetrante microvazios [atm⁻¹]; C'_H = constante de capacidade de Langmuir ou constante de saturação dos vazios [cc(STP)cc pol]; e p =pressão [atm]. O primeiro termo C_D , representa a sorção normal das espécies difundidas e o segundo termo C_H , representa a sorção nos vazios ou poros.

Abaixo da temperatura de transição vítrea, em pressões baixas a moderadas, a isoterma de sorção torna-se côncava à medida que a pressão aumenta, como mostrado na FIGURA 3.6 para a Polisulfona [48].

FIGURA 3.6

Isoterma de sorção de CO₂ em polímero Vítreo (Polisulfona, $T_g=186$ °C), mostrando o comportamento de sorção no modo duplo. À medida que a temperatura é diminuída de 65 °C para 20 °C, a isoterma tende à não linearidade, à medida que a contribuição de Langmuir aumenta com o aumento de $T-T_g$ [48].



Geralmente, o coeficiente de difusão das moléculas do gás contidos nos sítios de Langmuir é menor que os da região da lei de Henry. Por exemplo, para o policarbonato a 35 °C, $D_D = 5,15 \times 10^{-8}$ cm²/s e $D_H = 5,83 \times 10^{-9}$ cm²/s [48].

3.11 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DE EXPERIMENTOS

Na maioria dos casos, mesmo hoje em dia, à identificação da influência dos efeitos das variáveis principais (fatores principais) de um sistema

sobre o(s) resultado(s) de um processo, é obtido pelo método univariado de otimização também denominado método do fator único [88-89]. Neste método, os experimentos são efetuados de forma que todos os fatores, com exceção de um, permaneçam constantes, enquanto a pesquisa univariada é desenvolvida sobre o fator de interesse.

Em contraste com o método univariado de otimização, ou de fator único descrito acima, existem os métodos de otimização onde os fatores principais são variados simultaneamente. Por exemplo, nos métodos de planejamentos fatoriais [90-92], os fatores em estudo são variados simultaneamente, dentro de um planejamento tal, que é possível se avaliar a influência de cada fator e de suas interações no processo (planejamentos fatoriais completos). Sendo métodos de otimização mais elaborados, os planejamentos fatoriais possibilitam facilmente a localização da região ótima, ou seja, daquela região onde os resultados devam ser mais eficientes. Os planejamentos fatoriais são também utilizados no auxílio da seleção das principais variáveis que atuam no sistema em estudo (planejamentos fatoriais fracionados).

Quando se deseja otimizar, de fato a variáveis principais de um sistema, um dos métodos utilizados é o de superfícies de resposta (RSM – “The Response Surface Methodology”) [89-92]. O método é constituído de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais fundamentados em planejamentos fatoriais. O deslocamento é feito de forma a selecionar a combinação de níveis ótimos, que conduz ao caminho de máxima inclinação do modelo. O método de RSM é muito útil quando se deseja efetuar correlações em processos empíricos entre as variáveis e as respostas medidas.

Outros métodos eficientes na otimização multivariada de uma única resposta e que não se baseia na técnica do planejamento fatorial são: o Simplex [93], o Simplex Modificado [94] e o Simplex Super Modificado [95]. Eles exigem poucos experimentos e na sua aplicação lançam mão de uma figura geométrica com (n) dimensões, onde cada uma delas está associada a uma variável que se busca otimizar.

Independente do método de otimização empregado no processo em estudo, é exigido que sejam gerados resultados reprodutíveis, mantidas as mesmas condições de experimento e que os valores coletados tenham padrões bem estabelecidos. Que se tenha noção da acuidade e precisão, etc., de forma a se dispor, dentro de precisões preestabelecidas, os “exatos” valores das variáveis, bem como o resultado final do processo.

CAPÍTULO IV

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1 MATERIAIS

Polímero

O polímero escolhido para o presente trabalho foi a Polisulfona Bisphenol A com unidade fundamental representada na FIGURA 3.1 [34].

Foram utilizados como materiais de partida as duas classes básicas de Polisulfonas de origem comercial, marca UDEL, em grânulos denominadas, PSF1700 e PSF3500, as quais diferem apenas distribuição de massa molecular.

- I. CLASSE DE MOLDAGEM – PSF1700 NT11 - tem massa molecular e fluxo no estado fundido otimizado para moldagem por injeção.
- II. CLASSE EXTRUSÃO – PSF3500 NT11 é uma resina com massa molecular mais alto, fluxo no estado fundido mais baixo, sendo recomendada para extrusão e moldagem a sopro.

Solvente

di-cloro metano CH_2Cl_2 - PA

4.2 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL, GPC

Cromatografia de permeação em gel, mais corretamente falando cromatografia por exclusão de tamanho, SEC, é um método de separação de polímeros com elevada massa molecular, que permite estimar a sua distribuição. A cromatografia de permeação em gel, GPC, faz uso do princípio da exclusão de tamanho. O tamanho da molécula, definido pelo seu raio hidrodinâmico, pode ou não entrar nos pequenos poros de um leito constituído por um polímero de ligações cruzadas. As moléculas menores podem se difundir nos poros do leito e serão retardadas. As moléculas maiores passam através do leito e continuam na fase solvente [47].

A distribuição das massas moleculares das duas classes básicas de Polisulfonas de origem comercial marca UDEL, em grânulos denominadas, PSF1700 e PSF3500, foram determinados através da técnica de cromatografia de permeação em gel, GPC.

Detector

Índice de Refração Diferencial

Waters 410 – Differential Refractometer

O refratometro Waters 410 funciona com solvente com índices de refração entre 1,00 e 1,75. A faixa de medidas do instrumento é de $5,0 \times 10^{-8}$ a $5,0 \times 10^{-3}$ unidades de índice de refração (RIU) escala total.

Condições de Operação

Bomba: marca Waters

Modelo: 510 HPLC

Taxa de bombeamento (fluxo): 1,0 ml/min

Solvente: Tetrahidrofurano, THF purificado – Grupo Química

Temperatura de eluição: 40 °C

Sistema de colunas: Três colunas ultra stiragel (10^3 , 10^4 e 10^5) Å (fundamentalmente resina Poliestireno-Divinil-Benzeno).

Preparação da Amostra

Tempo de diluição: 4 horas

Repouso: 12 horas

Concentração (em massa): 0,1%

Filtração em filtro millipore 0,5µm unidade de filtro

Mellex - LCR

Curva de Calibração Padrões: Poliestireno

TABELA 4.1 Pontos da Curva de Calibração.

	TEMPO DE RETENÇÃO (min)	VOLUME DE ELUIÇÃO (ml)	MASSA MOLECULAR	log MASSA MOLECULAR	MASSA MOLECULAR CALCULADO	(%) RESIDUAL
1	18,300	18,300	1070000	6,029384	1101587	-2,867
2	19,683	19,683	460000	5,662758	438726	4,849
3	21,483	21,483	156000	5,193125	154346	1,072
4	23,033	23,033	66000	4,819544	67998	-2,938
5	24,700	24,700	28500	4,454845	28672	-0,601
6	25,183	25,183	22000	4,342423	22192	-0,867
7	26,367	26,367	11600	4,064458	11540	0,523
8	27,183	27,183	7000	3,845098	7118	-1,654
9	27,733	27,733	5050	3,703291	5042	0,149
10	28,417	28,417	3250	3,511883	3202	1,487
11	29,350	29,350	1700	3,230449	1632	4,165
12	30,583	30,583	580	2,763428	598	-2,952

4.3 ANÁLISE TÉRMICA**Definição**

Grupo de técnicas nas quais uma propriedade física da substância (no sentido de substância e os seus produtos de reação) é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [96-98].

Na TABELA 4.2 tem-se a classificação das técnicas termoanalíticas usadas no presente trabalho de acordo com a propriedade física utilizada.

TABELA 4.2 Classificação das Técnicas Termoanalíticas [96-97].

PROPRIEDADE FÍSICA	TÉCNICA(S) DERIVADA(S)	ABREVIATURA ACEITÁVEL
Características Mecânicas	Medição Termomecânica Dinâmica	
Entalpia	Calorimetria Exploratória Diferencial*	DSC
Massa	Termogravimetria	TG

* A confusão surgida acerca desse termo parece ser resolvida separando-se duas modalidades: DSC com compensação de potência e DSC com fluxo de calor.

Nomenclatura

No presente trabalho as definições dos termos, os padrões e a apresentação dos resultados termoanalíticos, seguem as recomendações para a nomenclatura em análise térmica [96-97] publicadas pela União de Química Pura e Aplicada, (IUPAC), em conjunção com a Confederação Internacional de Análise Térmica, (ICTAC).

Medição Termomecânica Dinâmica

Técnica na qual o módulo dinâmico e/ou de amortecimento de uma substância é medido sob condição de carga oscilatória em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura [96-97].

Na Medição Termomecânica Dinâmica o efeito de volume (“bulk”) na amostra molecular é medido tendo como respostas variações na energia interna. Estas variações envolvem estrutura cristalina, vibrações da rede e estados físicos e químicos as quais podem resultar em variações da forma ou tamanho da amostra sólida. Este fato é resultado da dissipação de energia proveniente do movimento relativo das moléculas (resposta viscosa) ou energia armazenada, a qual é liberada com a remoção da carga (resposta elástica). Assim, a resposta da Medição Termomecânica Dinâmica é uma combinação do comportamento de expansão e do efeito viscoelástico. A resposta viscosa é dependente do tempo, todavia a resposta elástica é independente do tempo. Desta forma, o efeito viscoelástico pode ser resolvido nas suas duas componentes pelo uso do “tempo de prova” - a frequência. A tensão resultante na amostra submetida à carga oscilatória contínua, será também oscilatória na mesma frequência, mas fora de fase em relação à deformação de solitação por uma quantidade que depende da resposta relativa elástica e viscosa [98].

Equipamento e Condições Operacionais - No presente trabalho, todos os dados da Medição Termomecânica Dinâmica foram obtidos em um equipamento marca Netzsch, modelo DMA 242.

Foram empregadas as seguintes condições operacionais para a medida feita com filme “termoprensado” da PSF1700 com espessura de 95,0 μm : dimensão 10,0X4,5 mm; modo de deformação tensão (estática 8,30 N/mm^2 e dinâmica 3,33 N/mm^2); frequência 10,0 Hz; Taxa de aquecimento 2,0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$; e faixa de temperatura -150 a 300 $^{\circ}\text{C}$.

Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC

Técnica na qual a entalpia de uma substância (no sentido de substância e os seus produtos de reação) é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [96-97].

O registro da curva DSC representa a diferença de energia fornecida a substância e o material referência em função da temperatura, enquanto a substância e o material referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura. Variações de temperatura na amostra são devidas às transições entálpicas endotérmicas ou exotérmicas ou reações causadas por mudanças de fase, fusão, inversão da estrutura cristalina, ebulição, sublimação e vaporização, reações de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, reações de oxidação, destruição da estrutura cristalina, e outras reações químicas.

A posição da temperatura (eixo x), forma, e número de picos são usados para propósitos de identificação qualitativa de uma substância, ao passo que a área dos picos, desde que sejam relacionados com a entalpia de reação, são usados para medidas quantitativas da substância reativa presente ou para determinações termoquímicas. Devido a vários fatores que afetam a curva DSC de uma amostra, à temperatura do pico e a forma dos picos são de natureza qualitativa. Geralmente, todavia, as curvas não são reprodutíveis para qualquer instrumento. Pelo uso de várias substâncias de calibração, à área do pico da curva pode ser relacionada ao calor de reação, transição, polimerização, fusão, etc. Ou, se o calor de reação é conhecido, a quantidade de substância reagente pode ser determinada.

Qualquer fenômeno que produza variação entálpica na capacidade calorífica (transição de segunda ordem), pode ser detectado pela técnica DSC. Este fenômeno é causado por variações fundamentais no estado, composição química, reatividade molecular da substância, etc. A forma dos picos, como também a temperatura máximo e mínima do pico, é controlada basicamente pela cinética de reação, embora seja também influenciada pelo empacotamento da amostra, e parâmetros geométricos, taxa de aquecimento, atmosfera do forno e a fonte da temperatura de referência. Ainda mais sutil, as mudanças na linha base

podem estar relacionadas com variações de calor específico da amostra; este é um parâmetro importante na determinação da transição vítrea, T_g , em polímeros. A área do pico é determinada por mudanças entálpicas e também por fatores instrumentais tais como tamanho, condutividade térmica e calor específico da amostra.

Equipamento e Condições Operacionais - No presente trabalho, todos os dados de DSC foram obtidos em um calorímetro exploratório diferencial TA Instruments, modelo DSC 2010.

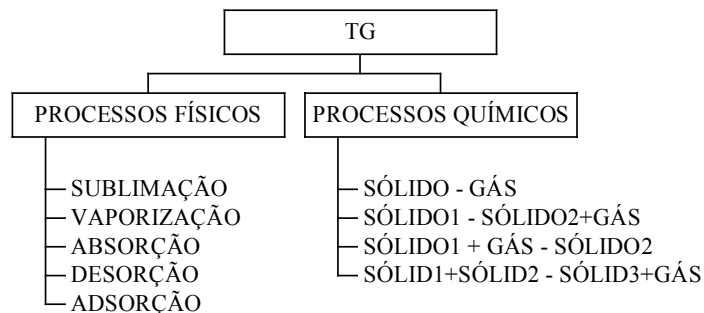
Foram empregadas as seguintes condições operacionais: massa da amostra 5,0 a 22,0 mg; suporte de amostra e de referência de alumínio selada; faixa de temperatura 0 a 300 °C; Taxa de aquecimento 10 e/ou 20 °Cmin⁻¹; e nitrogênio com vazão de 100 mLmin⁻¹ como gás de purga.

Termogravimetria, TG

Técnica na qual a massa é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura [96-97].

O registro é a curva TG ou termogravimétrica; a massa deve ser colocado em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a temperatura (T) em abcissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.

Eventos Detectáveis por Termogravimetria TG - Variações de massa (geralmente perda de massa) as quais podem ser detectadas pela termogravimetria encontram-se resumidas no ESQUEMA 4.1.



ESQUEMA 4.1 Variações de massa detectadas por TG.

Termogravimetria Derivada, DTG

Técnica que fornece a derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura.

Equipamento e Condições Operacionais - No presente trabalho, todas os dados de TG, foram obtidos em um módulo termogravimétrico TA Instruments, modelo TGA 2050.

Foram empregadas as seguintes condições operacionais: massa da amostra 5,0 a 7,0 mg; suporte de amostra em alumina e/ou platina; faixa de temperatura 25 a 900 °C; Razão de aquecimento 10 e/ou 20 °Cmin⁻¹; nitrogênio como gás de purga com vazão na balança de 10 mLmin⁻¹ e 90 mLmin⁻¹ no forno.

4.4 PROCESSAMENTO DOS FILMES

Remoção de Umidade

Antes de realizar o processamento dos filmes, a Polisulfona na forma de grânulos foi submetida a uma secagem prévia para remoção da umidade. Como a Polisulfona absorve em torno de 0,3 % de umidade atmosférica durante o armazenamento, devemos reduzir este teor para cerca de 0,05 % através da secagem em estufa por três horas e trinta minutos, após os grânulos terem atingido a temperatura de 135 °C.

“Casting” ou Moldagem por Solvente

Filmes de diferentes espessuras compreendidas na faixa entre 3,0 a 68,0 µm foram preparados a partir de uma solução na concentração de 20% (m/m) em dicloro metano, CH₂Cl₂. Antes da confecção dos filmes esta solução foi mantida por um tempo mínimo de dez horas sob agitação até obter-se uma mistura límpida a temperatura ambiente. Os filmes foram obtidos pela extensão da solução sobre uma placa de vidro com auxílio de um extensômetro de barra fixa, com quatro faces de diferentes espessuras.

Para variar a velocidade de evaporação do solvente, dois procedimentos foram utilizados.

i) No caso de evaporação rápida - “casting/ER”, a extensão de cada solução foi realizada a temperatura ambiente e em seguida o sistema substrato/filme era deixado no interior de uma câmara termostatizada a 30 °C por um período de dois dias, para evaporação do solvente.

ii) Enquanto que no caso da evaporação lenta - “casting/EL”, a extensão de cada solução foi realizada em uma câmara através da qual passava-se ar seco e cuja atmosfera encontrava-se saturada do solvente, além de conter também recipientes distintos com nitrogênio líquido e pentóxido de fósforo. O conjunto substrato/filme era mantido dentro desta câmara saturada com o solvente por um período de dois dias. A seguir o conjunto era transferido para a câmara termostatizada a 30 °C, onde era deixado por um período de mais um dia.

O destacamento dos filmes da placa de vidro em ambos os casos era facilmente obtido pela imersão das placas em água destilada.

Para garantir a remoção total do excesso de solvente, todos os filmes de Polisulfona obtidos via “casting”, foram antes de qualquer medida experimental submetidos à secagem por um período de cinco dias em estufa a vácuo (pressão reduzida) na temperatura de 50 °C. A escolha desta temperatura de secagem foi feita levando-se em consideração a temperatura de ebulição do dicloro metano, 39,8 °C e o comportamento termomecânico dinâmico da Polisulfona, através do qual foi verificado que mudanças significativas no volume específico da Polisulfona só tem início a temperaturas superiores a 75 °C (ver item 5.2).

Na seqüência, todos os filmes de Polisulfona “casting”, antes e após, submetidos à secagem a vácuo na temperatura de 50 °C, foram caracterizados via técnicas termoanalíticas; Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC (item 5.3) e Termogravimetria, TG (item 5.4).

“Termoprensagem” ou “Termoformagem” ou “Compressing Molding”

Para processar os filmes via “termoprensagem” é necessário o conhecimento prévio das temperaturas de transições da Polisulfona. No presente trabalho esta caracterização físico-química foi feita através da técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC (item 5.3). Dados das Curvas DSC da Polisulfona em grânulos das classes PSF3500 e PSF1700 são mostradas nas FIGURAS 5.5 (a-d) e 5.6 (a-f) e TABELAS 5.3 e 5.4 respectivamente.

Por conseguinte, a janela de processabilidade da Polisulfona das classes PSF3500 e PSF1700 segundo as curvas DSC (item 5.3) mostradas nas FIGURAS 5.5 (a-d) e 5.6 (a-f) respectivamente, encontra-se na faixa de temperatura de 200 a 300 °C. Entretanto, convém assinalar com base nos resultados de TG/DTG que serão apresentados a posterior (item 5.4), que a estabilidade térmica da Polisulfona em grânulos, atinge valores de temperatura da ordem de 400 °C.

De maneira análoga à técnica “casting”, o polímero “termoprensado” deve ser processado sobre um substrato. No presente trabalho o material polimérico em grânulos foi colocado entre duas folhas de Poliimida.

O conjunto, Polisulfona em forma de grânulos e folhas de Poliimida inicialmente foi colocado por um minuto na termoprensa previamente aquecida a 300 °C, na ausência de pressão. Na seqüência, o sistema foi submetido a uma seqüência crescente de pressão-alívio de pressão, até atingir o valor máximo de 1,0 Kgf/cm², sendo que todo este procedimento foi realizado em um minuto. Finalmente, o sistema sofreu um resfriamento brusco em gelo (“quenching”).

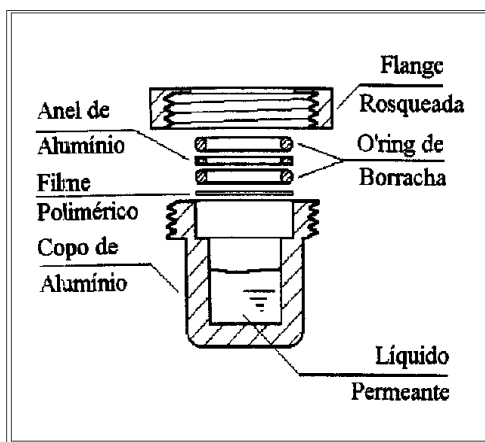
O destacamento dos filmes foi facilmente obtido no momento da separação das folhas de Poliimida.

4.5 MEDIDAS DAS ESPESSURAS

A espessura final dos filmes foi determinada com auxílio de um medidor de espessuras marca ELCOMETER, modelo 150FN com resolução de $\pm 2,0 \mu\text{m}$.

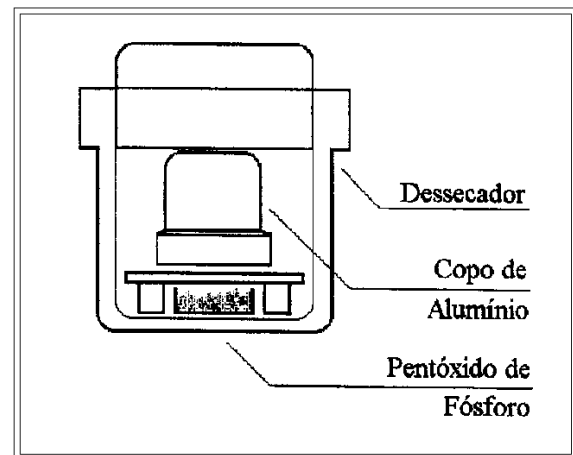
4.6 TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA

Os ensaios de transporte de água foram realizados com copo de Payne segundo norma ASTM-D-1653-52, em uma câmara isopiética, com atividade unitária da água por um período mínimo de 70 horas a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Foi utilizada a técnica de copo úmido onde água bidestilada era colocada no interior do copo, ESQUEMA 4.2 (a), e a câmara era mantida seca com pentóxido de fósforo, P_2O_5 - agente secante, ESQUEMA 4.2 (b). Neste caso a pressão de vapor da água a temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ é de $31,8 \text{ mmHg}$.



ESQUEMA 4.2 (a)

Representação esquemática detalhada do copo de Payne, utilizado nos ensaios de transporte d'água.



ESQUEMA 4.2 (b)

Representação esquemática da câmara isopiética, utilizada nos ensaios de transporte d'água.

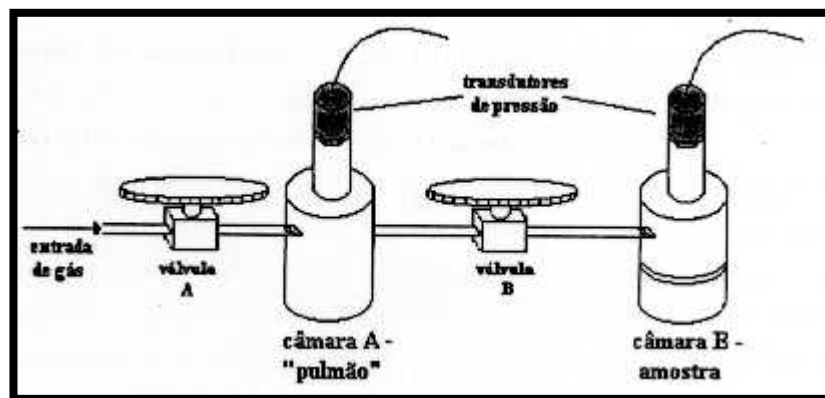
4.7 SORÇÃO DE CO_2

i) Medidas de Sorção de Equilíbrio de CO_2 - A determinação da quantidade de gás, CO_2 sorvida pelos filmes de Polissulfona foi realizada pelo método de decaimento de pressão deste gás em equipamento mostrado no ESQUEMA 4.3 [99] - similar ao descrito por KOROS, PAUL e ROCHA [100].

Amostras de filmes de Polissulfona cortadas sob formato de tiras, com massa total de aproximadamente 600 mg , foram inicialmente inseridas na câmara B. Os sinais de pressão zero indicados nos transdutores de pressão referentes as câmaras A e B foram assinalados. Na seqüência, foi feito vácuo em

ambas as câmaras por um período de 48 horas. As válvulas A e B foram então fechadas e o gás de permeação foi introduzido na câmara A até a pressão desejada, determinada pelos transdutores conectados a multímetros devidamente calibrados de tal forma a fornecerem diretamente os valores de pressão. O valor da pressão considerado é anotado após a estabilização do gás na câmara, o que permite determinar a quantidade de gás que entra no sistema, através da Lei dos Gases ($PV=nzRT$), visto que, o volume da câmara A é conhecido. Em seguida é feita a expansão do gás abrindo-se a válvula B.

A pressão na câmara B sofre uma queda contínua ao longo do tempo, devido ao gás sorvido pelo polímero. Quando ocorre a estabilização da pressão, a amostra atinge sua concentração de equilíbrio nesta pressão. Assim, foram determinadas as pressões nas câmaras A e B, o que permitiu determinar a quantidade de gás em cada câmara através do uso da Lei dos Gases e usando-se o valor do volume da câmara B menos o volume da amostra. A diferença entre a soma destas quantidades e a quantidade de gás inicial na câmara A, resulta na quantidade de gás sorvida pela amostra.



ESQUEMA 4.3 Equipamento para medidas de sorção de equilíbrio de gás a várias pressões de equilíbrio [99].

Este mesmo procedimento é repetido para determinação de equilíbrio em pressões maiores, após a introdução de mais gás na câmara A. As isotermas de sorção de equilíbrio foram então determinadas até a pressão máxima de 30 bar.

ii) Condições Operacionais do Experimento

As medidas de sorção e calibração dos volumes das câmaras A e B, foram realizadas com todo o sistema descrito no ESQUEMA 4.3, imerso em banho de água ultratermostatizado, a temperatura de $35,0 \pm 0,2$ °C.

iii) Calibração dos Volumes das Câmaras A e B - A calibração foi realizada em duas etapas: inicialmente, foi variada continuamente a

quantidade do gás nitrogênio inserido dentro do sistema e os valores de pressão em ambas às câmaras foram assinalados em cada caso deixando-se a válvula B aberta. Assim, foi obtido a relação entre os volumes das câmaras A e B. Na etapa seguinte, o mesmo procedimento de variação de pressão foi realizado e os respectivos valores de pressão foram assinalados, todavia, o volume na câmara B foi modificado pela introdução de uma esfera metálica de volume bem definido. Desta forma, outra relação entre os volumes A e B foi obtida, possibilitando a determinação de cada volume por meio da solução do sistema dessas duas equações. Com este procedimento foi encontrado para CELA 1 um volume de $9,876 \text{ cm}^3$ para câmara A e um volume de $11,274 \text{ cm}^3$ para câmara B; e para CELA 2 um volume de $8,481 \text{ cm}^3$ para câmara A e um volume de $8,541 \text{ cm}^3$ para câmara B.

4.8 OTIMIZAÇÃO MULTIVARIADA DO ENVELHECIMENTO FÍSICO DOS FILMES DA PSF1700

No presente trabalho de pesquisa a otimização multivariada do envelhecimento físico dos filmes da classe PSF1700 processados via “casting/EL” e “termoprensagem”, foi realizada por meio da técnica de Planejamento Fatorial.

No sentido de conhecer os níveis das principais variáveis que fornecem a melhor resposta nas propriedades de transporte, sorção e morfologia dos filmes de Polissulfona, a otimização multivariada do envelhecimento físico foi inicialmente feita nos filmes processados via “Casting” com evaporação lenta do solvente, cujas espessuras encontravam-se na faixa de $5,0$ a $15,0 \mu\text{m}$ – fase δ (item 6.1).

No método de otimização de Planejamento Fatorial Completo aplicado no envelhecimento físico dos filmes de Polissulfona, o quadro de evolução dos resultados foi feito com o auxílio do método analítico de sorção de gases. Assim, tivemos ao nosso dispor o quadro de evolução dos resultados com as modificações impostas às variáveis.

É óbvio que a otimização do envelhecimento físico dos filmes “casting/EL” da classe PSF1700 fez uso dos valores das variáveis e dos resultados quantificados anteriormente através dos resultados dos métodos analíticos de transporte de vapor de água e sorção de CO_2 . Desta forma, foram propostos planejamentos experimentais, onde as variáveis fez uso de diferentes valores em cada experimento.

A elaboração do método de otimização multivariada do Planejamento Fatorial Completo [90-91] sobre o envelhecimento físico dos filmes “casting/EL” da classe PSF1700, consiste primeiramente na seleção dos fatores ou variáveis que se deseja otimizar no tratamento térmico, ou seja, na

seleção dos fatores que se otimizadas durante o tratamento térmico, apresentam influências significativas sobre os resultados das propriedades de transporte, sorção e morfologia dos filmes. A otimização dos fatores no tratamento térmico permite também selecionar as variáveis independentes que apresentam efeitos de interação sinérgico ou antagônico.

Na seqüência, após a escolha dos fatores ou variáveis, foram fixados os limites que os fatores podiam variar, isto é, os níveis que impostos aos fatores escolhidos na realização dos ensaios. No presente estudo, a seleção dos fatores otimizados no tratamento térmico e seus respectivos níveis estão descritos no QUADRO 4.1.

QUADRO 4.1 Níveis dos fatores do planejamento fatorial 2^3

NÍVEL	FATOR (1)	FATOR (2)	FATOR (3)
(-)	179 °C	1 h	no próprio bloco
(+)	199 °C	2 h	a temperatura ambiente

Fator (1) = $T_g \pm 10$ °C ($T_g = 189$ °C determinada via curvas de DSC - item 5.3)

Fator (2) = Tempo de Isotherma em $T_g \pm 10$ °C

Fator (3) = resfriamento

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Nos QUADROS 4.2(a-b) é mostrado o planejamento fatorial 2^3 desenvolvido no presente trabalho.

QUADRO 4.2 (a) Planejamento Fatorial 2^3 para o tratamento térmico dos filmes de Polisulfona, PSF1700.

Ensaio Experimental	F1	F2	F3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

QUADRO 4.2 (b) Planejamento fatorial 2^3 para o tratamento térmico dos filmes de Polissulfona PSF1700.

Ensaio Experimental	$T_g \pm 10$ °C	Tempo de Isotherma (h) em $T_g \pm 10$ °C	“quenching”
1	179	1	no próprio bloco
2	199	1	no próprio bloco
3	179	2	no próprio bloco
4	199	2	no próprio bloco
5	179	1	a temperatura ambiente
6	199	1	a temperatura ambiente
7	179	2	a temperatura ambiente
8	199	2	a temperatura ambiente

Tendo ao nosso dispor o quadro dos resultados obtidos nos oito ensaios experimentais, é feita a interpretação dos fatores principais e das interações destes. Assim, é obtido a superfície de resposta, indicando quais os fatores e seus respectivos níveis que realmente apresentam influencias significativas no envelhecimento físico dos filmes de Polissulfona.

4.9 ENVELHECIMENTO FÍSICO DOS FILMES DA PSF1700

O envelhecimento físico feito através do tratamento térmico dos filmes da classe PSF1700 processados via “casting/EL” e “termoprensagem”, foi realizado em tubos de vidro conectados a um sistema de linha de vácuo e inseridos em bloco de aquecimento com programação de temperatura controlada.

O tratamento térmico a que foram submetidos os filmes “casting/EL” e “termoprensados” da classe PSF1700 foi elaborado com base nos dados termoanalíticos de Medição Termomecânica Dinâmica (item 5.2), Calorimetria Exploratória Diferencial (item 5.3) e Termogravimetria (item 5.4) e consiste da secagem e impressão da história térmica .

Abaixo estão descritas de forma generalizada as etapas do tratamento térmico a que os filmes “casting/EL” e “termoprensados” da PSF1700 foram submetidos. Os valores de T_g , tempo de isoterma e tipo de “quenching” são determinados segundo as condições definidas em cada um dos oito ensaios experimentais do Planejamento Fatorial 2^3 , mostrados nos QUADROS 4.1 e 4.2 (a-b).

- (1) Aquecimento a uma razão de $2 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ até $67 \text{ }^\circ\text{C}$;
- (2) Isotherma de 5 h em $67 \text{ }^\circ\text{C}$;
- (3) Aquecimento a uma razão de $4 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ até $150 \text{ }^\circ\text{C}$;
- (4) Isotherma de 20 h em $150 \text{ }^\circ\text{C}$;

- (5) Aquecimento a uma razão de $2\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $T_g \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- (6) Isotherma em $T_g \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$; e
- (7) “Quenching” – resfriamento a uma razão de $50\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ quando feito à temperatura ambiente e razão de $1,3\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ quando feito no próprio bloco aquecido (bloco onde foi feito o tratamento térmico).

Os objetivos das etapas envolvidas no tratamento térmico acima são os seguintes: Etapas (1-4) - secagem sub- T_g por tempo prolongado com finalidade remover solvente residual e umidade do filme; Etapas (5-6) - o aquecimento a uma razão de $2\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ até $T_g \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a subsequente isoterma em $T_g \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ tem como intento imprimir a história térmica no filme; Etapa (7) – congelar a história térmica do filme.

CAPÍTULO V

CARACTERIZAÇÃO DA POLISULFONA BISFENOL A

5.1 DISTRIBUIÇÕES DAS MASSAS MOLECULARES DA PSF3500 E DA PSF1700

No presente trabalho foram utilizadas duas classes de Polisulfonas de origem comercial, marca UDEL na forma de grânulos denominadas PSF1700 e PSF3500. Segundo o fabricante as Polisulfonas PSF1700 e PSF3500 diferem em massas moleculares, no presente trabalho esta diferença foi quantificada. As determinações das distribuições das massas moleculares da PSF1700 e PSF3500, foram feitas através da técnica de cromatografia de permeação em gel, GPC. Nas FIGURAS 5.1 e 5.2 são mostradas as curvas de distribuição das massas moleculares das classes PSF1700 e PSF3500 respectivamente. Os valores da massa molecular numérica média, \overline{M}_n , massa molecular ponderal média, \overline{M}_w , massa molecular Z média, \overline{M}_z , e polidispersividade ou polidispersão ($=\overline{M}_w/\overline{M}_n$) são mostrados nas TABELAS 5.1. A TABELA 5.2 e a FIGURA 5.3 compararam valores de Área (%) e de log PM entre a PSF1700 e PSF3500.

TABELA 5.1 Médias das massas moleculares e polidispersividade das PSF.

AMOSTRA	ÁREA (%)	\overline{M}_n (Daltons)	\overline{M}_p (Daltons)	\overline{M}_w (Daltons)	\overline{M}_z (Daltons)	\overline{M}_{z+1} (Daltons)	$\frac{\overline{M}_{z+1}}{\overline{M}_w}$	$\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w}$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
PSF1700	100	36506	56267	60055	87115	115127	1,9171	1,4506	1,6450
PSF3500	100	37245	57242	61527	89188	117210	1,9050	1,4495	1,6519

TABELA 5.2 Valores do log PM para a PSF1700 e PSF3500.

PSF1700										
ÁREA (%)	10,15	20,22	30,11	40,11	50,08	60,00	64,31	57,96	43,99	33,05
log PM	4,045	4,224	4,346	4,446	4,544	4,653	4,750	4,873	4,994	5,071
PSF3500										
ÁREA (%)	10,20	20,09	30,23	40,04	50,25	59,90	61,97	57,92	43,98	32,87
log PM	4,058	4,240	4,365	4,468	4,574	4,697	4,755	4,862	4,998	5,079

Nos valores mostrados na TABELA 5.1, obtidos a partir das curvas das FIGURAS 5.1 e 5.2, podemos constatar que a PSF1700 possui valores

menores de massa molecular numérica média, M_n , e massa molecular ponderal média, M_w , que a PSF3500. Isto era esperado, pois segundo a ficha técnica do material, a PSF1700 pertence à classe moldagem e a PSF3500 a classe extrusão.

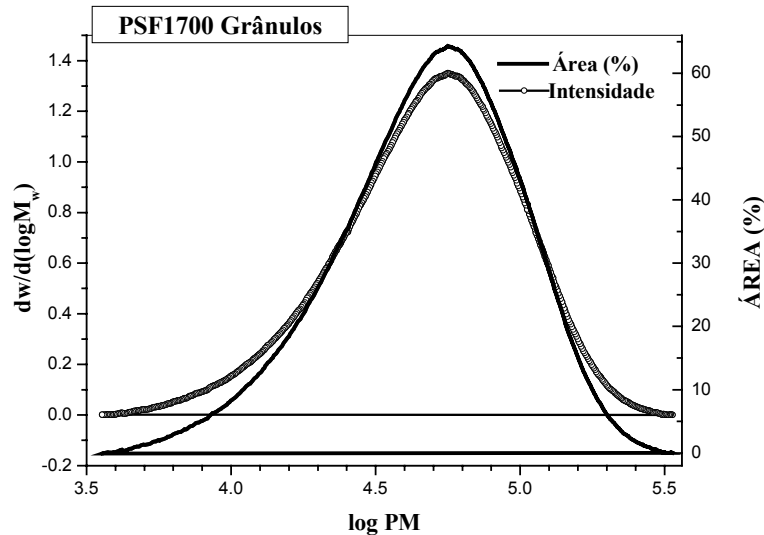


FIGURA 5.1 Curva de distribuição da massa molecular para PSF1700.

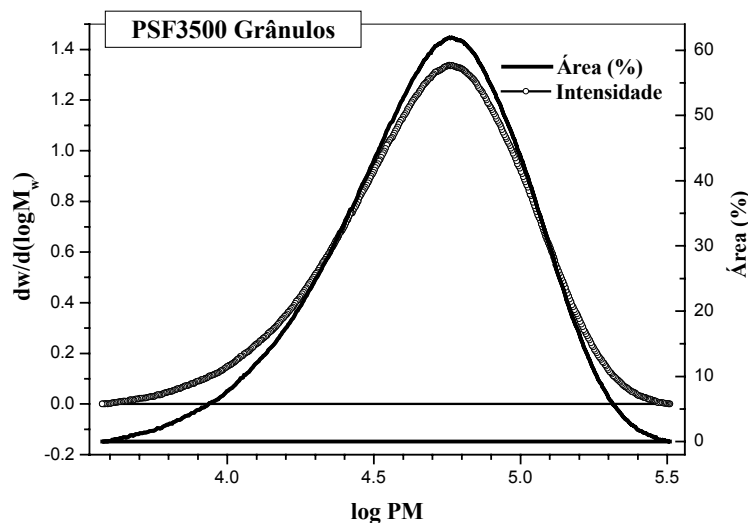


FIGURA 5.2 Curva de distribuição da massa molecular para PSF3500.

Apesar do valor da polidispersividade encontrado para a PSF1700 não mostrar uma diferença significativa em relação aquela da PSF3500, a comparação gráfica das curvas mostradas na FIGURA 5.3 caracteriza a PSF1700 como um material um pouco mais heterogêneo com uma curva de

distribuição de peso molecular ligeiramente mais larga, principalmente para valores de log PM entre 4,07 e 4,80.

Ainda considerando-se a comparação das curvas de distribuição das massas moleculares na FIGURA 5.3, é possível observar que a curva para a PSF3500 segue mais de perto o modelo de distribuição normal ou gaussiana, todavia, para valores de log PM maiores que 5,00, pode ser observado um ligeiro deslocamento para direita desta curva o que justifica o valor ligeiramente maior na polidispersividade deste material.

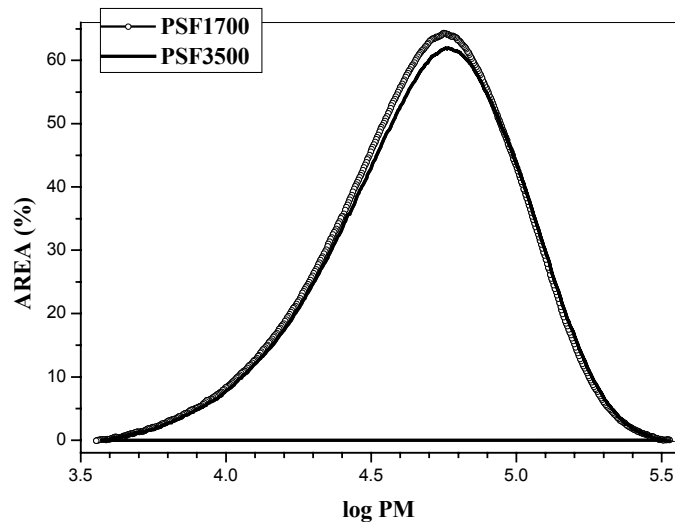


FIGURA 5.3 Comparação das curvas de distribuição da massa molecular da PSF1700 e PSF3500.

5.2 MEDIÇÃO TERMOMECCÂNICA DINÂMICA DA PSF1700

Os movimentos moleculares da Polissulfona em filmes “termoprensados” da classe PSF1700, foram caracterizados através do uso da técnica de Medição Termomeccânica Dinâmica (módulo de equipamento DMA), com o propósito de identificar as regiões de temperatura onde a Polissulfona exhibe relaxações e, por conseguinte, correlacionar estas informações com os resultados das demais Técnicas de Análise Térmica (DSC item 5.3 e TG item 5.4), resultados de Transporte de Água (item 6.1) e Sorção de CO₂ (item 6.2) estudados no presente trabalho.

A Polissulfona exhibe varias regiões de temperatura onde ocorrem processos de relaxação, e cada um destes pode estar associado com um processo molecular específico. As relaxações para a PSF1700 podem ser visualizadas nas curvas da caracterização Termomeccânica Dinâmica mostrada nas representações gráficas das FIGURAS 5.4 (a-d), onde a partir destas podemos assinalar as relaxações α , β e γ . A magnitude e a temperatura assinalada dos processos de relaxação secundária para a PSF1700, podem ter influência significativa nas propriedades do estado vítreo bem como podem ser correlacionados com a resistência ao impacto e com a permeabilidade de gases [101].

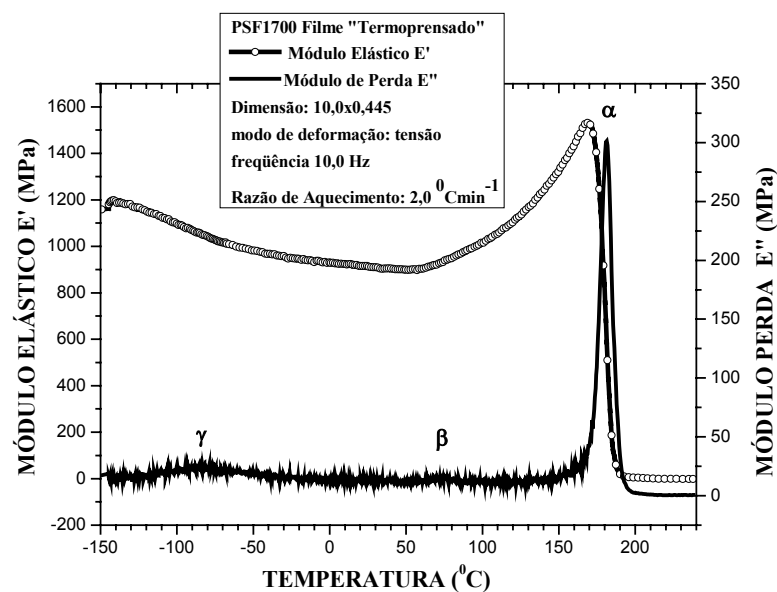


FIGURA 5.4 (a) Curva de Medição Termomeccânica Dinâmica para a PSF1700 representada em função do módulo elástico, E' e módulo de perda, E'' .

i) Relaxação α ($T_g = 213$ °C) – Segundo a representação gráfica da $\tan \delta$ versus temperatura mostrada na FIGURA 5.4 (b), a transição vítrea é iniciada em 150 °C e finda em 212 °C, podendo ser também detectada em todas

as demais representações gráficas das curvas de medição termomecânica dinâmica como uma descontinuidade. Em termos da nomenclatura comumente utilizada, a relaxação α para os polímeros amorfos corresponde ao início dos movimentos moleculares em larga escala, associados à transição da fase vítrea para a fase borrachosa.

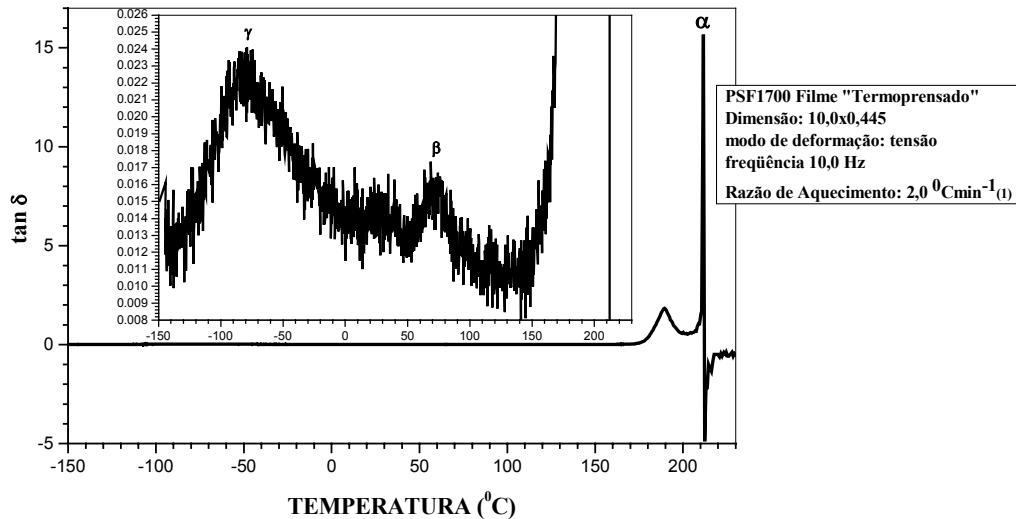


FIGURA 5.4(b) Curva de Medição Termomecânica Dinâmica para PSF1700 representada em função da $\tan \delta$.

ii) Relaxação β (72 °C) – De acordo com a representação gráfica mostrada na FIGURA 5.4 (b) o processo de relaxação β é iniciado em torno de 52 °C estendendo-se até 99 °C. Nas demais representações gráficas das curvas de Medição Termomecânica Dinâmica é caracterizado por um mínimo em 54 °C na inclinação da curva do Módulo Elástico, E' - FIGURA 5.4 (c), e com um pico na curva do Módulo de Perda, E'' - FIGURA 5.4 (d). O pico de amortecimento β para Policarbonatos e materiais relacionados (para o presente estudo - Polissulfona Bisfenol A, PSF) é freqüentemente atribuído a ambos fatores: defeitos de empacotamento do estado de não equilíbrio gerados no processamento da amostra durante a etapa de “quenching” [102] ou devido às tensões de orientação introduzidas durante o processamento da amostra [103-105]. O pico deste processo de relaxação é pequeno e largo podendo ser reduzido ou eliminado por meio de tratamento térmico [102-105]. É interessante observar que a extensão do pico da relaxação β , finda próximo ao início da temperatura de transição vítrea e devido ao estado de não equilíbrio termodinâmico do estado vítreo, este movimento molecular exibido pela PSF 1700, provavelmente pode atuar como um precursor do início dos movimentos cooperativos de longo alcance da cadeia principal, que marcam a transição

vítrea. Tanto que, a esta relaxação secundária considera-se o movimento de grupos laterais da cadeia principal da macromolécula.

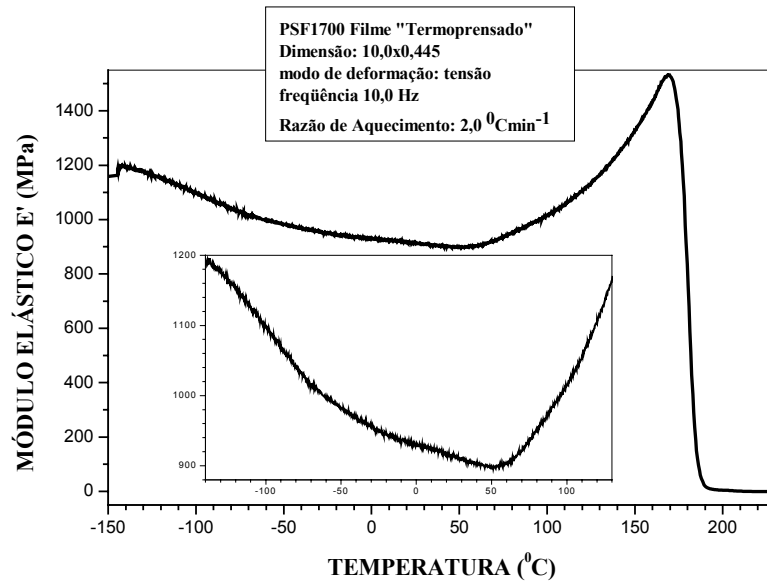


FIGURA 5.4 (c) Curva de Medição Termomecânica Dinâmica para PSF1700 representada em função do módulo elástico, E'.

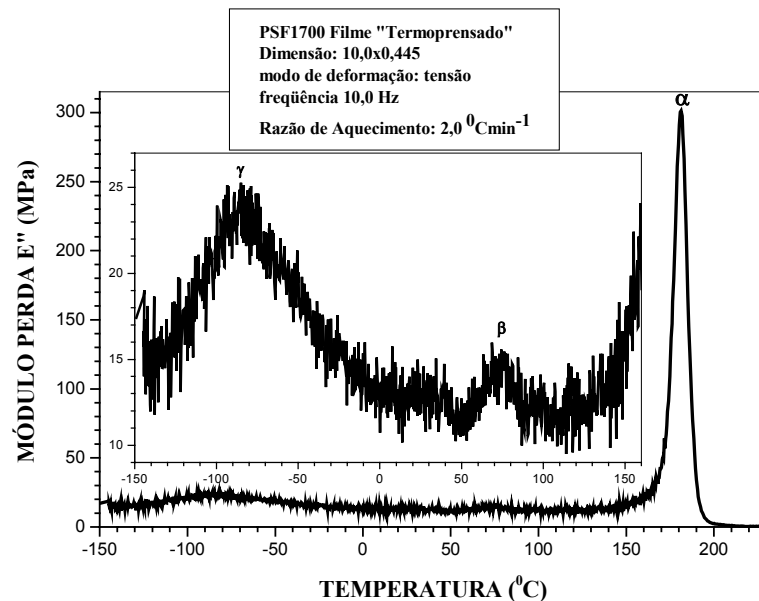


FIGURA 5.4 (d) Curva de Medição Termomecânica Dinâmica para PSF1700 representada em função do módulo de perda, E''.

iii) Relaxação γ (-80 °C) – A partir da representação gráfica mostrada na FIGURA 5.4 (b) o processo de relaxação γ é iniciado em -135 °C

estendendo-se até $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nas demais representações gráficas das Curvas de Medição Termomecânica Dinâmica é caracterizado por uma acentuada inclinação na curva do Módulo Elástico, E' - FIGURA 5.4 (c), e um pico acentuado na curva do Módulo de Perda, E'' - FIGURA 5.4 (d). O pico de dispersão γ dos Policarbonatos e materiais relacionados (para o presente estudo - Polissulfona Bisfenol A, PSF) é freqüentemente associado à dureza ou resistência ao impacto nos polímeros vítreos [106], entretanto existe grande controvérsia na literatura a respeito da origem molecular da relaxação γ [101,107-115]. O ponto principal desta controvérsia reside no fato de não existir atualmente um modelo do processo de relaxação molecular satisfatório, que possa explicar e quantificar de fato a correlação da relaxação γ com os movimentos sincronizados da unidade fundamental, movimentos de vibração local (anel fenil e outros movimentos do grupo fenileno) e os movimentos de longo alcance em polímeros aromáticos amorfos. Além do mais, não deve ser descartada a possibilidade de interação e cooperação entre os diferentes movimentos. Existe um consenso geral entre os autores mais recentes [101] de que todas as porções da unidade fundamental dos Policarbonatos e materiais relacionados participam da relaxação γ , mas a natureza exata dos movimentos moleculares envolvidos e o grau de participação dos fatores intramoleculares e intermoleculares, permanecem indeterminados e portando sendo objeto de constantes investigações científicas.

Existem evidências de que os fatores intramoleculares mostram-se como sendo a principal barreira para a relaxação γ . A densificação do polímero através de tratamento térmico tem se mostrado ineficiente no sentido de modificar a temperatura da relaxação γ [102-105,116]. Por outro lado, a adição de antiplastificante pode ser usada para diminuir ou mesmo eliminar a relaxação γ [114]. Através do uso das técnicas de Espalhamento de raios X de baixo ângulo e ^2H MRN, FISCHER e outros [115] racionalizaram estas informações em termos das flutuações do volume livre local. Segundo estes autores o tratamento térmico apenas elimina grandes defeitos na matriz polimérica sem afetar as flutuações do volume livre local. Diferentemente, aditivos antiplastificantes diminuem as flutuações do volume livre pela diminuição da mobilidade molecular, e assim, provocando um grande efeito na relaxação γ . Experimentalmente, o que se tem observado é que o tratamento térmico sub T_g tem apenas um pequeno efeito no volume livre, ao passo que a aditivos antiplastificantes tem efeito marcante [25, 52, 114-115, 117]. Estes argumentos tendem a favorecer os movimentos de reorientação de pequena amplitude, que não precisam necessariamente ser intermolecularmente cooperativos, como sendo a origem da dispersão γ .

5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL, DSC, DA PSF3500 E DA PSF1700

Grânulos e filmes de Polissulfona PSF3500 e PSF1700, foram caracterizados via técnica termoanalítica de Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC, as curvas DSC e os dados tabelados são mostradas nas FIGURAS 5.5 (a-f) e 5.6 (a-p) e TABELAS 5.3 e 5.4 respectivamente.

Nas FIGURAS 5.5 (a-d) e 5.6 (a-f), são mostradas Curvas DSC da primeira e segunda varredura, para Polissulfona em grânulos das classes PSF3500 e PSF1700 respectivamente. O valor da temperatura de transição vítrea PADRÃO para cada classe de Polissulfona é a MÉDIA da temperatura de transição vítrea das curvas DSC obtida das Referências I e II para a PSF3500 e das Referências III* e IV* para a PSF1700 (ver TABELAS 5.3 e 5.4 – valores sombreados). Para todas as demais curvas DSC da Polissulfona em grânulos das classes PSF3500 e PSF1700, a MÉDIA da temperatura de transição vítrea será sempre a temperatura considerada na presente discussão (ver TABELAS 5.3 e 5.4).

A partir das curvas DSC para a PSF1700 em grânulos, segunda varredura, mostradas nas FIGURAS 5.6 (a-f), podemos assinalar uma mudança na linha base em torno da temperatura inicial de 180 °C, estendendo-se até aproximadamente 192 °C, cuja temperatura de transição vítrea PADRÃO, T_g , ocorre em 188 °C. Como era de se esperar, mesmo comportamento é verificado nas curvas DSC para a Polissulfona PSF3500 em grânulos, mostradas nas FIGURAS 5.5 (a-d) e cuja temperatura de transição vítrea PADRÃO, T_g , ocorre em 189 °C.

Por conseguinte, a janela de temperatura de processabilidade da Polissulfona para as classes PSF3500 e PSF1700 segundo as curvas de DSC mostradas na FIGURA 5.5 (a-d) e 5.6 (a-f) respectivamente, encontra-se na faixa de temperatura de 200 a 300 °C. Entretanto, convém assinalar com base nos resultados de TG/DTG que serão apresentados a posterior (item 5.4), que a estabilidade térmica da Polissulfona em grânulos, atinge valores de temperatura da ordem de 400 °C.

Curvas DSC para filmes “casting/EL” das classes PSF3500 e PSF1700 são mostradas nas FIGURAS 5.5 (e-f) e 5.6 (g-n) respectivamente, e para filmes “termoprensados” da classe PSF1700 são mostradas nas FIGURAS 5.6 (o-p). As TABELAS 5.3 e 5.4 mostram as temperaturas de transição vítrea destes filmes para primeiras e segundas varreduras.

Todas as curvas DSC da primeira varredura para os filmes “casting/EL” das classes PSF3500 e PSF1700, na faixa de temperatura entre 30 a 120° C, apresentam uma transição não observada no material original

(grânulos). Esta transição endotérmica pode ser atribuída provavelmente a um processo de relaxação dos grupos laterais da Polisulfona e em torno de 75 °C o pico desta transição apresenta seu mínimo. Corroborando com os resultados das curvas de Medição Termomecânica Dinâmica (item 5.2), sugere-se ser esta transição aquela relativa à transição β .

TABELA 5.3 Temperaturas de transição vítrea, T_g , de grânulos e filmes para PSF3500, obtidas das curvas DSC nas seguintes condições: Razão de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹; Porta amostra de alumínio selada; e gás de purga nitrogênio com fluxo de 100 mLmin⁻¹.

PSF3500**	FIG.	T_g (°C)			
		1° varredura	ER (%)	2° varredura	ER (%)
GRÂNULOS					
Referência I	5.5(a)	186,40		189,28	
Referência II	5.5(b)	185,57		188,94	
MÉDIA		185,99±0,59		189,11±0,24	
Referência III*	5.5(c)	186,58		187,75	
Referência IV*	5.5(d)	186,32		186,80	
MÉDIA		186,45±0,18		187,28±0,67	
FILMES “casting/EL”					
após vácuo (10µm)	5.5(e)	186,04	0,02	189,79	0,35
após vácuo (20µm)	5.5(f)	186,00	5e-3	190,41	0,68

*Razão de Aquecimento de 10 °Cmin⁻¹ e remoção de umidade.

**Todos os resultados da TABELA referem-se ao mesmo lote de PSF3500.

No sentido de elucidar melhor esta transição endotérmica em torno de 75 °C, que aparece nas curvas DSC dos filmes de Polisulfona processados via “casting/EL”, foi feito um tratamento térmico no próprio equipamento de DSC nos filmes da PSF1700 como mostram as curvas DSC para a primeira varredura nas FIGURAS 5.6 (g) e 5.6 (j). Apesar do tratamento térmico ter sido feito a uma temperatura acima da suposta temperatura de transição β (75 °C) nas curvas DSC da primeira varredura, a transição endotérmica em torno de 75 °C está nitidamente presente nas curvas DSC da segunda varredura. Isto mostra que a transição não está relacionada unicamente a possível evaporação do solvente remanescente na matriz. Para confirmar esta hipótese, curvas DSC foram feitas para filmes “termoprensados” da PSF1700 como mostrado nas FIGURAS 5.6 (o-p). Constatamos novamente a presença da transição endotérmica em torno de 75 °C na curva DSC da primeira varredura o que permite então atribuir esta transição como sendo β .

TABELA 5.4 Temperatura de transição vítrea, T_g , de grânulos e filmes para PSF1700 obtida das curvas DSC nas seguintes condições: Razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$; Porta amostra de alumínio selada; e gás de purga nitrogênio com vazão de 100 mLmin^{-1} .

PSF1700****	FIG.	T_g ($^\circ\text{C}$)		T_g ($^\circ\text{C}$)	
		1 $^\circ$ varredura	ER (%)	2 $^\circ$ varredura	ER (%)
GRÂNULOS					
Referência I*	5.6(a)	186,23		188,73	
Referência II*	5.6(b)	187,62		189,43	
MÉDIA		186,93±0,98		189,08±0,50	
Referência III**	5.6(c)	188,14		188,50	
Referência IV**	5.6(d)	187,35		188,15	
MÉDIA		187,75±0,55		188,33±0,25	
Referência V***	5.6(e)	187,51		188,81	
Referência VI***	5.6(f)	186,88		188,67	
MÉDIA		187,20±0,44	0,29	188,74±0,10	0,21
FILMES					
“Casting/EL”					
antes vácuo (4,28 μm)	5.6(g)	-		186,31	1,07
após vácuo (4,63 μm)	5.6(h)	186,54	0,64	188,33	-
antes vácuo (4,28 μm)	5.6(i)	186,57	0,63	186,93	0,74
após vácuo (4,63 μm)	5.6(j)	-		185,89	1,29
antes vácuo (5,79 μm)	5.6(k)	187,07	0,36	189,11	0,41
após vácuo (5,97 μm)	5.6(l)	189,71	1,04	189,90	0,83
antes vácuo (9,82 μm)	5.6(m)	187,95	0,10	188,37	0,02
após vácuo (9,10 μm)	5.6(n)	189,54	0,95	190,34	1,06
“Termoprensados”					
(94,20 μm)	5.6(o)	187,81	0,03	187,50	0,44
(95,50 μm)	5.6(p)	188,39	0,34	187,12	0,64

* Razão de Aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$.

** Razão de Aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ e remoção de umidade.

*** Razão de Aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ – imersão em H_2O por 12 horas.

**** Todos os resultados da TABELA referem-se ao mesmo lote de PSF1700.

Assim, a princípio parece que a transição β é fortemente dependente da conformação que a Polissulfona adquire no processamento, ou seja, da velocidade de remoção de calor no caso dos filmes “termoprensados” ou da velocidade de evaporação do solvente no caso dos filmes “casting/EL”. Acentuar a transição β é encontrar uma relação entre o efeito de velocidade de evaporação do solvente (ou remoção de calor) e a densidade de empacotamento final.

No entanto, vale ressaltar que, as diferenças de espessura dos filmes na faixa estudada (5 a 20 μm) no caso dos filmes “casting/EL” e (94 a 96 μm) no caso dos filmes “termoprensados” aparentemente não exercem influência no aparecimento da transição β nas curvas DSC da primeira varredura. Todavia, através de uma observação cuidadosa, levando-se em conta à escala de fluxo de calor, verifica-se que nos filmes “casting/EL” o aumento da espessura favorece a intensidade da transição β , sugerindo portanto que os filmes com menores espessuras provavelmente tem a sua fração em volume livre ou densidade de empacotamento mais próxima do valor correspondente ao equilíbrio, isto está mostrado nas FIGURAS 5.6 (g-n). No caso dos filmes “termoprensados” - FIGURAS 5.6 (o-p), a intensidade da transição β nas curvas DSC da primeira varredura é inferior a observada para os filmes “casting/EL” com espessura na faixa de 4,0 a 4,7 μm como mostrado nas FIGURAS 5.6 (g-j), isto pode ser uma indicação de que os filmes “termoprensados” sejam mais densificados que os correspondentes filmes “casting/EL”.

Os valores dos Erros Relativos (%) calculados para temperatura de transição vítrea dos filmes das classes PSF3500 e PSF1700 para primeira e segunda varredura, foram sempre inferiores a 0,70 % e 1,30 % respectivamente. As variações observadas na exatidão da temperatura de transição vítrea dos filmes em relação ao valor estabelecido como temperatura de transição vítrea PADRÃO obtido para a PSF3500 e PSF1700 em grânulos, pode ser resultado do aumento ou diminuição da fração em volume livre entre as moléculas poliméricas gerados durante o processamento “Casting/EL” ou “termoprensagem”, promovendo o aumento ou diminuição da entropia do sistema e levando a um conseqüente aumento ou diminuição na temperatura de transição vítrea dos filmes.

Analisando o conjunto de amostras da classe PSF1700 na forma de filmes dentre aquelas que foram preparadas via “casting/EL”, a exceção das curvas DSC - FIGURAS 5.6 (i-j), o que se observa é uma sutil tendência no aumento da temperatura de transição vítrea nos filmes após vácuo (pressão reduzida). E se compararmos a temperatura de transição vítrea destes filmes com a dos filmes “termoprensados”, o que se observa neste caso é uma ligeira

tendência na temperatura de transição vítrea ser menor para os filmes “termoprensados”. É importante assinalar que neste caso, a espessura dos filmes “termoprensados” é da ordem de 10 a 20 vezes maior que os filmes “casting/EL”. Os possíveis efeitos da influência da espessura durante o processo de resfriamento ou remoção do solvente para formação da fase vítrea serão reavaliados nos capítulos relativos ao Transporte de Água (item 6.1) e Sorção de CO₂ (item 6.2) em filmes de Polissulfona.

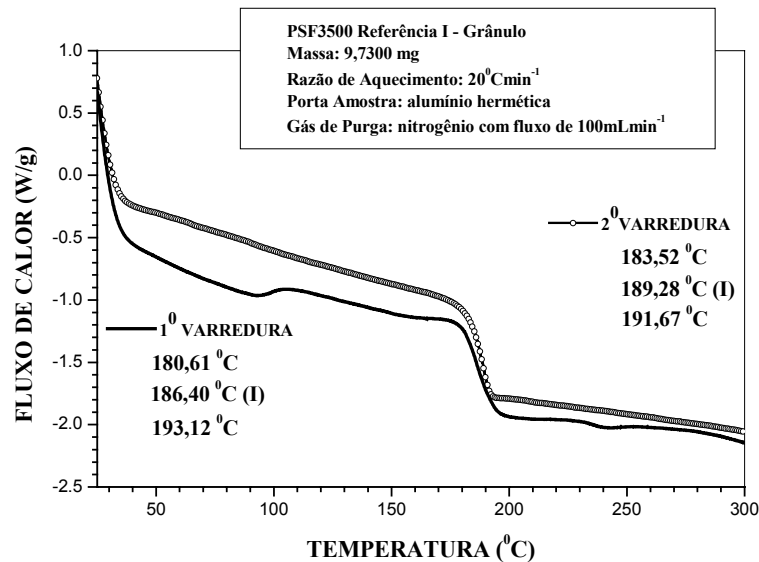


FIGURA 5.5(a)

Referência I - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF3500, 1^o e 2^o varredura.

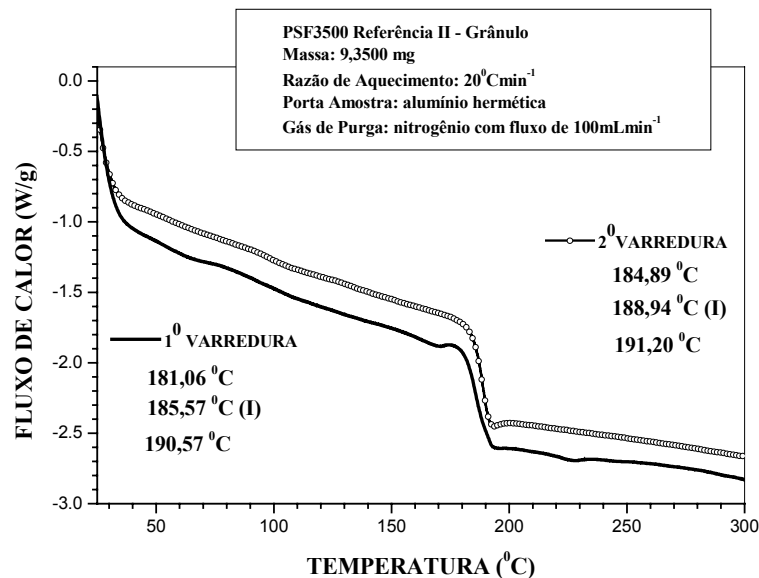


FIGURA 5.5(b)

Referência II - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF3500, 1^o e 2^o varredura.

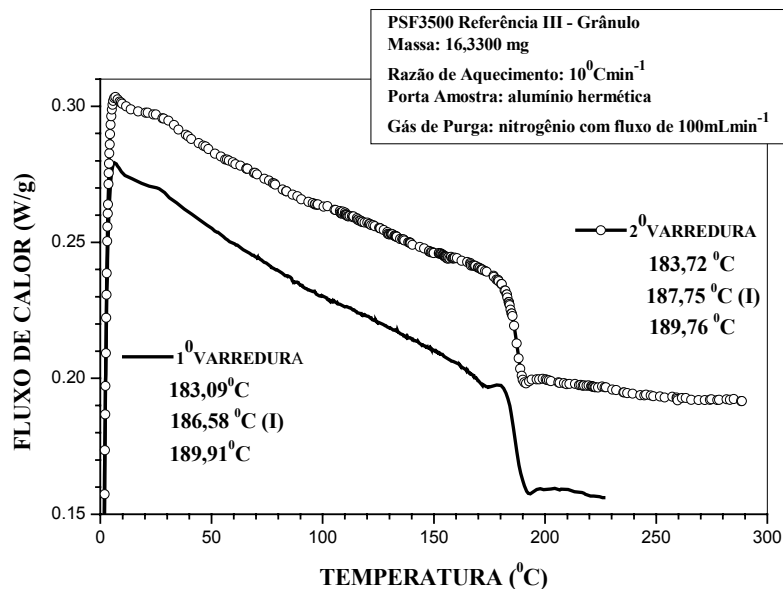


FIGURA 5.5(c)

Referência III - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF3500 após remoção de umidade, 1^o e 2^o varredura.

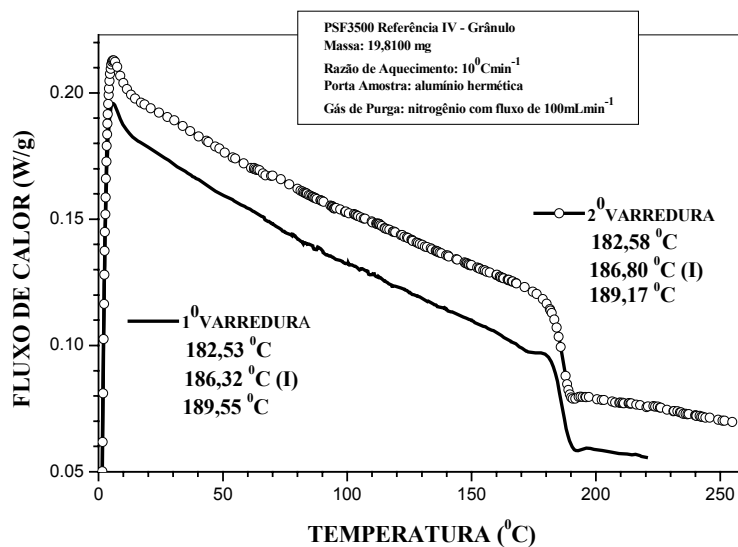


FIGURA 5.5(d)

Referência IV - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF3500 após remoção de umidade, 1^o e 2^o varredura.

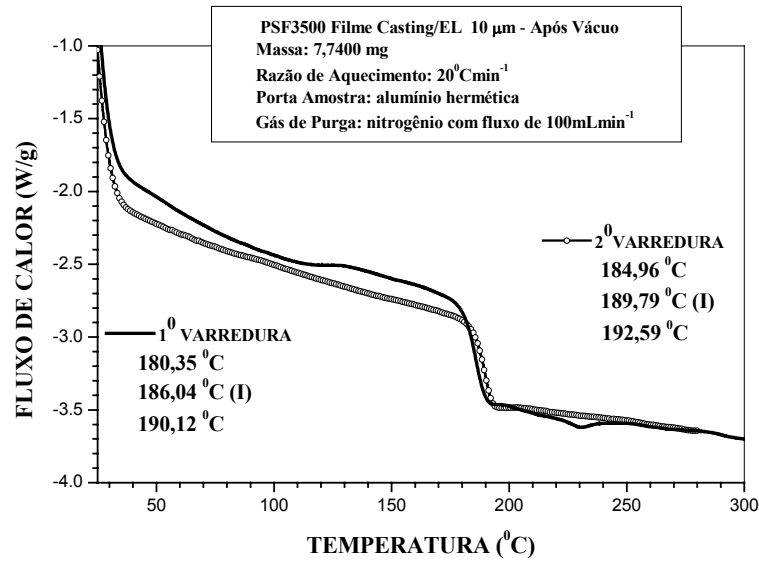


FIGURA 5.5(e) Curvas DSC para a Polissulfona (PSF3500), em filmes “casting/EL” (10,00 µm) - após vácuo, 1^o e 2^o varredura.

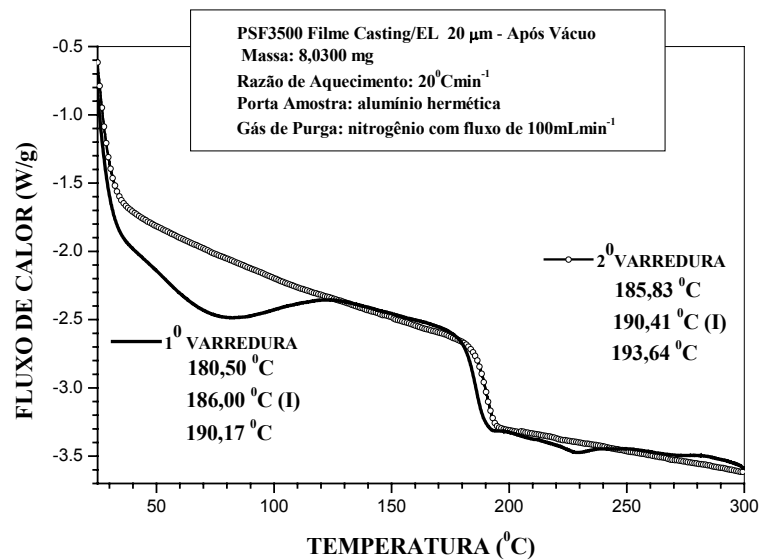


FIGURA 5.5(f) Curvas DSC para a Polissulfona (PSF3500), em filmes “casting/EL” (20,00 µm) - após vácuo, 1^o e 2^o varredura.

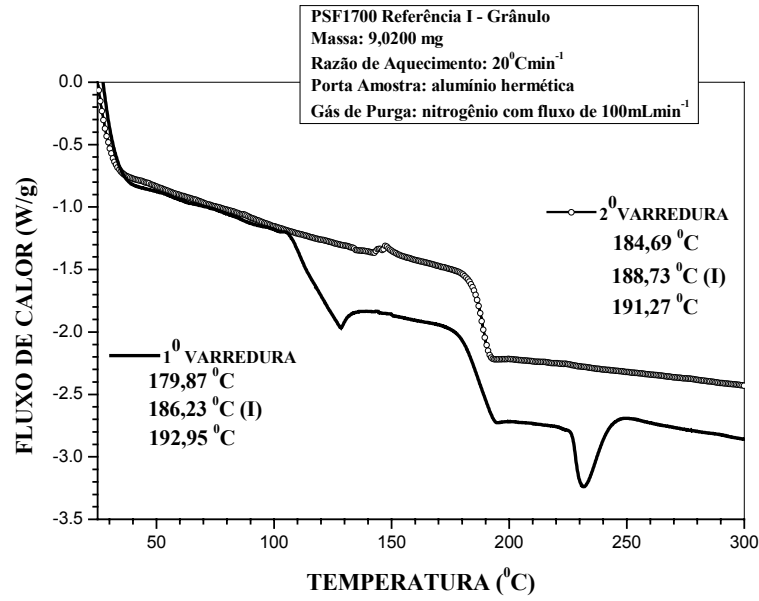


FIGURA 5.6(a)

Referência I - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF1700, 1^o e 2^o varredura.

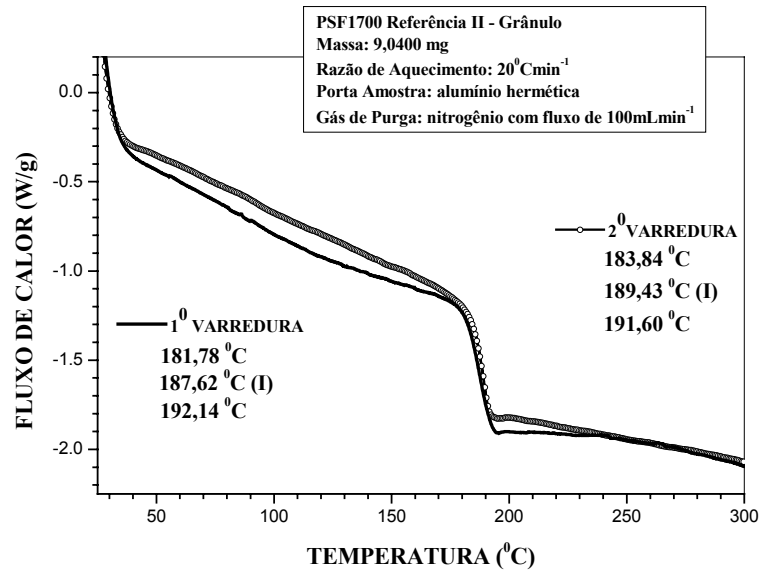


FIGURA 5.6(b)

Referência II - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF1700, 1^o e 2^o varredura.

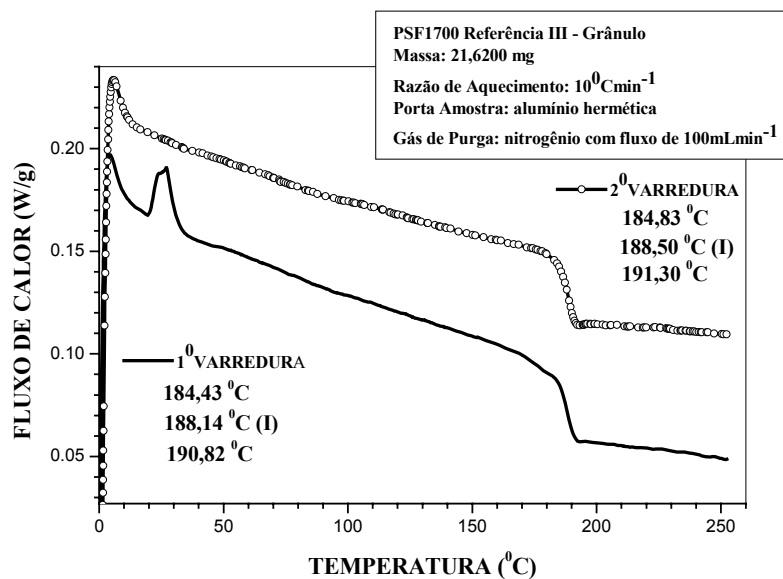


FIGURA 5.6(c)

Referência III - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF1700 após remoção de umidade, 1^o e 2^o varredura.

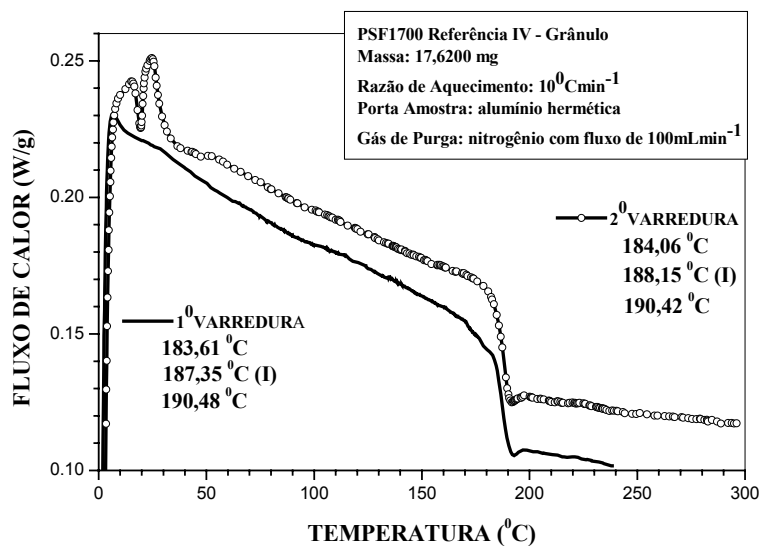


FIGURA 5.6(d)

Referência IV - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF1700 após remoção de umidade, 1^o e 2^o varredura.

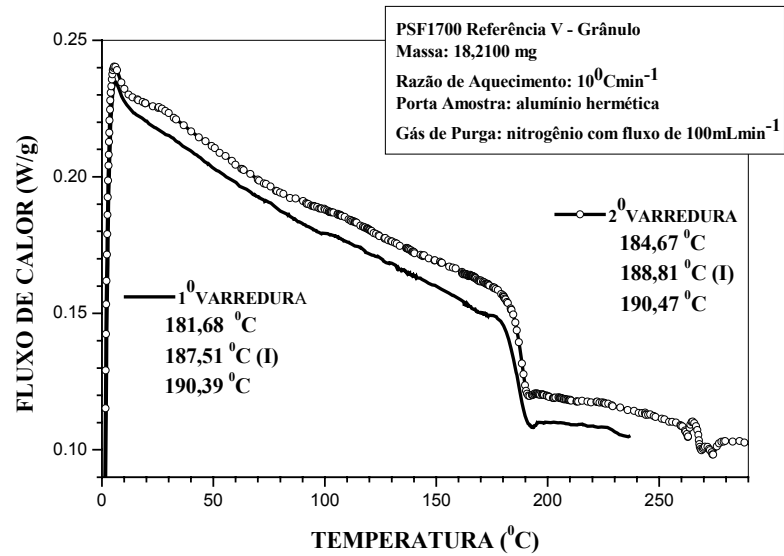


FIGURA 5.6(e)

Referência V - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF1700 após imersão em água por doze horas, 1^o e 2^o varredura.

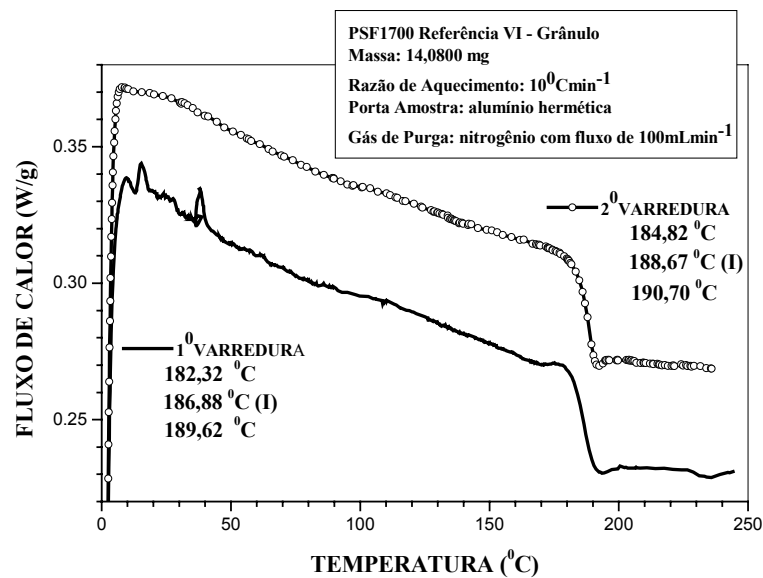


FIGURA 5.6(f)

Referência VI - Curvas DSC para a Polissulfona em grânulos PSF1700 após imersão em água por doze horas, 1^o e 2^o varredura.

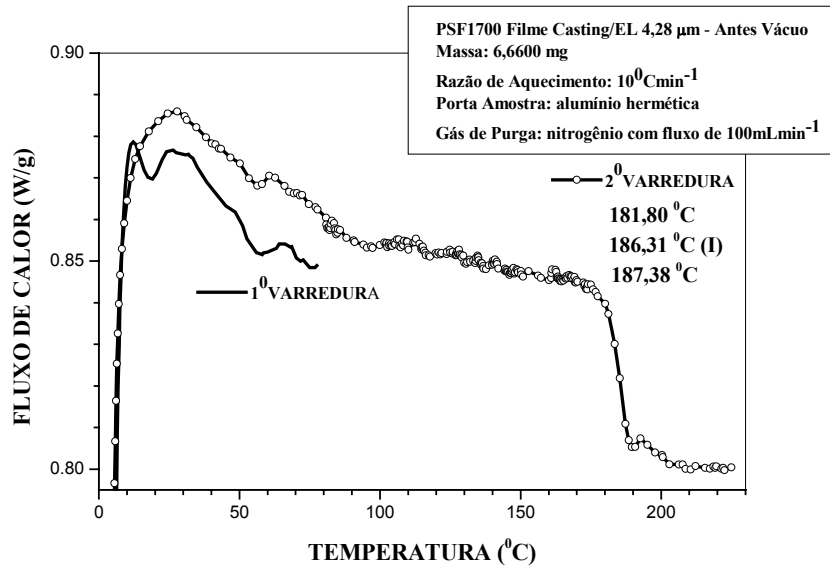


FIGURA 5.6(g) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” ($4,28\mu\text{m}$) - antes vácuo, 1^o e 2^o varredura.

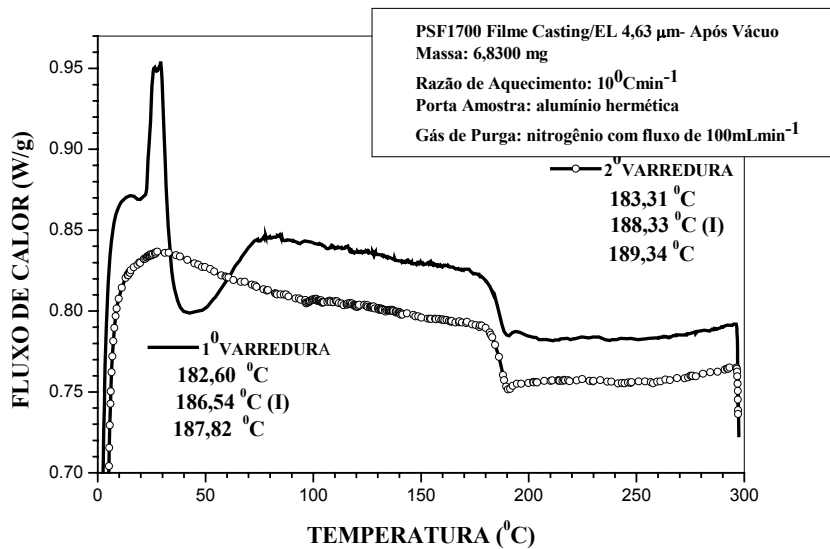


FIGURA 5.6(h) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” ($4,63\mu\text{m}$) - após vácuo, 1^o e 2^o varredura.

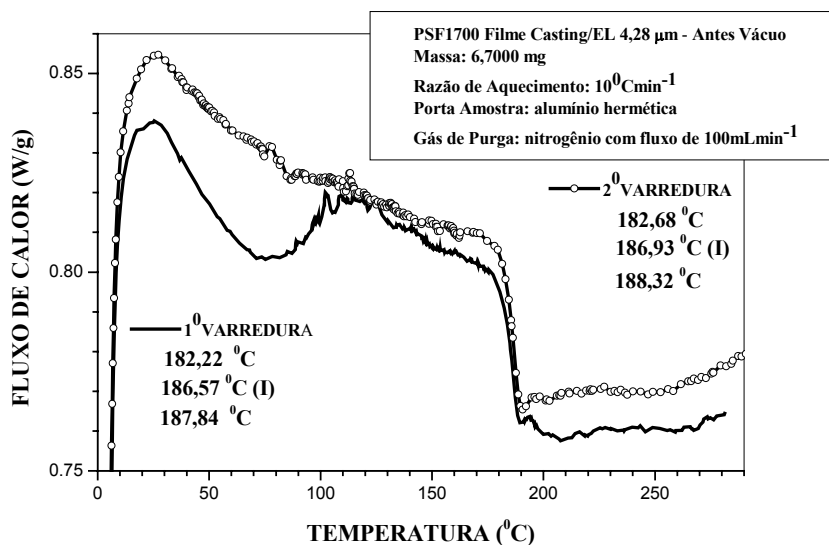


FIGURA 5.6(i) Curvas DSC para a Polissulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (4,28 μm) - antes vácuo, 1^o e 2^o varredura.

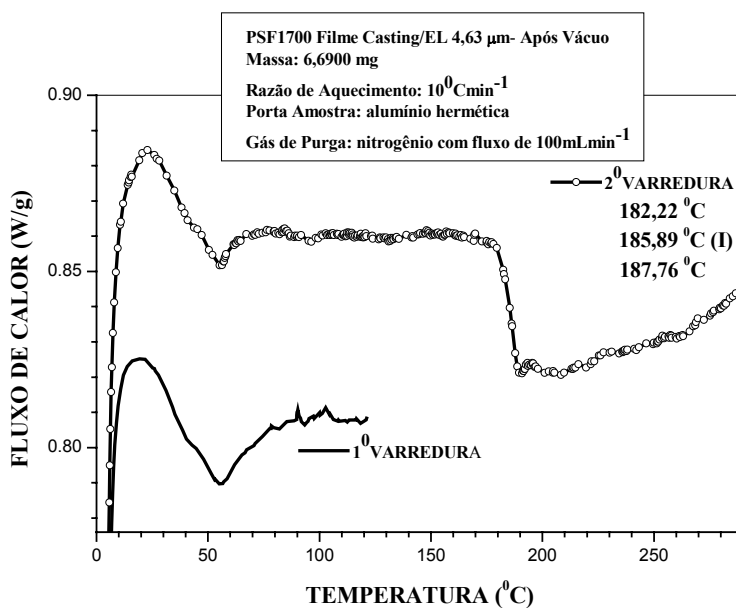


FIGURA 5.6(j) Curvas DSC para a Polissulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (4,63 μm) - após vácuo, 1^o e 2^o varredura.

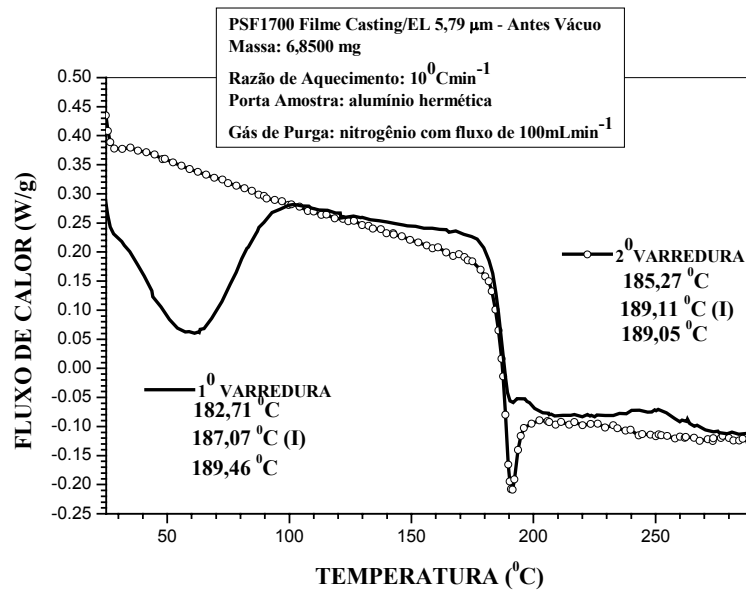


FIGURA 5.6(k) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” ($5,79\mu\text{m}$) - antes vácuo, 1^o e 2^o varredura.

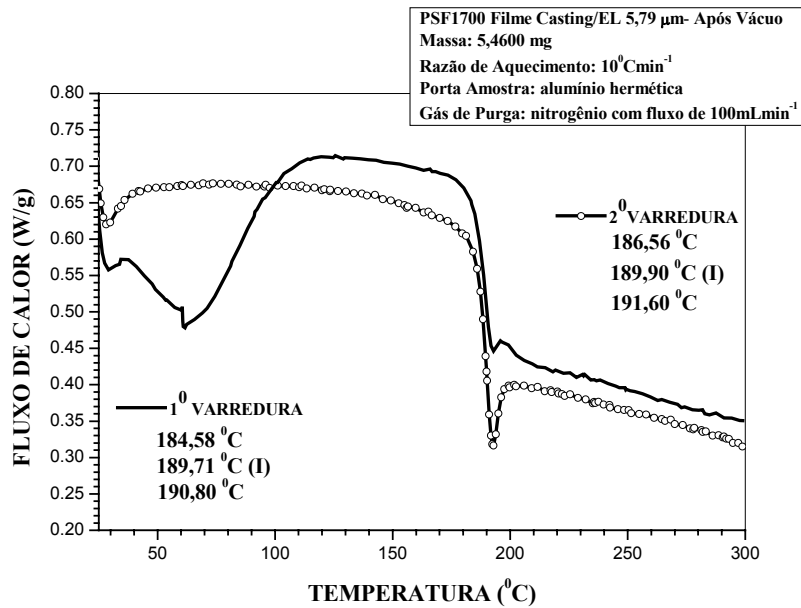


FIGURA 5.6(l) Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” ($5,97\mu\text{m}$) - após vácuo, 1^o e 2^o varredura.

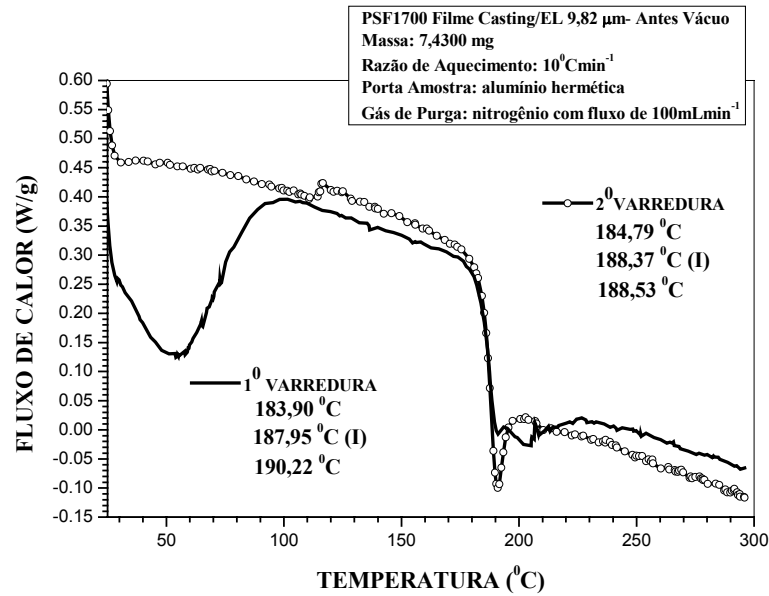


FIGURA 5.6(m)

Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (9,82 μm) - antes vácuo, 1 $^{\circ}$ e 2 $^{\circ}$ varredura.

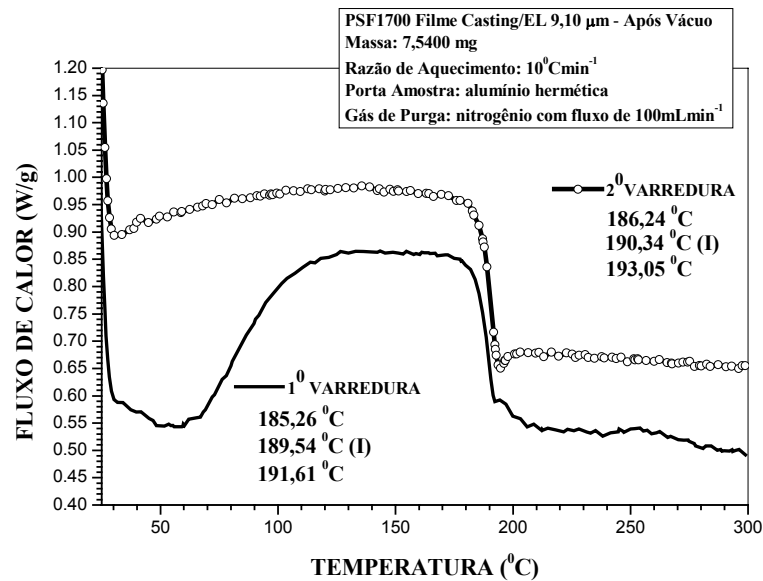


FIGURA 5.6(n)

Curvas DSC para a Polisulfona (PSF1700), em filmes “casting/EL” (9,10 μm) - após vácuo, 1 $^{\circ}$ e 2 $^{\circ}$ varredura.

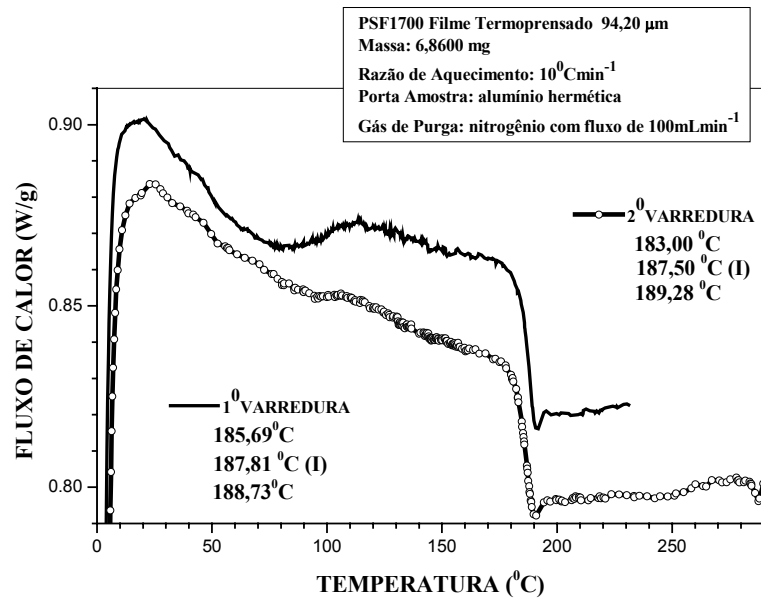


FIGURA 5.6(o) Curvas DSC para a Polissulfona (PSF1700), em filmes “Termoprensados” (94,20 µm), 1^o e 2^o varredura.

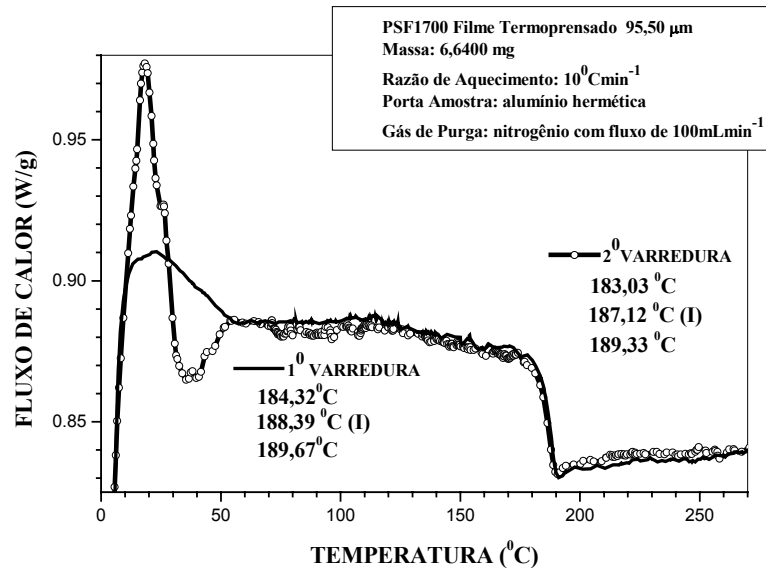


FIGURA 5.6(p) Curvas DSC para a Polissulfona (PSF1700), em filmes “Termoprensados” (95,50 µm), 1^o e 2^o varredura.

5.4 TERMOGRAVIMETRIA, TG, DA PSF3500 E DA PSF1700

Polisulfona em grânulos da classe PSF3500 e filmes “Casting/EL” da classe PSF1700 foram caracterizados via técnica termoanalítica de Termogravimetria, TG, as curvas TG/DTG e os dados tabelados são mostradas nas FIGURAS 5.7 e 5.8 (a-e) e TABELAS 5.5 e 5.6 respectivamente.

Analisando a curva TG para a PSF3500 em grânulos, mostrada na FIGURA 5.7 constatamos que a decomposição do material é iniciada em 485,0 °C e termina em 673°C com uma perda de massa de 67,2% e um resíduo de 32,8%.

Entretanto, ampliando a área de início de perda de massa da curva TG, na faixa de temperatura de 50 a 480 °C, é possível observar três perdas de massa praticamente sobrepostas, todavia distintas; Inicialmente uma pequena perda de massa pode ser assinalada em 52 °C e que se estende até 97 °C e que provavelmente pode ser atribuída à volatilização de algum oligômero de baixa massa molecular. Essa perda de massa inicial é praticamente sobreposta pela perda de massa seguinte, iniciada em torno de 102 °C e que se estende até 234 °C, e que pode ser atribuída à saída de moléculas de água (segundo o fabricante o material absorve umidade, cerca de 0.3%) e volatilização de oligômeros de massa molecular mais elevada. A terceira perda de massa iniciada em 270 °C parece funcionar como o mecanismo precursor do processo de decomposição térmica do material, visto que, é praticamente impossível resolver com exatidão a temperatura final de perda de massa para este platô, todavia na TABELA 5.5 assinalamos este valor de temperatura como sendo 423 °C.

TABELA 5.5 Temperaturas e respectivas perdas de massa de grânulos para PSF3500 obtidas a partir das curvas TG nas seguintes condições: Razão de aquecimento de 20 °Cmin⁻¹; Porta amostra de alumina; e gás de purga, nitrogênio com fluxo de 90 mLmin⁻¹.

PSF3500	FIG.	Perda de Massa				
		Início (°C)	Fim (°C)	(%)	mg	
GRÂNULOS	5.7	485,0	673,2	67,2	3,919	
		Perda 1	51,9	97,2	0,0585	0,0034
		Perda 2	101,5	234,1	0,1544	0,0090
		Perda 3	270,5	422,5	0,1981	0,0116

O teor de solvente residual nos filmes obtidos via “casting/EL” para a PSF1700 antes e depois de submetidos à secagem a vácuo (pressão reduzida), na temperatura de 50 °C, foram avaliados com o auxílio das informações obtidas através das curvas TG mostradas nas FIGURAS 5.8 (a-e), na TABELA 5.6,

estão assinaladas as respectivas temperaturas de início e fim das perdas de massa para as curvas TG mostradas nas FIGURAS 5.8 (a-c).

TABELA 5.6 Temperaturas e respectivas perdas de massa de filmes “casting/EL” para a PSF1700 obtidas a partir das curvas TG nas seguintes condições: Razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$; Porta amostra de alumina; e gás de purga nitrogênio com fluxo de 90 mLmin^{-1} .

PSF1700	FIGURA	Perda de Massa			
		Início ($^{\circ}\text{C}$)	Fim ($^{\circ}\text{C}$)	(%)	mg
FILMES “casting/EL”					
antes vácuo ($5,79\mu\text{m}$)	5.8(a)	449,1	592,4	59,71	3,976
após vácuo ($5,97\mu\text{m}$)	5.8(b)	454,5	583,5	61,70	3,370
antes vácuo ($5,79\mu\text{m}$)	5.8(c)	34,50	47,21	0,0196	0,0013
após vácuo ($5,97\mu\text{m}$)	5.8(c)	36,48	43,70	0,0083	0,0005

As FIGURAS 5.8 (a) e 5.8 (b) mostram curvas TG/DTG para filmes “Casting/EL” da PSF1700 antes vácuo ($5,79\mu\text{m}$) e após vácuo ($5,97\mu\text{m}$) respectivamente, com perfis bastante semelhantes se observadas na faixa de temperatura de 30 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ambos filmes apresentam valores de temperatura de decomposição térmica e percentual de perda de massa bastante próximos (ver valores exatos na TABELA 5.6), todavia o filme após secagem a vácuo apresenta maior estabilidade térmica.

Na FIGURA 5.8 (c), é possível observar duas ampliações da área inicial das curvas TG mostradas nas FIGURAS 5.8(a-b) para filmes “Casting/EL” da PSF1700, tornando possível desvendar as verdadeiras diferenças nos perfis antes e após secagem a vácuo. O perfil da curva TG do filme PSF1700 após vácuo (curva descontínua —○—○—), mostra que ambos solvente residual e umidade foram completamente removidos, conferindo assim maior estabilidade térmica para este filme na faixa de temperatura de 30 a $454,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, quando comparado com a curva TG do filme PSF1700 antes vácuo (curva contínua). A reprodutibilidade deste ganho de estabilidade térmica para filmes “Casting/EL” após vácuo pode ser igualmente verificada nas FIGURAS 5.8 (d-e) para os filmes mais espessos.

É importante assinalar que o aparente ganho de massa observado no início da curva TG nos filmes “Casting/EL” para a PSF1700 (após vácuo - curva descontínua —○—○—), mostrados nas FIGURAS 5.8 (c-e) pode estar relacionado com o efeito de correntes convectivas e difusivas produzidas pelo gás de arraste [98].

Além da estabilidade térmica, os resultados de TG corroboram na eficiência do vácuo na remoção do solvente entrapado e umidade como pode ser observado nas FIGURAS 5.8 (c-e), onde nos filme antes vácuo o início da perda de massa ocorre a 90 °C e nos filmes após vácuo estes eventos não são detectáveis.

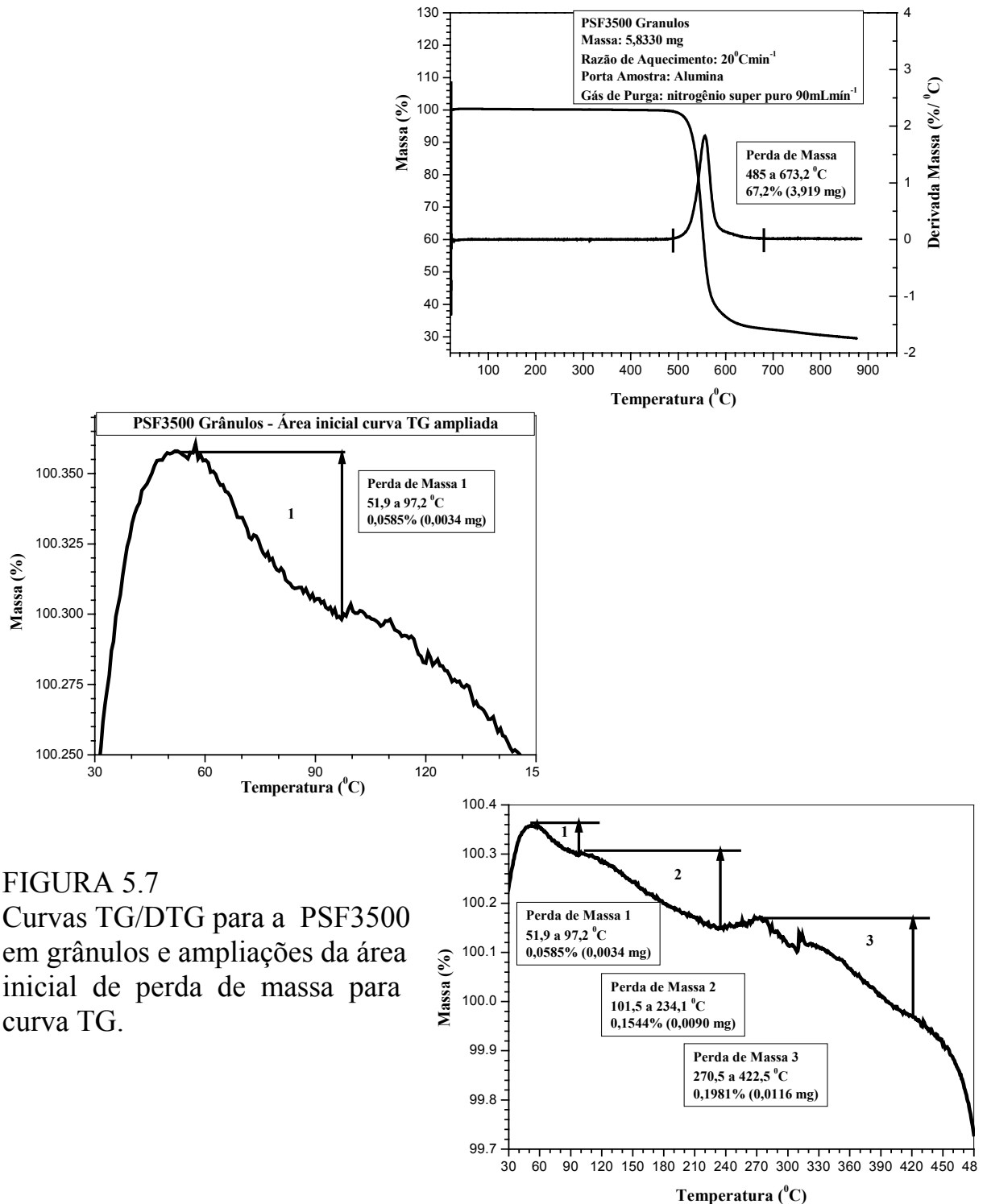


FIGURA 5.7
 Curvas TG/DTG para a PSF3500 em grânulos e ampliações da área inicial de perda de massa para curva TG.

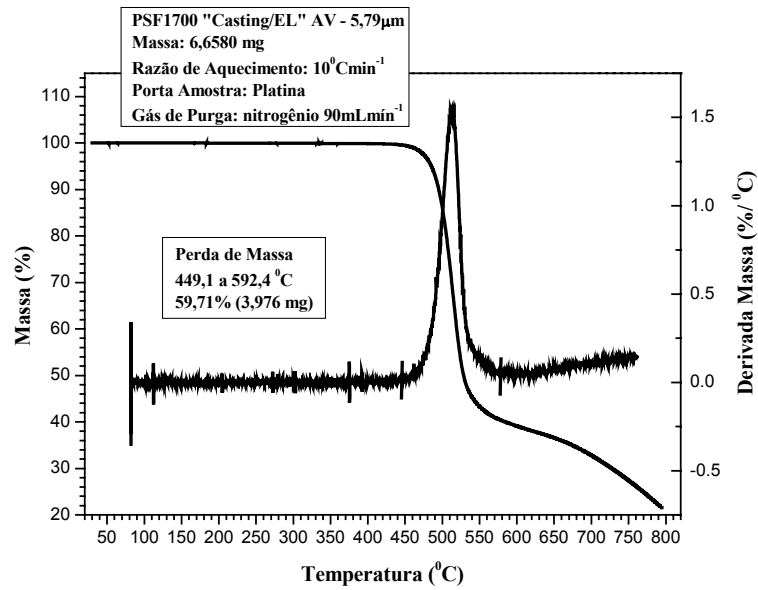


FIGURA 5.8 (a) Curvas TG/DTG de filme PSF1700 “Casting/EL” (5,79µm) – antes vácuo.

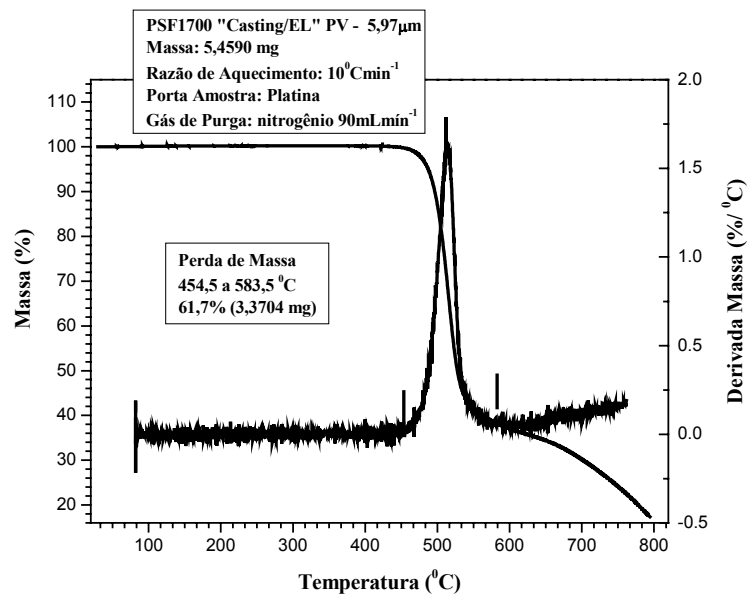


FIGURA 5.8 (b) Curvas TG/DTG de filme PSF1700 “Casting/EL” (5,97µm) – após vácuo.

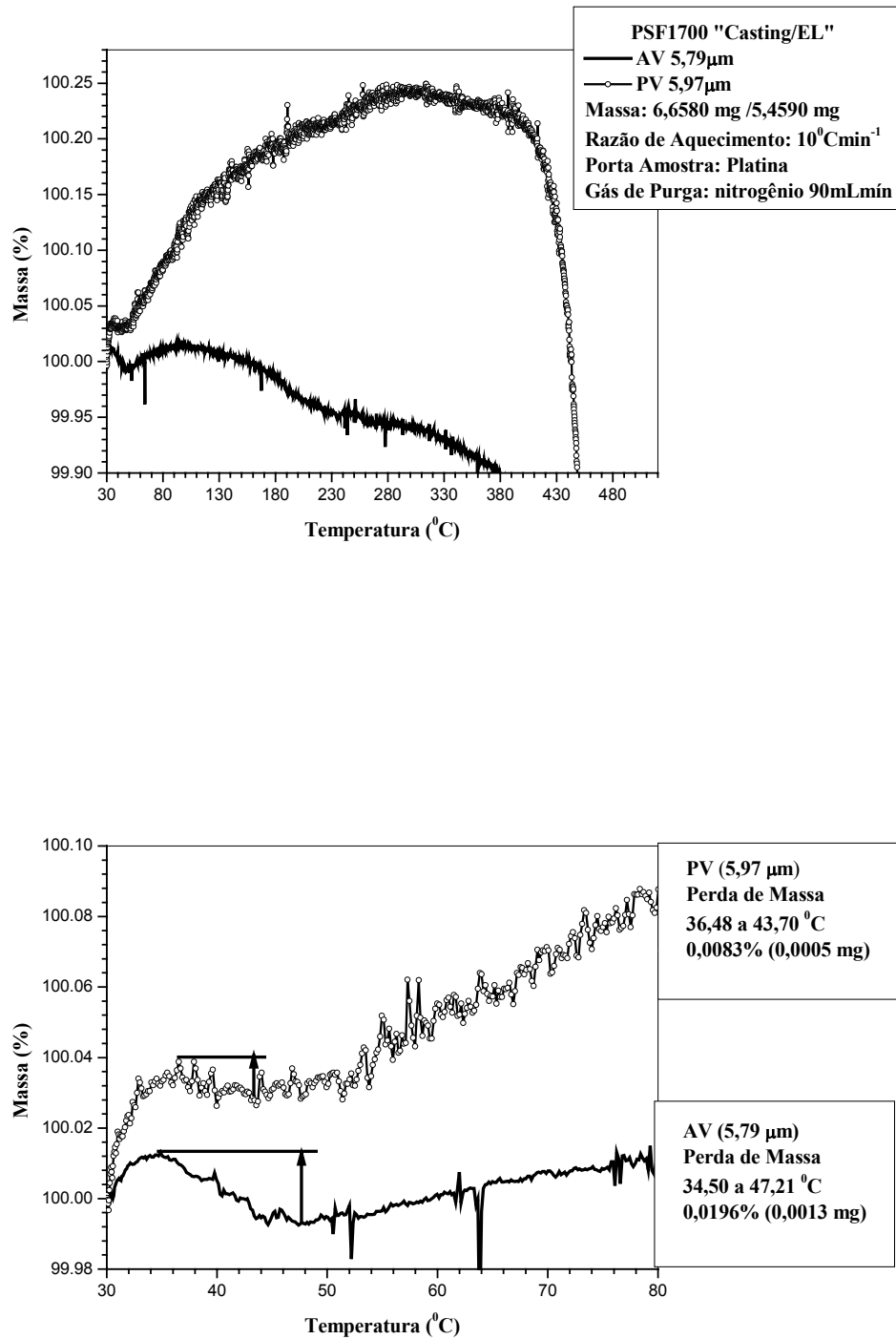


FIGURA 5.8 (c) Curvas TG de filmes PSF1700 "Casting/EL" antes vácuo (5,79 μm) e após vácuo (5,97 μm) com área inicial de perda de massa ampliada.

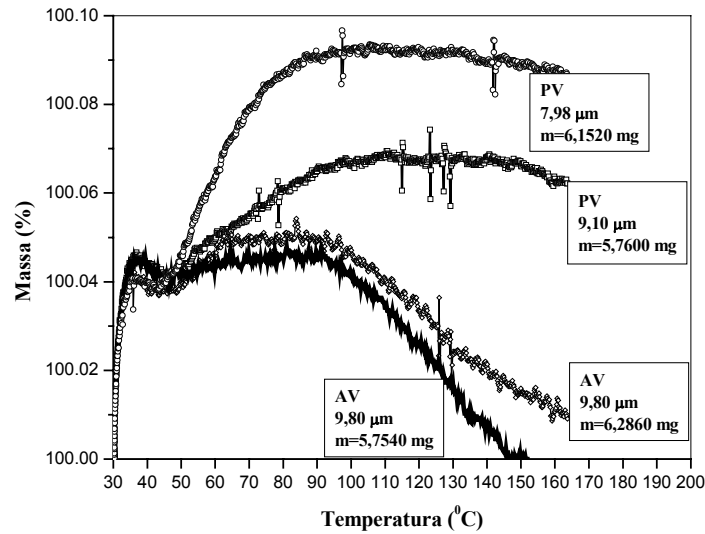


FIGURA 5.8 (d) Curvas TG de filmes PSF1700 “Casting/EL” com diferentes espessuras na faixa de 7,98 a 9,80 μm, antes vácuo e após vácuo.

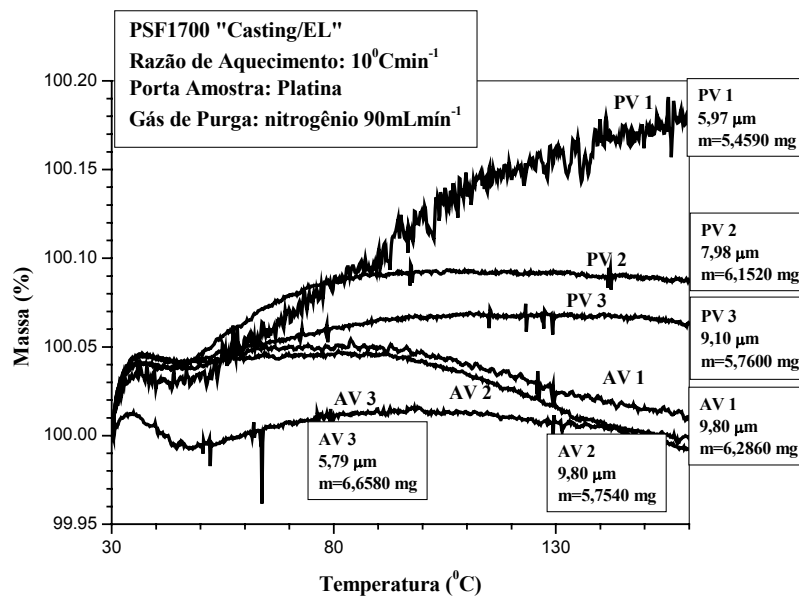


FIGURA 5.8 (e) Curvas TG de filmes PSF1700 “Casting/EL” com diferentes espessuras na faixa de 5,79 a 9,80 μm, antes vácuo e após vácuo.

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 TRANSPORTE DE VAPOR DE ÁGUA DA PSF3500 E DA PSF1700
PSF3500 – “Casting”

Nas FIGURAS 6.1 e 6.2 estão apresentados os resultados da variação do fluxo experimental da água, J_{exp} com o inverso da espessura das diferentes amostras de filmes de Polisulfona PSF3500, obtidos via “casting” para os dois tipos de evaporação; rápida e lenta.

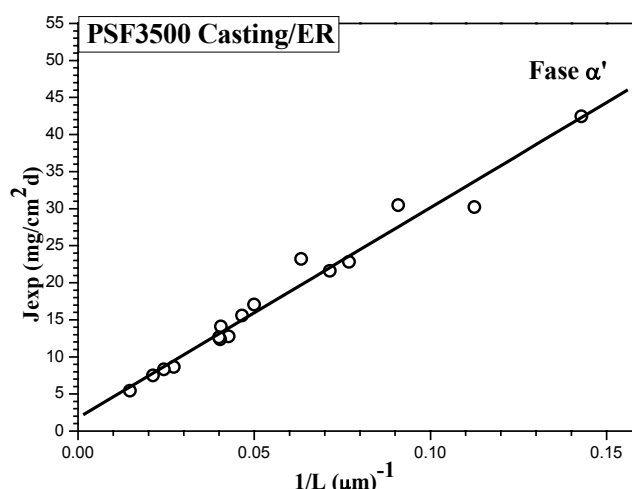


FIGURA 6.1 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} (mg/cm²d)] em função do inverso da espessura [$1/L$ (μm)⁻¹] para amostras de filmes PSF3500 “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.

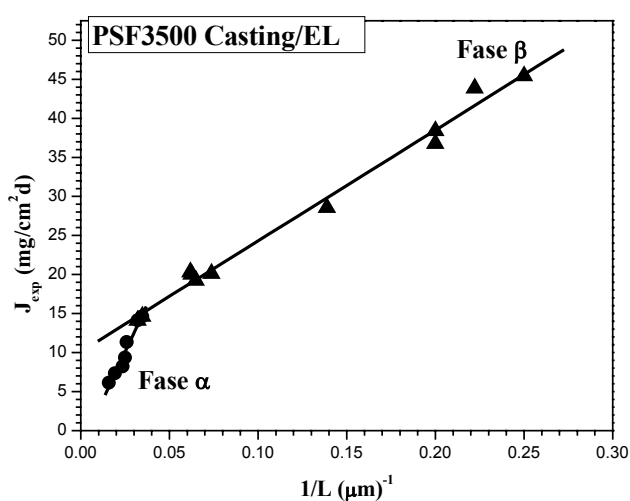


FIGURA 6.2 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} (mg/cm²d)] em função do inverso da espessura [$1/L$ (μm)⁻¹], para amostras de filmes PSF3500 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.

O conjunto de amostras preparadas via evaporação rápida, FIGURA 6.1, segue a Lei de Fick. Entretanto, o conjunto de amostras com evaporação lenta, FIGURA 6.2, mostram uma descontinuidade na região de espessura em torno de 16,0 a 28,0 μm . A região correspondente a espessuras superiores a 28,0 μm cuja extrapolação para espessuras tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, passa por aproximadamente zero denomina-se fase α . Enquanto que, a região correspondente à espessura menor que 28,0 μm , cuja extrapolação para espessuras tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, fornece um valor do fluxo experimental residual, denomina-se fase β .

É importante assinalar que tanto a fase α como a fase β exibe uma boa correlação linear entre os parâmetros J_{exp} e $1/L$. Cabe, portanto, a pergunta sobre o significado do fluxo residual da fase β . Uma possível explicação seria a de que o transporte de água se dá através da composição de dois fluxos: um difusivo onde o transporte de água se dá através da fase amorfa da matriz polimérica e que é dependente da espessura, e outro viscoso, J_v , onde o transporte de água se dá através dos vazios congelados como mostrado na FIGURA 6.3 [29], sendo que deve ser independente da espessura da amostra, desde que os vazios congelados tenham dimensões suficientes para que ocorra a condensação de moléculas de água e sua conseqüente evaporação.

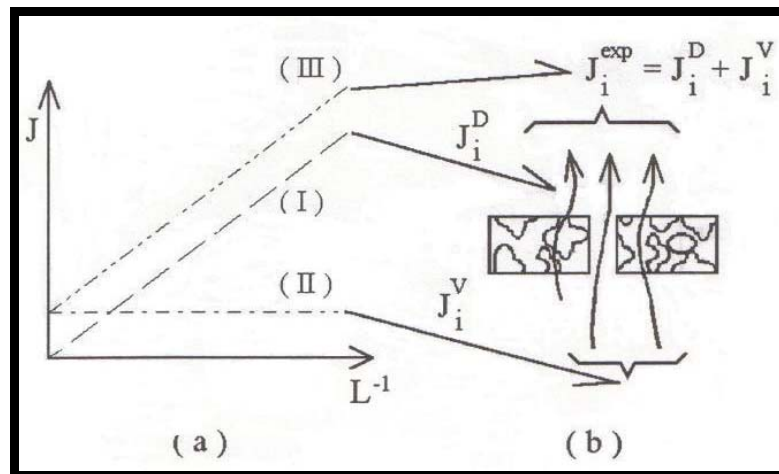


FIGURA 6.3 Fluxo penetrante experimental, J_{exp} , segundo a primeira lei de Fick [29].

Se a primeira lei de Fick é obedecida, quando a espessura do filme tende a infinito, o valor de J_{exp} deve tender a zero. Por outro lado, se a matriz polimérica contém uma fração de vazios congelados, o valor de J_{exp} , quando extrapolado para valores de espessura infinita é diferente de zero e deve corresponder ao fluxo através destes vazios congelados. Definindo este fluxo como J_v

$$J_V = J \times \frac{A_{fh}}{A_g} \quad (6.1)$$

Onde J , A_{fh} e A_g são as taxas de evaporação do penetrante na temperatura experimental, a área correspondente aos vazios congelados, e a área da amostra, respectivamente. Neste ponto, é importante indicar que quando o gel é formado a partir da fase líquida os microvazios congelados na fase amorfa ou na interface entre as fases cristalina e amorfa encontram-se distribuídos em todo o volume da amostra, então A_{fh} pode ser considerado independente da espessura do filme.

Com base nestas considerações podemos escrever as Equações 6.2 e 6.3 que definem o fluxo experimental do penetrante e a primeira lei de Fick respectivamente

$$J_{\text{exp}} = J_D + J_V \quad (6.2)$$

$$J_D = -P \frac{\Delta P}{L} \quad (6.3)$$

Onde P é o coeficiente de permeabilidade médio, ΔP_v é o gradiente de pressão do vapor e L é a espessura da amostra. Uma vez que J_V corresponde ao transporte através dos microvazios congelados, e que por sua vez é independente da espessura do filme, é possível escrever o fluxo difusivo J_D

$$J_D = J_{\text{exp}} - J_V = -P \times \frac{\Delta P}{L} \quad (6.4)$$

Rearranjando,

$$\frac{\Delta P}{L} \Big/ \left(J_{\text{exp}} - J_V \right) = \frac{1}{P} \quad (6.5)$$

A partir do gráfico $J_{\text{exp}} \times 1/L$ mostrado na FIGURA 6.2, determina-se um valor do fluxo viscoso, $J_V = 9,8411 \text{ mg/cm}^2\text{d}$ para a fase β .

Nos dados representados na FIGURA 6.4 para amostras preparadas, via evaporação lenta do solvente, o que se observa é que mesmo descontada a contribuição do fluxo viscoso, J_V , ainda assim na região de espessuras entre 18,0 e 26,0 μm , aparece uma nítida descontinuidade caracterizando uma região de interfase, entre as fases α e β . Este fato sugere que além do fluxo viscoso, J_V , um outro fator estaria contribuindo para a formação da fase β característica de filmes finos de Polissulfona.

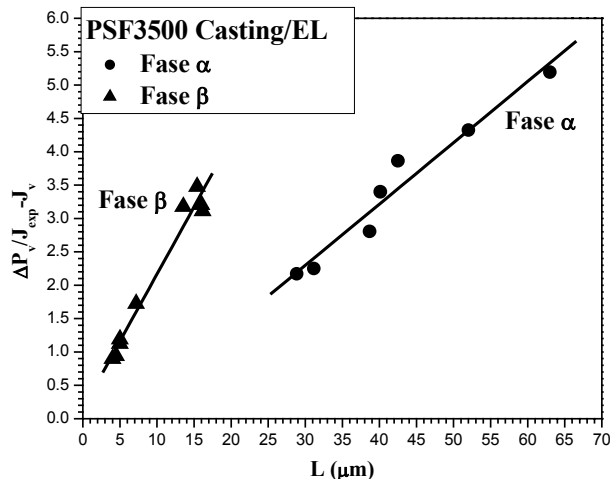


FIGURA 6.4

$[\Delta P_v/J_{exp} - J_v]$ em função da espessura $[L(\mu m)]$, para amostras de filmes de PSF3500 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.

Tendo em conta a constituição química da elevada rigidez do polímero em estudo, somada a sua natureza fundamentalmente amorfa, uma possível explicação para formação da fase β poderia ser atribuída a um efeito de relaxação e abaixamento da temperatura de transição vítrea, T_g , do conjunto polímero/solvente durante a etapa lenta de evaporação do solvente. Neste caso, dado que a espessura final dos filmes obtidos na fase β será de no máximo 18,0 μm, poder-se-ia como consequência do relaxamento das cadeias rígidas da Polisulfona, obter-se filmes finos com orientação de segmentos macromoleculares provavelmente perpendiculares à superfície do substrato originando a fase β, com densidade superior aquela correspondente à fase α. Esta explicação de certa forma tem uma analogia com o fenômeno de transcristalinidade observado em filmes finos de polímeros com natureza semicristalina. Entretanto, é importante observar que o mesmo fenômeno não ocorre no caso dos filmes preparados com evaporação rápida do solvente, onde os dados apresentados na FIGURA 6.5 mostram a existência de uma única fase homogênea que denominaremos α’.

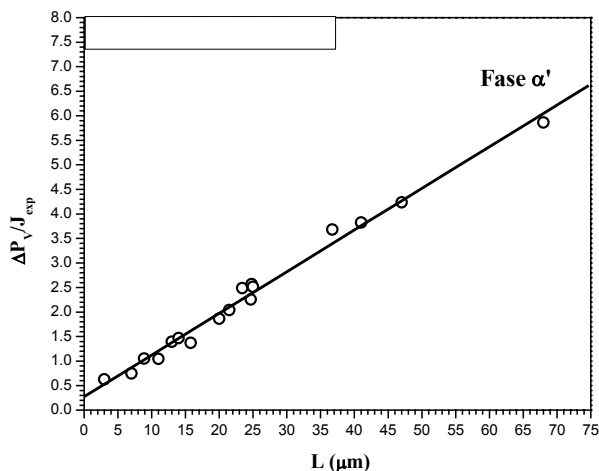


FIGURA 6.5

$[\Delta P_v/J_{exp}]$ em função da espessura $[L(\mu m)]$, para amostras de filmes de Polisulfona “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.

Os coeficientes de permeabilidade das fases α , β e α' podem ser determinados a partir da inclinação das correspondentes retas mostradas nas FIGURAS 6.4 e 6.5. Os resultados obtidos estão listados na TABELA 6.1.

TABELA 6.1 Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água, de diferentes fases obtidas em filmes de Polisulfona PSF3500.

PSF3500	FAIXA DE ESPESSURA (μm)	FASE	P ($\text{g}/\text{mmHg}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}$)
Evaporação Lenta	4,0 a 28,85	β ▲	$4,56 \times 10^{-14}$
	28,85 a 63,0	α ●	$1,21 \times 10^{-13}$
Evaporação Rápida	7,0 a 68,0	α' ○	$1,30 \times 10^{-13}$

Corroborando as análises anteriormente efetuadas, os coeficientes de permeabilidade ao vapor de água, P, de diferentes fases obtidas em filmes de Polisulfona, mostrados na TABELA 6.1 confirmam a suposição de que β é a fase mais densa. Entretanto, as fases α , e α' praticamente tem o mesmo comportamento de permeabilidade ao vapor de água, P, o que de certa forma sugere que o efeito na morfologia, em termos de fração de volume livre e densidade, da evaporação lenta do solvente em amostras com espessuras superiores a $20,0 \mu\text{m}$ é o mesmo que aqueles de evaporação rápida (FIGURAS 6.6 e 6.7).

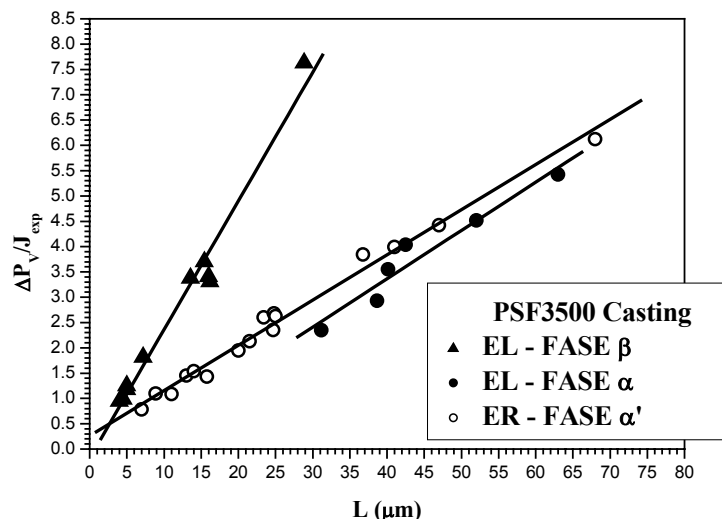


FIGURA 6.6. $[\Delta P_v/J_{\text{exp}}]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF3500 “Casting”.

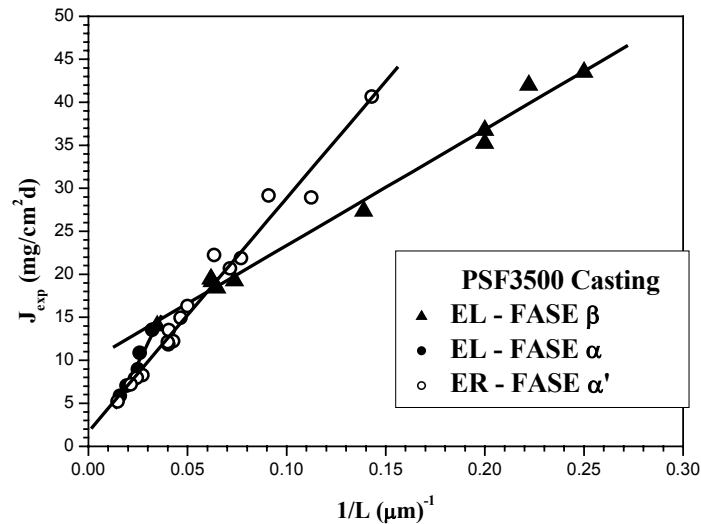


FIGURA 6.7 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{d}$)] em função do inverso da espessura [$1/L(\mu\text{m})^{-1}$], para amostras de filmes de PSF3500 “Casting”.

PSF1700 – “Casting”

Na FIGURA 6.8 é apresentado o resultado da variação do fluxo experimental da água, J_{exp} com o inverso da espessura das diferentes amostras de filmes de Polissulfona PSF1700, obtidos via “casting” com evaporação lenta do solvente.

Como para o conjunto de amostras da PSF3500 “casting” com evaporação lenta do solvente, comportamento semelhante foi observado, ou seja, o conjunto de amostras PSF1700 preparadas via evaporação lenta, FIGURAS 6.8-6.10, não segue a Lei de Fick, mostrando uma descontinuidade na região de espessura em torno de 20,0 a 22,0 μm . Como para o caso da PSF3500, a região correspondente a espessuras superiores a 22,0 μm , cuja extrapolação para espessuras tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, passa aproximadamente por zero denomina-se fase γ . Enquanto que, a região correspondente à espessura menor que 20,0 μm , cuja extrapolação para espessuras tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, fornece um valor do fluxo viscoso, $J_v = 4,4147 \text{ mg}/\text{cm}^2\text{d}$ denomina-se de fase δ .

Nos dados representados na FIGURA 6.10 a contribuição do fluxo viscoso foi descontada, ainda assim na região de espessuras entre 20,0 a 22,0 μm , aparece uma nítida descontinuidade caracterizando uma região de interfase entre as fases γ e δ .

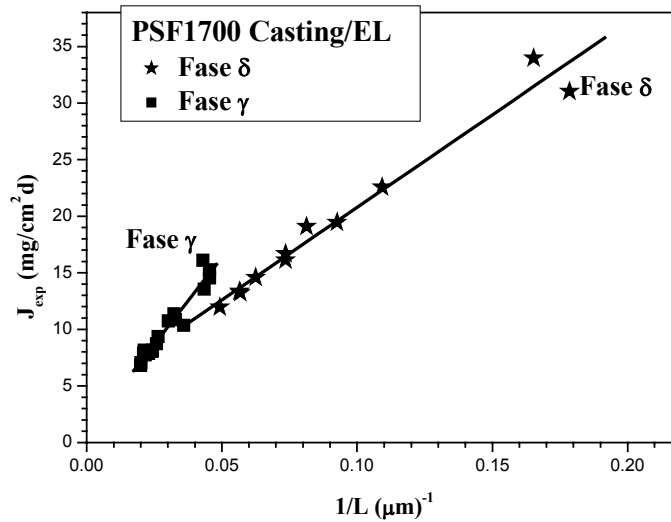


FIGURA 6.8 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} (mg/cm²d)] em função do inverso da espessura [$1/L(\mu\text{m})^{-1}$], para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.

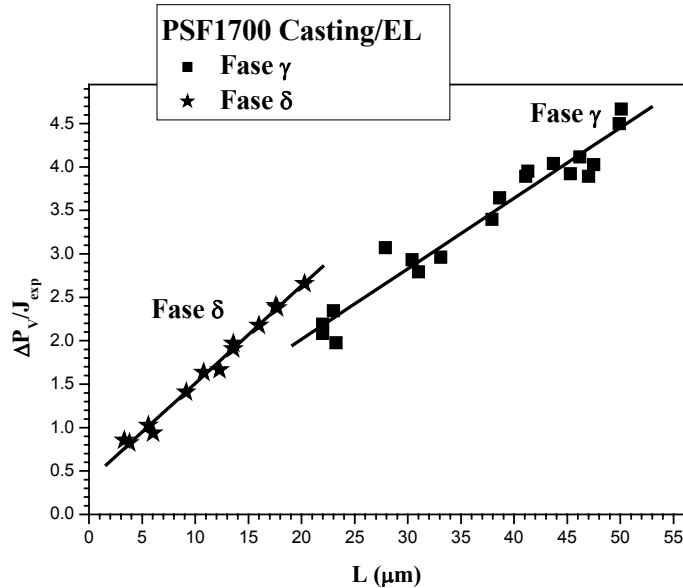


FIGURA 6.9 [$\Delta P_v/J_{exp}$] em função da espessura [$L(\mu\text{m})$], para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.

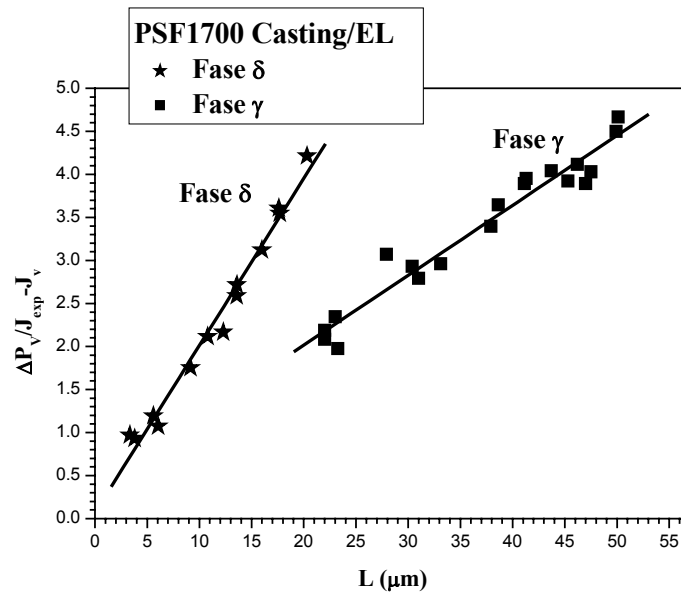


FIGURA 6.10 $[\Delta P_v/J_{\text{exp}} - J_v]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação lenta do solvente, a temperatura de 30 °C.

Nas FIGURAS 6.11 a 6.13 são apresentados os resultados do transporte de água para as amostras de filmes de Polissulfona PSF1700 com diferentes espessuras, obtidos via “casting” com evaporação rápida do solvente.

Embora os resultados para o conjunto de amostras da classe PSF3500 “casting” com evaporação rápida do solvente, seguem a lei de Fick (FIGURA 6.1), os resultados obtidos para o conjunto de amostras da classe PSF1700 “casting” com evaporação rápida do solvente, apresentam uma descontinuidade na região de espessura em torno de 19 a 28 μm , como mostrado nos gráficos das FIGURAS 6.11 a 6.13. Para a região correspondente a espessuras superiores a 19,0 μm , cuja extrapolação para espessuras tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, passa aproximadamente por zero, denomina-se fase γ' . Enquanto que, a região correspondente à espessura menor que 19,0 μm cuja extrapolação para espessuras tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, fornece um valor do fluxo viscoso, $J_v = 5,0219 \text{ mg/cm}^2\text{d}$ denomina-se fase δ' .

Nos resultados mostrados na FIGURA 6.13 para as amostras da classe PSF17000, preparadas via “casting” com evaporação rápida do solvente, a contribuição do fluxo viscoso, J_v , foi descontada ainda assim na região de espessuras entre 19,0 a 28,0 μm , aparece uma nítida descontinuidade caracterizando uma região de interfase entre as fases γ' e δ' .

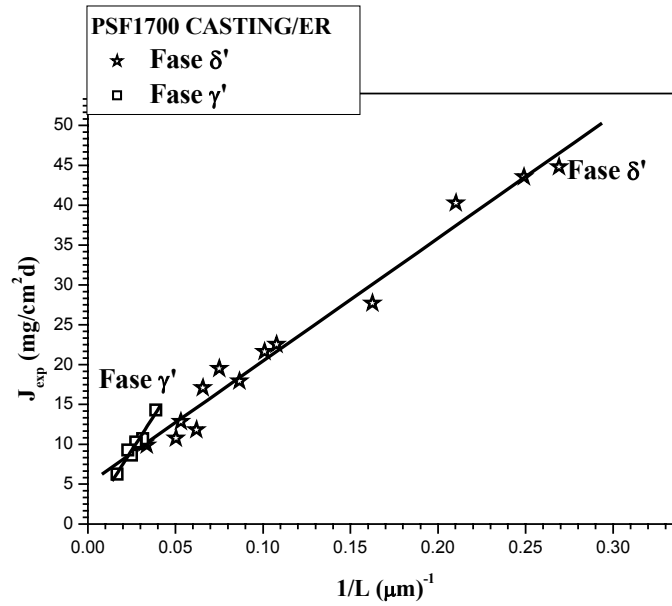


FIGURA 6.11 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{d}$)] em função do inverso da espessura [$1/L$ ($\mu\text{m})^{-1}$], para amostras de filmes PSF1700 “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.

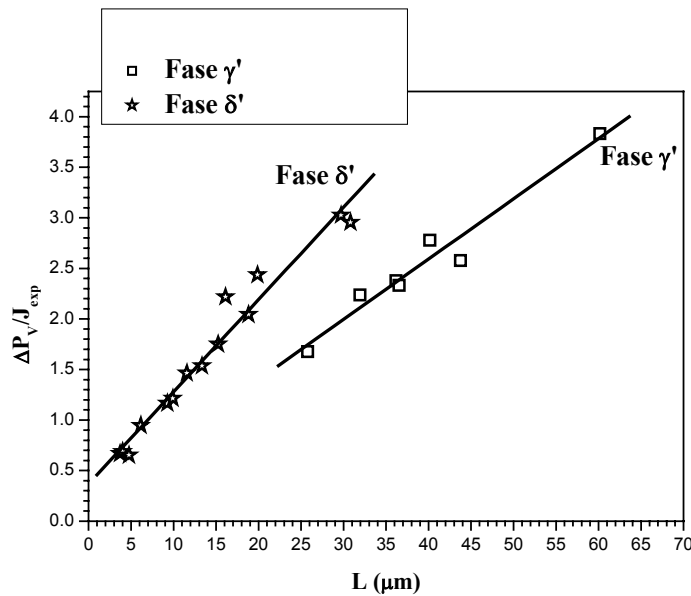


FIGURA 6.12 [$\Delta P_v/J_{exp}$] em função da espessura [L (μm)], para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.

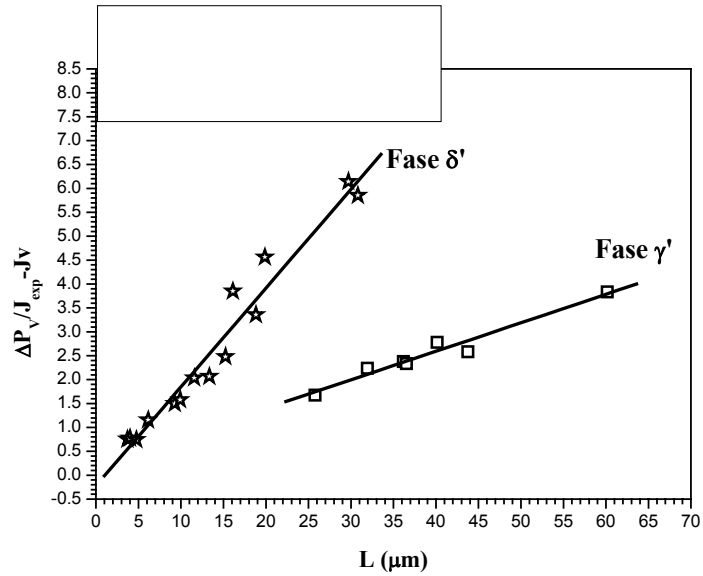


FIGURA 6.13 $[\Delta P_v / J_{\text{exp}} - J_v]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”, processados via evaporação rápida do solvente, a temperatura de 30 °C.

A partir dos resultados da TABELA 6.2 é possível constatar que, ambos os conjuntos de fases δ - δ' , bem como γ - γ' possuem mesma magnitude de permeabilidade, todavia as fases do conjunto δ - δ' são mais densas que as fases do conjunto γ - γ' . Assim, cada conjunto de fases δ - δ' e γ - γ' praticamente tem o mesmo comportamento de permeabilidade ao vapor de água, P, este fato pode ser observado através das FIGURAS 6.14 e 6.16.

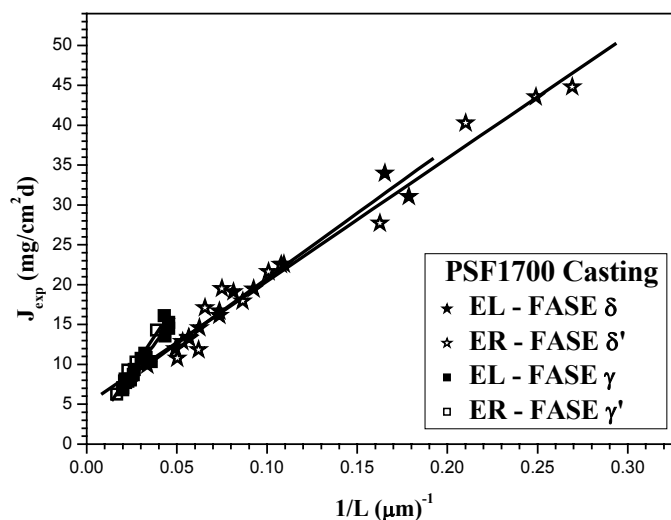


FIGURA 6.14 Fluxo experimental de vapor de água $[(J_{\text{exp}} (\text{mg}/\text{cm}^2\text{d}))]$ em função do inverso da espessura $[1/L(\mu\text{m})^{-1}]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”.

TABELA 6.2 Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água, de diferentes fases obtidas em filmes de Polissulfona PSF1700.

AMOSTRA PSF1700	FAIXA DE ESPESSURA (μm)	FASE	P (g/mmHg.cm.s)
Evaporação Lenta	3,33 a 20,3	δ *	$5,96 \times 10^{-14}$
	22,0 a 50,1	γ ■	$1,42 \times 10^{-13}$
Evaporação Rápida	3,71 a 30,81	δ' ☆	$5,60 \times 10^{-14}$
	25,78 a 60,15	γ' □	$1,94 \times 10^{-13}$

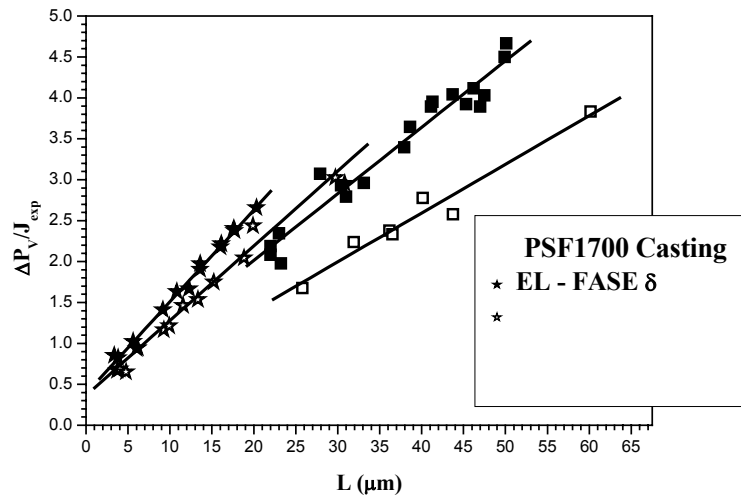


FIGURA 6.15 $[\Delta P_v/J_{exp}]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”.

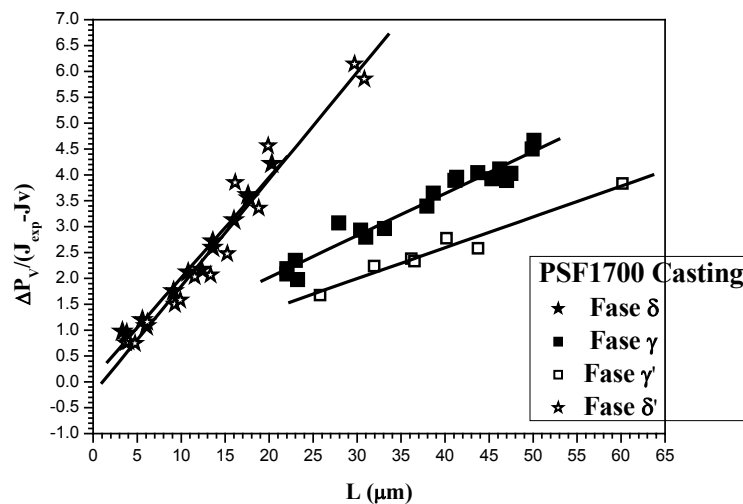


FIGURA 6.16 $[\Delta P_v/J_{exp} - J_v]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Casting”.

Comparando-se os resultados de permeabilidade ao vapor de água dos filmes PSF3500 e PSF1700, mostrados na TABELA 6.3, observa-se que para mesma faixa de espessura, as fases β , δ e δ' (3,0 a 31 μm) são mais densas

com uma ordem de grandeza menor que aquelas das fases α , γ e γ' (22 a 63 μm). A principal diferença encontra-se nos filmes de Polissulfona processados com evaporação rápida do solvente na faixa de espessura de 3,0 a 68,0 μm : para a PSF3500 obtém-se a fase α' ; e para a PSF700 obtém-se as fases δ' e γ' , onde a fase δ' é mais densa, com permeabilidade ao vapor de água uma ordem de grandeza menor que aquela da fase α' .

TABELA 6.3 Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e área dos vazios congelados, para filmes PSF3500 e PSF1700 “casting”.

AMOSTRA	L (μm)	FASE	P (g/mmHg.cm.s)	J_v (mg.cm ² .d ⁻¹)	A_{fn} (cm ²)
PSF3500					
Casting/EL*	4,0 a 28,85	β ▲	$4,56 \times 10^{-14}$	9,8481	0,1157
	28,85 a 63,0	α ●	$1,20 \times 10^{-13}$	0	-
Casting/ER**	7,0 a 68,0	α' ○	$1,30 \times 10^{-13}$	1,6936	0,0199
PSF1700					
Casting/EL*	3,33 a 20,3	δ ★	$5,96 \times 10^{-14}$	4,4147	0,0518
	22,0 a 50,1	γ ■	$1,42 \times 10^{-13}$	1,0278	0,0120
Casting/ER**	3,71 a 30,81	δ' ☆	$5,60 \times 10^{-14}$	5,0219	0,0590
	25,78 a 60,15	γ' □	$1,94 \times 10^{-13}$	0,6459	0,0076

* Casting/EL – filmes processados via “casting” com evaporação lenta do solvente.

** Casting/ER – filmes processados via “casting” com evaporação rápida do solvente.

O fator limitante na densificação dos filmes é a velocidade com que os agregados miscelares das macromoléculas se formam. Entretanto, é um fato que um polímero que apresenta distribuição de peso molecular menor, tenha maior habilidade na formação de agregados para uma mesma condição de tempo e velocidade de evaporação do solvente. De acordo com os resultados mostrados na TABELA 5.1, foi constatado que a PSF1700 possui valores menores de massa molecular numérica média, \overline{M}_n , e massa molecular ponderal média, \overline{M}_w , que a PSF3500. Por conseguinte, a Polissulfona da classe PSF1700 é um material menos viscoso que no caso da classe PSF3500. Conseqüentemente, muito provavelmente a densidade de empacotamento final dos filmes de evaporação rápida da PSF1700 é maior que da resina PSF3500, isto implica nas diferenças nos valores de permeabilidade ao vapor de água.

Se este modelo é certo, esperar-se-ia que um filme da resina PSF3500 evaporação lenta, na mesma faixa de espessura de um filme da PSF1700 evaporação rápida, pudesse ter a mesma ordem de permeabilidade ao vapor de água, uma vez que, o maior tempo de residência do solvente na matriz PSF3500 permitiria a coalescência e formação dos agregados macromoleculares, provavelmente com densidade daqueles formados na PSF1700 evaporação

rápida do solvente. Estas observações são confirmadas quando comparamos os valores de permeabilidade ao vapor de água da PSF3500 (fase β) com a PSF1700 (fase δ').

Usando o valor de $J(30^\circ\text{C}) = 279,12 \text{ mg.d}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ ($11,63 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$) para a taxa de evaporação da água e $A_g = 3,2800 \text{ cm}^2$ (a partir da medida dos copos de Payne sem filmes), foi possível determinar o valor de A_{fh} para os filmes de Polissulfona processados via “casting”, cujos resultados são mostrados na TABELA 6.3. Comparando-se os valores de área de vazios congelados, A_{fh} , dos filmes PSF3500 e PSF1700 observa-se que estes resultados corroboram com as premissas de que, devido ao fato da PSF1700 possuir valores menores de distribuição de massa molecular que a PSF3500, muito provavelmente a densidade de empacotamento final dos filmes da PSF1700 é maior que da resina PSF3500.

Segundo os resultados das TABELAS 6.3-6.4 e da representação gráfica mostrada na FIGURA 6.17, é possível constatar que independentemente da fase, um aumento de área de vazios congelados, A_{fh} , implica na diminuição da permeabilidade. Ao que parece, a diminuição que se observa no parâmetro de permeabilidade está relacionado com o aumento da condensabilidade das moléculas penetrante na área de vazios congelados, A_{fh} . Considerando-se que a diferença estrutural entre as fases β , α , α' , δ , γ , δ' e γ' reside apenas na existência ou não da área de vazios congelados, A_{fh} , então a presença destes irá conferir a matriz característica de seletividade. Portanto, pode-se concluir então que, matrizes de Polissulfona Bisfenol A com espessuras entre 3,0 a 30 μm , processadas via “casting” com evaporação lenta do solvente são mais seletivas que as demais matrizes estudadas.

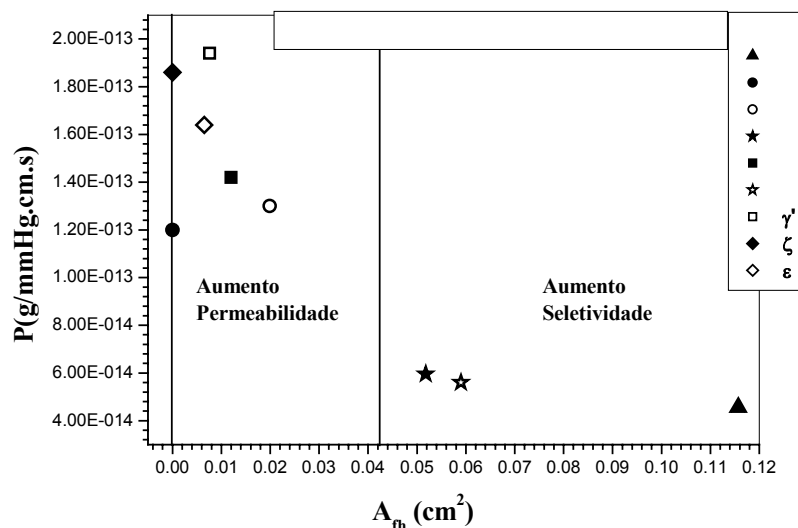


FIGURA 6.17 Área de vazios congelados, A_{fh} , em função da permeabilidade para a Polissulfona de bisfenol A.

PSF1700 – “Termoformada”

A FIGURA 6.18 mostra os resultados da variação do fluxo experimental da água, J_{exp} com o inverso da espessura das diferentes amostras de filmes de Polisulfona PSF1700 “termoprensadas”. Para este conjunto de amostras observa-se uma descontinuidade na região de espessura em torno de 50,0 a 70,0 μm . A região correspondente a espessuras inferiores a 61,0 μm cuja extrapolação para espessuras tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, passa por aproximadamente zero denominada fase ζ . Enquanto que, a região correspondente a espessuras maiores que 80,0 μm , cuja extrapolação para espessuras tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, fornece um valor do fluxo viscoso, $J_v = 0,5493 \text{ mg/cm}^2\text{d}$, denominada fase ε .

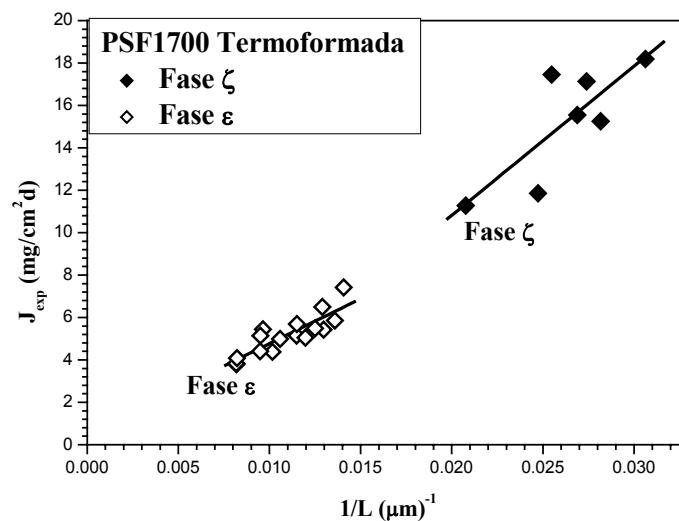


FIGURA 6.18 Fluxo experimental de vapor de água [J_{exp} ($\text{mg}/\text{cm}^2\text{d}$)] em função do inverso da espessura [$1/L(\mu\text{m})^{-1}$] dos filmes PSF1700 “Termoprensados”.

A partir dos resultados mostrados na TABELA 6.4 é possível observar que, as fases ζ e ε possuem mesma magnitude de permeabilidade, todavia a principal diferença recai no fato de que os filmes com espessuras inferiores a 61 μm (fase ζ), não apresentam fluxo viscoso, J_v , e conseqüentemente área de vazios congelados nulo, ao contrário das amostras mais espessas da correspondente fase ε .

TABELA 6.4 Coeficientes de permeabilidade ao vapor de água e área dos vazios congelados, dos filmes PSF1700 “Termoprensados”.

AMOSTRA	L (μm)	FASE	P ($\text{g}/\text{mmHg}\cdot\text{cm}\cdot\text{s}$)	J_v ($\text{mg}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{d}^{-1}$)	A_{fn} (cm^2)
PSF1700	35,5 a 61,0	ζ ◆	$1,86 \times 10^{-13}$	0	-
	80,0 a 122,0	ε ◇	$1,64 \times 10^{-13}$	0,5493	0,0065

Nos dados representados na FIGURA 6.19, o que se observa é que quando descontada a contribuição do fluxo viscoso, J_v , apesar da região de espessuras entre 50,0 e 70,0 μm , mostrar a descontinuidade característica de uma região de interfase, entre as fases ζ e ε , para valores de espessura tendendo a infinito, $L \rightarrow \infty$, o que se observa é que o valor do fluxo viscoso na fase ε converge para zero e os valores de permeabilidade não são distintos como se observa na TABELA 6.3 para os filmes preparados via “Casting”.

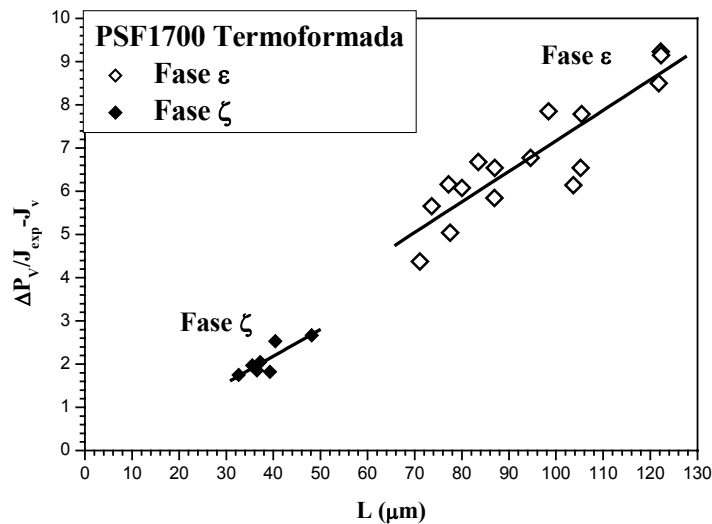


FIGURA 6.19 $[\Delta P_v / J_{\text{exp}} - J_v]$ em função da espessura $[L(\mu\text{m})]$, para amostras de filmes de PSF1700 “Termoprensados”.

Considerando-se novamente a representação gráfica da área de vazios congelados, A_{fh} , em função da permeabilidade mostrada na FIGURA 6.17, pode-se sugerir que para se observar a seletividade, a área de vazios congelados, A_{fh} , deve ter um valor mínimo da ordem de 0,042 cm^2 , valor este que permite a condensação da molécula do penetrante. Ademais, independentemente do tipo de processamento utilizado, os dados das TABELAS 6.3 e 6.4, mostram que se $0 \leq A_{\text{fh}} \leq 0.042$, os valores de permeabilidade são da ordem de $(1,56 \pm 0,30) \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{mmHg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A partir dos resultados obtidos nas TABELAS 6.3 e 6.4 e da representação gráfica mostrada na FIGURA 6.17 para as amostras de Polissulfona bisfenol A, os filmes com espessuras inferiores a 20 μm (fases β , δ , e δ') processados via “casting” evaporação lenta do solvente, parecem ser mais adequados para aplicações de filmes onde o parâmetro de seletividade é requerido. Já para o caso onde a permeabilidade é desejada amostras com espessuras na faixa de 30 a 60 μm , processadas via “Termoprensagem” e “casting” evaporação lenta do solvente, fases ζ e α respectivamente são adequadas.

6.2 SORÇÃO DE CO₂

Polisulfona PSF1700 – “Casting/EL” – Fase δ

As isotermas de sorção de equilíbrio em CO₂ a 35 °C dos filmes de PSF1700 “casting” com evaporação lenta do solvente, são mostradas nas FIGURAS 6.20 a 6.28. A espessura dos filmes de PSF1700 encontra-se na faixa de 3,0 a 15,0 μm que corresponde à fase δ , segundo os resultados de transporte de água (item 6.1). Na FIGURA 6.20 é mostrada a isoterma de sorção de equilíbrio em CO₂ a 35 °C dos filmes que não foram submetidos a tratamento térmico e nas FIGURAS 6.21-6.28 são mostradas as isotermas de sorção de equilíbrio em CO₂ a 35 °C, dos filmes submetidos a tratamento térmico, segundo as condições do planejamento fatorial definidas no item 4.8 (QUADROS 4.2 a-b).

Todas as isotermas de sorção de equilíbrio em CO₂ a 35 °C dos filmes de PSF1700 “casting/EL”, foram ajustados segundo o modelo de sorção no modo duplo [3] definida no item 3.10, Equação (3.24), que postula que a concentração total sorvida é dada pelo somatório da contribuição da lei de Henry (C_D) e da contribuição do preenchimento dos vazios de Langmuir (C_H). O primeiro termo C_D , representa a sorção normal das espécies difundidas e o segundo termo C_H , representa a sorção nos vazios ou poros.

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p}$$

onde C é a concentração sorvida [cc(CNTP)/cc.pol]; k_D é o coeficiente de solubilidade da Lei de Henry [cc(CNTP)/cc.pol.atm]; b é a constante de afinidade de poros ou de Langmuir, que mede a interação penetrante microvazios [atm^{-1}]; C'_H é a constante de capacidade de Langmuir ou constante de saturação dos vazios [cc(CNTP)cc.pol]; e p a pressão [atm].

Os valores dos parâmetros que caracterizam o modelo de sorção em modo duplo, isto é, o coeficiente de solubilidade de Henry, K_D , a constante de capacidade de Langmuir, C'_H e a constante de afinidade de Langmuir, b , obtidos para os filmes PSF1700 “casting”/EL sem tratamento térmico e para os filmes submetidos ao tratamento térmico segundo o planejamento fatorial 2³ definido no item 4.8 (QUADROS 4.2 a-b), estão mostrados na TABELA 6.5. As determinações dos parâmetros que caracterizam o modelo de sorção no modo duplo mostrados na TABELA 6.5-6.10, foram feitas através de ajuste de curva não linear, editando-se a função corresponde ao referido modelo, e utilizando-se o software OriginPro 7.

Na discussão que se segue, será feita a avaliação de como é possível otimizar as características dos filmes de PSF1700 “Casting/EL”, através da

aplicação do método de otimização multivariado de planejamento fatorial 2^3 , em três fatores que influenciam profundamente o envelhecimento físico dos filmes. Como descrito no item 4.9, o envelhecimento físico dos filmes de PSF1700 “casting/EL”, foi feito através de tratamento térmico e o efeito deste nas propriedades de transporte e sorção será agora estudado.

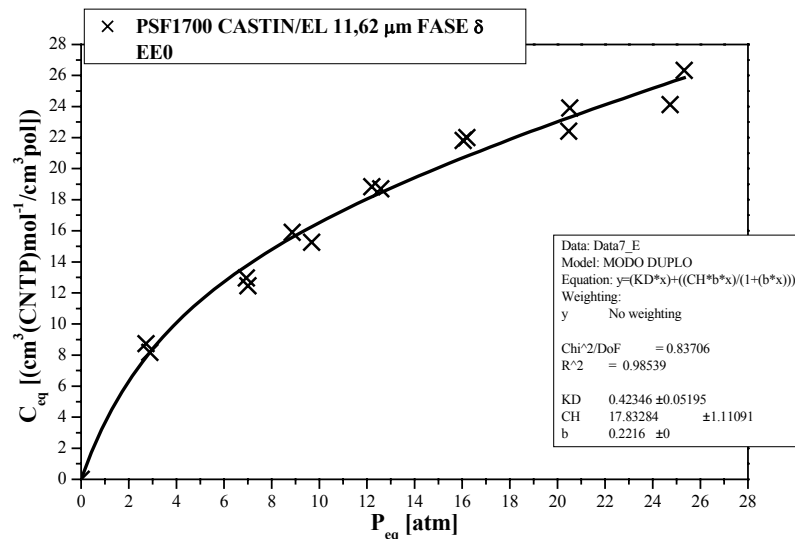


FIGURA 6.20 Isothermas de sorção de equilíbrio em CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “casting/EL”, sem tratamento térmico, ensaio experimental 0.

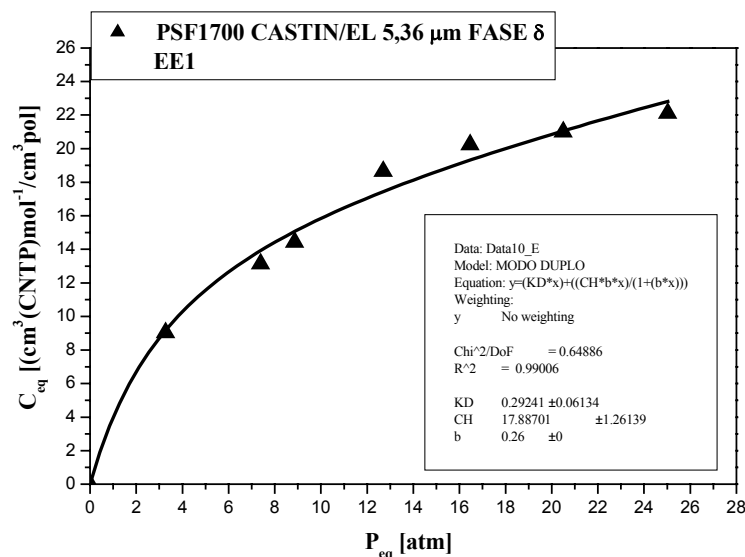


FIGURA 6.21 Isotherma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 1 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

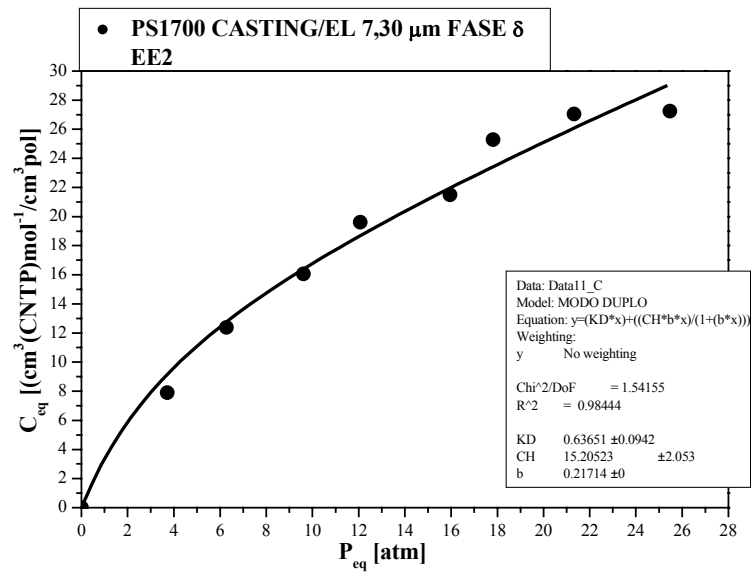


FIGURA 6.22 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 2 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

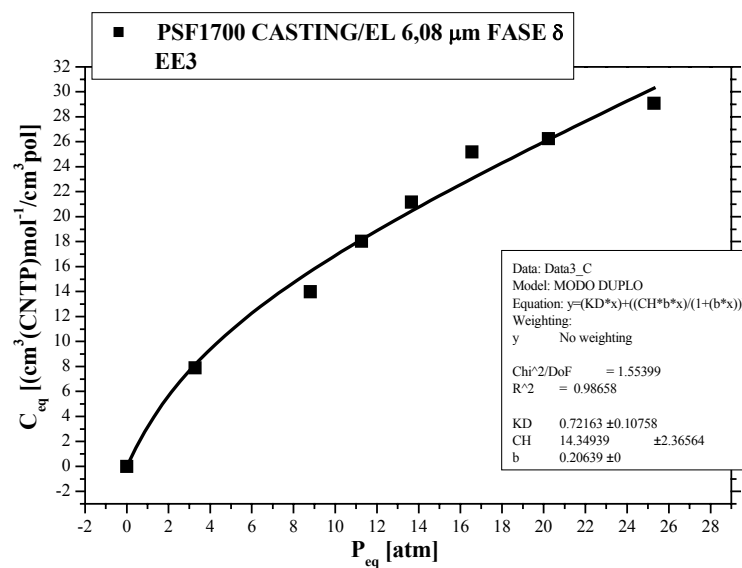


FIGURA 6.23 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 3 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

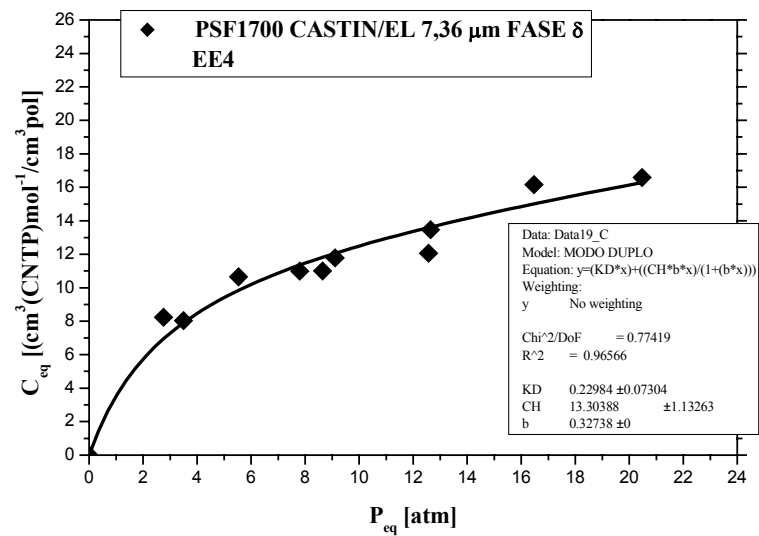


FIGURA 6.24 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 4 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

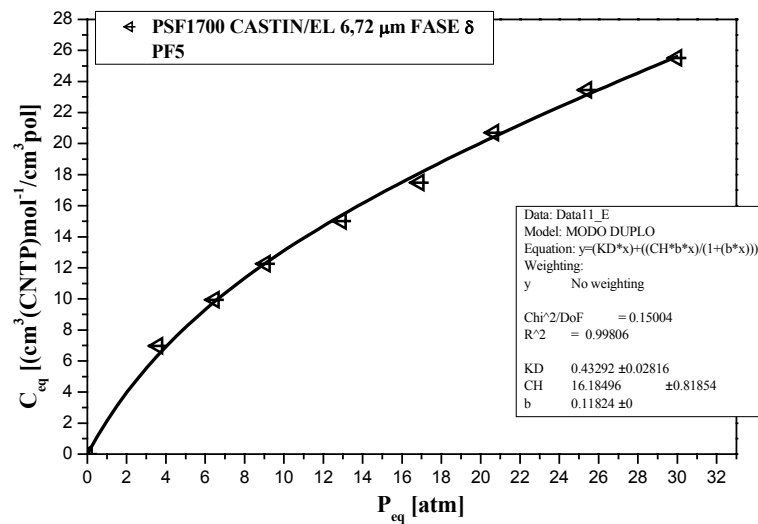


FIGURA 6.25 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 5 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

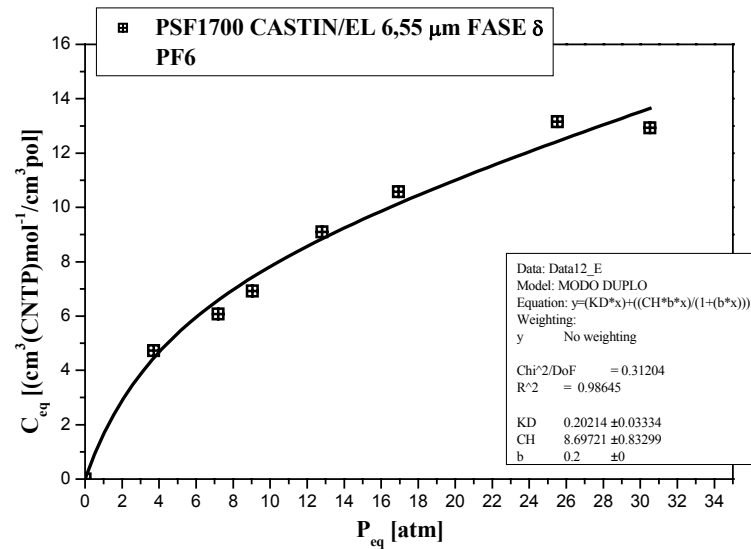


FIGURA 6.26 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 6 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

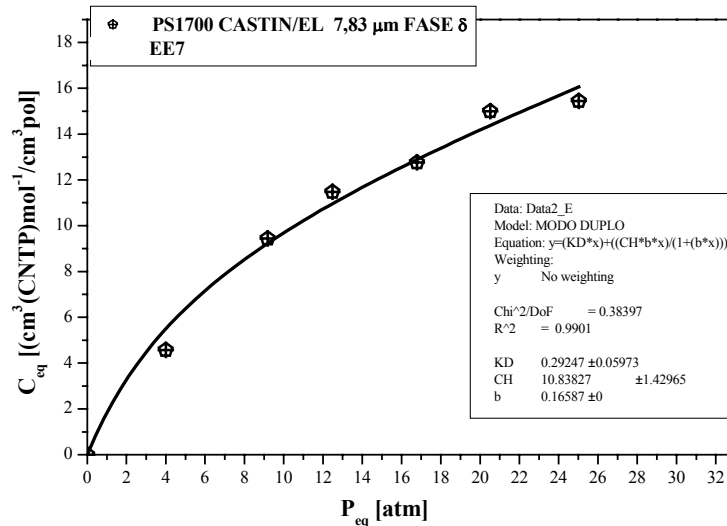


FIGURA 6.27 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 7 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

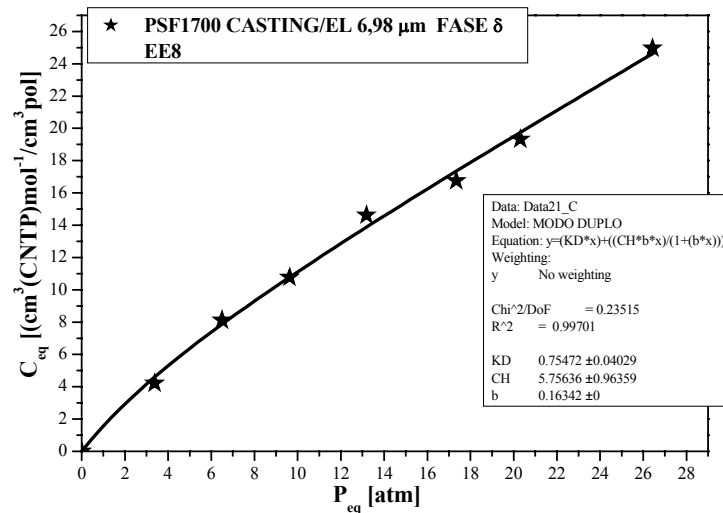


FIGURA 6.28 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C dos filmes PSF1700 “Casting/EL”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 8 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

TABELA 6.5 Parâmetros de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C, obtidos segundo o ajuste do modelo de sorção no modo duplo dos filmes de PSF1700 “casting/EL” (fase δ).

EE	FATORES			k_D [cm ³ (CNTP)/cm ³ .pol.atm]	C'_H [cm ³ (CNTP)/cm ³ .pol]	b atm ⁻¹
	F1	F2	F3			
×0				0,42 ± 0.05	17,83 ± 1.11	0,22
▲1	179	1	bloco	0,29 ± 0,06	17,88 ± 1,26	0,26
●2	199	1	bloco	0,63 ± 0,09	15,20 ± 2,05	0,21
■3	179	2	bloco	0,72 ± 0,11	14,35 ± 2,36	0,20
◆4	199	2	bloco	0,23 ± 0,07	13,30 ± 1,13	0,32
◀5	179	1	amb.	0,43 ± 0,03	16,18 ± 0,81	0,11
⊞6	199	1	amb.	0,20 ± 0,03	8,69 ± 0,83	0,20
⊞7	179	2	amb.	0,29 ± 0,06	10,83 ± 1,43	0,17
★8	199	2	amb.	0,75 ± 0,04	5,76 ± 0,97	0,16

A partir da matriz de planejamento (QUADROS 4.2 a-b), podemos formar as TABELAS dos coeficientes de contrastes para os parâmetros C'_H e k_D

como mostrado nas TABELAS 6.6-6.7, multiplicando um a um os sinais das colunas apropriadas para obter as novas colunas correspondendo às interações. Teremos agora, além dos três efeitos principais **F1**=($T_g \pm 10$ °C), **F2**=tempo de isoterma (h) em $T_g \pm 10$ °C e **F3**=tipo de “quenching”, três interações de dois fatores, **F1XF2**, **F1XF3** e **F2XF3**. Como são três fatores, o efeito da interação de dois deles em princípio depende do nível do terceiro. A interação **F1XF2** por exemplo, terá um certo valor quando o fator **F3** estiver no nível (+), e possivelmente um outro valor quando ele estiver no nível (-). Portanto, considera-se a metade da diferença entre esses dois valores como uma medida da interação entre o fator **F3** e a interação **F1F2**. Este argumento é simétrico, e esse valor também mede a interação entre **F1F3** e **F2** e entre **F2F3** e **F1**. Trata-se, na verdade do efeito de interação entre os três fatores, para o qual usaremos a notação **F1F2F3**. Os sinais correspondentes a esse efeito nas TABELAS de coeficientes de contrastes são obtidos multiplicando-se as colunas **F1**, **F2** e **F3**. Acrescentando-se a coluna de sinais positivos necessária para o cálculo da média, teremos $2^3 = 8$ colunas ao todo, como se vê nas TABELAS 6.6-6.7.

As TABELAS 6.6-6.7 contém todos os sinais necessários para o cálculo dos efeitos. O divisor é 8 para a média e 4 para cada um dos efeitos. Empregando os sinais apropriados e em seguida aplicando-se os divisores calculamos os sete efeitos para a constante de capacidade de Langmuir, C'_H , e para o coeficiente de solubilidade da Lei de Henry, k_D .

Todas as colunas das TABELAS 6.6-6.7 exceto a primeira, têm quatro sinais positivos e quatro negativos. Qualquer efeito, portanto, pode ser interpretado como a diferença entre duas médias, cada uma das quais contendo metade das observações.

TABELA 6.6 Coeficientes de contraste para um fatorial 2^3 . A última coluna contém os valores de C'_H obtidos nos ensaios.

Média	1	2	3	12	13	23	123	C'_H
+	-	-	-	+	+	+	-	17,88
+	+	-	-	-	-	+	+	15,20
+	-	+	-	-	+	-	+	14,35
+	+	+	-	+	-	-	-	13,30
+	-	-	+	+	-	-	+	16,18
+	+	-	+	-	+	-	-	8,69
+	-	+	+	-	-	+	-	10,83
+	+	+	+	+	+	+	+	5,76

TABELA 6.7 Coeficientes de contraste para um fatorial 2^3 . A última coluna contém os valores de k_D obtidos nos ensaios.

Média	1	2	3	12	13	23	123	k_D
+	-	-	-	+	+	+	-	0,29
+	+	-	-	-	-	+	+	0,63
+	-	+	-	-	+	-	+	0,72
+	+	+	-	+	-	-	-	0,23
+	-	-	+	+	-	-	+	0,43
+	+	-	+	-	+	-	-	0,20
+	-	+	+	-	-	+	-	0,29
+	+	+	+	+	+	+	+	0,75

Os resultados dos efeitos na constante de capacidade de Langmuir, C'_H , são mostrados na TABELA 6.8. Um valor negativo de efeito significa que um fator ou a interação entre dois ou três fatores influencia no sentido de reduzir o valor da constante de capacidade de Langmuir, C'_H . Lembrando que a constante de capacidade de Langmuir, C'_H é o parâmetro relacionado à sorção nos microvazios dos filmes de PSF1700. Os microvazios ou “poros” representam regiões de volume não relaxado congelados no polímero abaixo da sua temperatura de transição vítrea. Portanto, a redução nos valores de C'_H , podem ser traduzidos como uma redução no volume não relaxado resultando assim em filmes mais densificados.

Na TABELA 6.8 analisando-se isoladamente os valores dos efeitos obtidos para os fatores principais F3 (tipo de “quenching”) e F1 ($T_g \pm 10$ °C), a princípio estes parecem ser os principais responsáveis pela promoção da diminuição dos valores da constante de capacidade de Langmuir, C'_H . No entanto, deve-se considerar que existe uma certa interação entre F1XF3 cujo efeito também reduz o valor de C'_H , embora no caso dos ensaios experimentais 2 e 3 (EE2 e EE3), este efeito seja de mesma ordem de magnitude do desvio padrão de C'_H . Os melhores resultados para o valor da constante de capacidade de Langmuir, C'_H , foram obtidos no modo de “quenching” feito à temperatura ambiente, principalmente para níveis de tratamento térmico feito na temperatura de 199 °C. O efeito principal F2 (tempo de isoterma em $T_g \pm 10$ °C), pode ser interpretado isoladamente, porque não há praticamente interação desse fator com os demais. A interpretação é simples: quando F2 é aumentada de 1h para 2h há uma redução de cerca de 3,43 $\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{cm}^3.\text{pol}$ no valor de C'_H , e não há evidências que essa redução dependa dos níveis das outras variáveis, na faixa experimental investigada. Os resultados dos efeitos obtidos para as interações F1XF2 e F2XF3, não devem ser consideradas significativas, pois são da mesma

ordem de magnitude do desvio padrão dos valores de C'_H , segundo os ajustes das curvas de sorção.

TABELA 6.8 Resultados dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da TABELA 6.6 para os valores C'_H .

Média C'_H	12,77
EFEITOS PRINCIPAIS	
F1 - $T_g \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g = 189 \text{ }^\circ\text{C}$)	-4,07
F2 - Tempo de Isoterma em $T_g \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$	-3,43
F3 – “quenching”	-4,82
INTERAÇÕES DE DOIS FATORES	
F1XF2	1,02
F1XF3	-2,21
F2XF3	-0,72
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
F1XF2XF3	0,20

Podemos dar uma interpretação geométrica aos efeitos que acabamos de calcular se representarmos o planejamento experimental 2^3 em um cubo, onde os oito ensaios da matriz de planejamento correspondem aos seus vértices, como mostrado na (FIGURA 6.29).

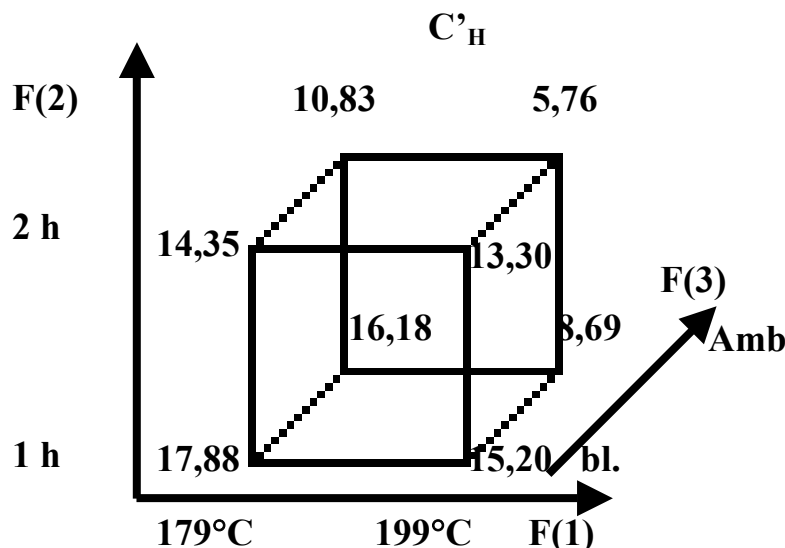


FIGURA 6.29 Interpretação geométrica dos efeitos do planejamento fatorial 2^3 , para o tratamento térmico dos filmes de Polissulfona PSF1700 “casting/EL”.

No modelo de sorção no modo duplo o coeficiente de solubilidade de Henry, k_D , está relacionado com a população das moléculas do gás sorvidas nos filmes de PSF1700 “Casting/EL”, através do mecanismo de dissolução

ordinária. A TABELA 6.9 mostra os resultados obtidos para os efeitos dos fatores sobre o valor de k_D . A interação trifatorial F1XF2XF3 é obviamente o efeito dominante sobre o valor de k_D . As interações F1XF3, F2XF3 e F2 a princípio também parecem ser significativas, entretanto a magnitude destes efeitos é praticamente da mesma ordem do desvio padrão de k_D , segundo os ajustes das curvas de sorção.

TABELA 6.9 Resultados dos efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 da TABELA 6.5 para os valores k_D .

Média k_D	0,44
EFEITOS PRINCIPAIS	
F1 - $T_g \pm 10$ °C ($T_g = 189$ °C)	0,02
F2 - Tempo de Isotherma em $T_g \pm 10$ °C	0,11
F3 - “quenching”	-0,05
INTERAÇÕES DE DOIS FATORES	
F1XF2	-0,04
F1XF3	0,10
F2XF3	0,10
INTERAÇÃO DE TRÊS FATORES	
F1XF2XF3	0,38

Uma análise no modelo de sorção no modo duplo e do perfil das curvas de sorção, permite a proposição de que, independentemente do tipo de ensaio experimental realizado para todas as possíveis combinações dos níveis impostos as variáveis ou fatores do tratamento térmico, cujo principal propósito consiste em reduzir os valores da constante de capacidade de Langmuir, C'_H , deveria conduzir o sistema para um estado no qual predominantemente sua resposta à sorção e ao transporte deveria tender a componente de Henry, k_D , isto significa que, reduzir C'_H deveria a princípio aumentar o valor de k_D . Uma primeira análise da TABELA 6.5, comparando-se a amostra original (sem tratamento térmico, EE 0), com os três primeiros ensaios experimentais (EE 1, EE 2 e EE 3), pode-se observar claramente a redução de C'_H e um aumento de k_D .

Então, neste ponto, caberia a seguinte questão: como explicar o valor de k_D para o ensaio experimental 8 (EE 8) ser praticamente igual a do ensaio experimental 3 (EE 3)?

Para dar uma resposta é importante que neste ponto da análise dos resultados, se considere a dependência da permeabilidade com a área dos vazioscongelados, A_{fh} , analisada no item 6.1 (Transporte de Vapor de Água da PSF3500 e da PSF1700). Os resultados do transporte de água para a Polissulfona

mostraram que independentemente do tipo de processamento, quando a área de vazios é aumentada a permeabilidade diminui de quase uma ordem de grandeza. Neste sentido, uma redução na área de vazios congelados, A_{fh} , mostrou que a partir de um valor limite de A_{fh} igual a $0,042 \text{ cm}^2$ a permeabilidade da Polisulfona tendia a um valor constante.

Considerando-se que já citado em trabalhos de SCHULT e PAUL [118] e KELKAR e PAUL [119], a natureza hidrofóbica ou hidrofílica do penetrante deve ser considerada na interpretação dos fenômenos de transporte e sorção, uma vez que, o transporte de um penetrante hidrofílico através de uma matriz polimérica com características polares pode levar a um aumento na solubilidade reduzindo o coeficiente de difusão. Contrariamente, o transporte de um penetrante hidrofóbico em uma matriz polimérica de natureza polar, favorece a formação de agregados entre as moléculas do penetrante o que poderia por um lado aumentar o diâmetro médio da molécula reduzindo a difusão, ou por outro lado, originar o fenômeno de plasticização da matriz polimérica.

É bem conhecido o fato de que a escolha do CO_2 nos estudos de propriedade de transporte de gases recai na sua facilidade a condensabilidade quando submetido a pressões elevadas, o que permite a validação do modelo de sorção no modo duplo e o cálculo dos parâmetros k_D , C'_H e b .

Por outro lado, retomando os trabalhos de SCHULT e PAUL [118] e KELKAR e PAUL [119], os estudos comparativos realizados por estes pesquisadores utilizando vapor de água como penetrante em uma série de Polisulfonas, que inclui a Polisulfona estudada no presente trabalho, foi demonstrado que neste tipo de sistema polimérico, a água tende a formar agregados através de pontes de hidrogênio. Tudo isto permite postular com base por um lado na característica de condensabilidade do CO_2 , e por outro, na tendência de formação de agregados da água, uma correlação entre os experimentos realizados para o transporte de vapor de água e a sorção de CO_2 .

Esta comparação se torna importante se for entendido que a redução dos valores da constante de capacidade de Langmuir, C'_H , tem uma correspondência direta com a redução da área de vazios congelados, A_{fh} , então os resultados observados na TABELA 6.5 e a sua respectiva representação cúbica mostrada na FIGURA 6.29, onde o vértice correspondente ao ensaio experimental 8 (EE 8) representa a máxima redução do valor de C'_H para os filmes “casting/EL”, a constância observada no valor de k_D nos ensaios experimentais 3 e 8 (EE 3 e EE 8), sugere que nas condições do ensaio experimental 8 a distribuição da fração de volume livre na matriz de Polisulfona, corresponde aquela que nos resultados de transporte de água equivale ao valor de permeabilidade da ordem de $(1,56 \pm 0,30) \times 10^{-13} \text{ g/mmHgcm}$ obtido para a

Polisulfona, e portando, se k_D modelisticamente representa o transporte do penetrante via dissolução na matriz polimérica, seu valor deve ser também constante.

No entanto, a partir desta correlação dois outros aspectos importantes do planejamento fatorial 2^3 devem ser destacados: O primeiro se refere ao conjunto dos ensaios experimentais 4 e 7 (EE 4 e EE 7); e o segundo se refere FIGURA 6.29 da representação cúbica do planejamento fatorial 2^3 . No primeiro caso, a pergunta mais evidente é porque neste conjunto de ensaios experimentais não se pode fazer uma correlação entre a constante de capacidade de Langmuir, C'_H , e o coeficiente de solubilidade de Henry, k_D . A resposta proposta estaria ligada a complexidade tanto do número de variáveis envolvidas e tanto no número de possibilidades isoladas ou concomitantes de interação entre os seus efeitos na resposta avaliada. Por outro lado, se neste ponto tomamos para análise a representação cúbica do planejamento fatorial 2^3 (FIGURA 6.29), um resultado objetivo e até porque não dizer de cunho tecnológico merece destaque. Comparando-se os vértices do cubo correspondente aos valores de C'_H 14,35 e 5,76, estaremos novamente comparando os ensaios experimentais 3 e 8 (EE 3 e EE 8) respectivamente, e aqui é importante destacar que ambos são na sua essência totalmente distintos em F1 e F3. Se produzirmos uma matriz de Polisulfona a partir de um processamento “casting/EL” e na seqüência for efetuado um tratamento térmico segundo as condições do ensaio experimental 8 (F1 = 199 °C, F2 = 2h e F3 = resfriamento a temperatura ambiente), a influencia desta história de processamento na morfologia final indica que será obtida uma matriz polimérica com acentuada característica de permeabilidade seguindo o modelo de Henry. Por outro lado, se produzirmos uma matriz de Polisulfona a partir de um processamento “casting/EL” e na seqüência for efetuado um tratamento térmico segundo as condições do ensaio experimental 3 (F1 = 179 °C, F2 = 2h e F3 = resfriamento no bloco), a influencia desta história de processamento na morfologia final indica que será obtida uma matriz polimérica com reduzidas características de permeabilidade seguindo o modelo de sorção no modo duplo.

Toda essa análise leva a duas conclusões: Primeiro a importância de se avaliar a morfologia de sistemas poliméricos em condições de não equilíbrio termodinâmico através do uso de penetrantes com distintas características de polaridade; e segundo, tendo em vista o número elevado de variáveis que podem afetar isolada ou conjuntamente o processo de envelhecimento físico e conseqüentemente a morfologia do sistema polimérico, a otimização multivariada, no presente trabalho, o planejamento fatorial 2^3 aparece como uma ferramenta útil, uma vez que, a interpretação através de análises gráficas, como no caso da representação cúbica (FIGURA 6.29), permite em função da

aplicabilidade que se pretende, uma decisão mais segura sobre a escolha adequada dos níveis que devem ser impostos aos fatores ou variáveis que se deseja otimizar.

Polisulfona PSF1700 – “Termoprensada – Fase ζ

Finalmente, com o intuito de se comprovar a validade das análises realizadas, decidiu-se reproduzir o ensaio experimental 8 (EE 8), todavia utilizando-se para a preparação da matriz polimérica a técnica de “termoprensagem”. Convém assinalar que esses mesmos filmes fazem parte de toda a análise do transporte de vapor de água (item 6.1) e corroboram com as conclusões lá efetuadas. No caso da sorção de CO₂ os resultados obtidos para os filmes de Polisulfona correspondente ao que denominamos fase ζ (item 6.1), as isotermas de sorção de equilíbrio em CO₂ a 35 °C, estão mostradas nas FIGURAS 6.30-6.31 e correspondem aos filmes PSF1700 “Termoprensados” sem tratamento térmico e aos submetidos a tratamento térmico segundo as condições do ensaio experimental 8 (EE 8), respectivamente. Os parâmetros do modelo de sorção no modo duplo, obtidos destas isotermas são mostrados na TABELA 6.10.

É interessante resgatar os resultados apresentados na FIGURA 6.17 onde a permeabilidade ao vapor de água em função da área dos vazios congelados, A_{fh} , mostrou que este tipo de filme corresponde a uma matriz onde predominantemente o transporte ocorre por dissolução seguindo a lei de Henry. Este fato sugere que neste tipo de matriz dever-se-ia esperar um efeito praticamente desprezível do tratamento térmico com vistas para o aceleração do envelhecimento físico do filme e por conseguinte para relação entre k_D e C'_H . Estas informações foram de fato corroboradas com os resultados mostrados na TABELA 6.10.

TABELA 6.10 Parâmetros de sorção de equilíbrio para o CO₂ a 35 °C, obtidos segundo o ajuste do modelo de sorção em modo duplo dos filmes de PSF1700 “Termoprensados” - fase ζ (ver item 6.1).

EE	L (μm)	k_D [$\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{cm}^3.\text{pol}.\text{at}$ m]	C'_H [$\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{cm}^3.\text{pol}$]	b atm^{-1}
“Termoprensado”				
○0	25-35	0,96±0,03	5,52±0,57	0,39
☆8	25-35	0,79±0,04	5,53±0,70	0,43

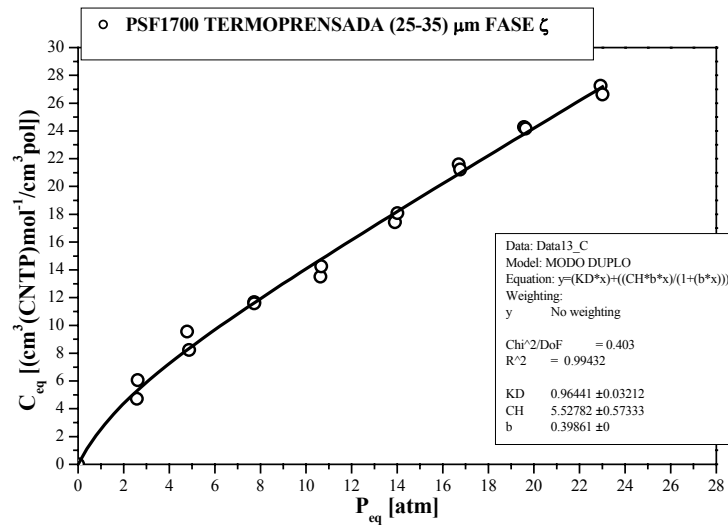


FIGURA 6.30 Isotermas de sorção de equilíbrio em CO_2 a $35\text{ }^\circ\text{C}$ dos filmes PSF1700 “Termoprensados”, sem tratamento térmico, EE 0.

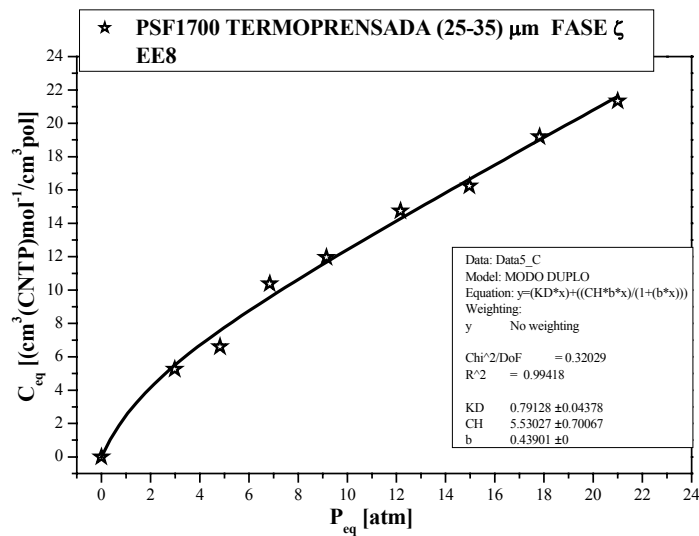


FIGURA 6.31 Isoterma de sorção de equilíbrio para o CO_2 a $35\text{ }^\circ\text{C}$ dos filmes PSF1700 “Termoprensados”, submetidos a tratamento térmico segundo o ensaio experimental 8 (item 4.8 - QUADROS 4.2 a-b).

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES

A partir das medidas de transporte de vapor de água foi possível identificar em função da variação da espessura e da velocidade de evaporação do solvente, no caso dos filmes “casting”, que os filmes de Polisulfona podem estar constituídos por diferentes fases que apresentam valores diferentes de permeabilidade.

Este mesmo modelo de multicamadas, também permitiu a caracterização da existência e da quantificação da área de vazios congelados, A_{fh} , e da sua correlação com o coeficiente de permeabilidade, foi possível propor uma representação gráfica onde fica claro que, independentemente do tipo de processamento, existe uma área limite de vazios da ordem de $0,042 \text{ cm}^2$. Este valor de área foi interpretado como sendo o valor limite abaixo do qual é possível obter-se independentemente do tipo de processamento, filmes de Polisulfona com permeabilidade da ordem de $(1,56 \pm 0,30) \times 10^{-13} \text{ g/mmHg.cm.s}$, cujo mecanismo de transporte preponderantemente segue a Lei de Henry. Por outro lado, acima do valor limite de vazios a Polisulfona adquire características seletivas, com permeabilidade uma ordem de grandeza menor.

A importância de se avaliar a morfologia de sistemas poliméricos em condições de não equilíbrio termodinâmico através do uso de penetrantes com distintas características de polaridade, permite analisar características de transporte e sorção de forma independente. O efeito da facilidade de condensação do CO_2 , ou no caso da água a sua capacidade de formação de agregados através de pontes de hidrogênio, são fenômenos que podem ser observado em ambos sistemas, desde que não haja nenhuma alteração morfológica dos filmes originais obtidos através dos diferentes processamentos.

Tendo em vista o número elevado de variáveis que podem afetar isolada ou conjuntamente o processo de envelhecimento físico, a otimização multivariada, no caso do presente trabalho, o planejamento fatorial 2^3 , aparece como uma ferramenta útil na interpretação através de análises gráficas, como no caso da representação cúbica e especialmente quando aplicada comparativamente entre um sistema “casting” e um “termoformado” evidenciando o melhor resultados para o envelhecimento físico.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Conhecendo-se os níveis das principais variáveis que fornecem a melhor resposta na morfologia dos filmes de Polisulfona de bisfenol A,

prosseguir a otimização do envelhecimento físico aplicando-se a metodologia de superfície de resposta (RSM). Avaliar os efeitos resultantes da otimização do envelhecimento físico dos filmes de Polisulfona, através de caracterização permeoseletiva com diferentes gases (CO_2 , N_2 , CH_4 , O_2 He) e de medidas das variações no volume livre através da técnica de Espectroscopia do Tempo de Aniquilação de Positrons, PALS.

Desenvolvimento de um software para acompanhar os ensaios de sorção em tempos reais, com o objetivo de desenvolver um formalismo termodinâmico, que permita o cálculo dos coeficientes de difusão em condições de estado não estacionário ou transiente.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - BARRER, R. M. *Diffusion in and Through Solids*. Cambridge University Press – London (1951).
- 2 - MEARES, P. “The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate”. *Journal of the American Chemical Society*, **76**: 3415, (1954).
- 3 - BARRER, R. M.; BARRIE J.A. & SLATER, J. “Sorption and Diffusion in Ethyl Cellulose. 3. Comparison Between Ethyl Cellulose and Rubber”. *Journal of Polymer Science*, **27**: 177, (1958).
- 4 - MICHAELS, A. S.; VIETH, W. R. & BARRIE, J. A. B. “Solution of Gases in polyethylene Terephthalate”. *Journal of Applied Physics*, **34**: 1 (1963).
- 5 - VIETH, W. R.; ALCALY, H. H. & FRABETTI, A. J. *Journal of Applied Polymer Science*, **8**: 2125 (1964).
- 6 - SIMHA, R. & BOYER, R. F. “On a General Relation Involving glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers”. *Journal of Chemical Physics*, **37(5)**: 1003 (1962).
- 7 - ASSINK, R. A. “Investigation of Dual Mode Sorption of Ammonia in Polystyrene by NMR”. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **13**: 1665 (1975).
- 8 - PETROPOULOS, J. H. “Quantitative Analysis of Gaseous Diffusion in Glassy Polymers”. *Journal Polymer Science Part A-2 - Polymer Physics*, **8**: 1797 (1970)
- 9 - PAUL, D. R. & KOROS, W. J. “Effect of Partial Immobilizing Sorption on Permeability and Diffusion Time Lag”. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **14**: 675 (1976).

- 10 - VRENTAS, J. S. & DUDA, J. L. "Free-Volume Interpretation of Influence of Glass-Transition on Diffusion in Amorphous Polymers". *Journal of Applied Polymer Science*, **22(8)**: 2325 (1978).
- 11 - PACE, R. J. & DATYNER, A. "Model of Sorption of Simple Molecules in Polymers". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **18**: 1103 (1980).
- 12 - VRENTAS, J. S. & VRENTAS, C. M. "Sorption in Glassy Polymers". *Macromolecules*, **24**: 2404 (1991).
- 13 - JORDAN, S. S. & KOROS, W. J. "A Free Volume Distribution Model of Gas Sorption and Dilatation in Glassy Polymers". *Macromolecules*, **28**: 2228 (1995).
- 14 - BARBARI, T. A. "Dual-Mode Free Volume Model for Diffusion of Gas Molecules in Glassy Polymers". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **35**: 1737 (1997).
- 15 - RAUCHER, D. & SEFCIK, M. D. "Gas-Transport and Cooperative main-Chain Motions in Glassy Polymers". *ACS Symposium Series*, **223**: 111 (1983).
- 16 - RAUCHER, D. & SEFCIK, M. D. "Gas-Transport in Glassy-Polymers as Predicted by the Matrix Model". *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, **185(Mar)**: 4-Poly (1983).
- 17 - McHATTIE, J. S.; KOROS, W. J. & PAUL, D. R. "Effect of Isopropylidene Replacement on Gas-Transport Properties Polycarbonates". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **29**: 731 (1991).
- 18 - BONDI, A. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, A Wiley-Interscience Publication – New York (1968).
- 19 - SUGDEN, S. "Molecular Volumes at Absolute Zero. Part II – Zero Volumes and Chemical Composition". *Journal of the Chemical Society*, **2**: 1786 (1927).

- 20 - McHATTIE, J. S.; KOROS, W. J. & PAUL, D. R. "Gas Transport Properties of Polysulphones: 1. Role of Symmetry of Methyl Group Placement on Bisphenol Rings". *Polymer*, **32(5)**: 840 (1991).
- 21 - McHATTIE, J. S.; KOROS, W. J. & PAUL, D. R. "Gas Transport Properties of Polysulphones: 2. Effect of Bisphenol Connector Groups". *Polymer*, **32(14)**: 2618 (1991).
- 22 - McHATTIE, J. S.; KOROS, W. J. & PAUL, D. R. "Gas-Transport Properties of Polysulfones. 3. Comparison of Tetramethyl Substituted Bisphenols". *Polymer*, **33(8)**: 1701 (1992).
- 23 - LEE, W. M. "Selection of Barrier Materials from Molecular Structure". *Polymer Engineering and Science*, **20(1)**: 65 (1980).
- 24 - MEISSNER, B. "Generalization of the WLF Equation and of the Free-Volume Concept for the Description of Transport Phenomena in the Glassy Region" *Journal of Polymer Science Part C - Polymer Letters*, **19**: 137 (1981).
- 25 - MAEDA, Y. & PAUL, D. R. "Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. III. Free Volume Interpretation". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **25**: 1005 (1987).
- 26 - MURUGANANDAM, N.; KOROS, W. J. & PAUL, D. R. "Gas Sorption and Transport in Substituted Polycarbonates" *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **25**: 1999 (1987).
- 27 - MIN, K. E. & PAUL, D. R. "Effect of Tacticity on Permeation Properties of Poly(methyl-methacrylate)". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **26**: 1021 (1988).
- 28 - PESSAN, L. A.; KOROS, W. J.; SCHMIDHAUSER, J. C. & RICHARDS, W. D. "Gas-Transport Properties of Polymers Based on Spirobiindane Bisphenol". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **33**: 487 (1995).

- 29 - RUVOLO-FILHO, A. & MURAKAMI, M. M. "Transport Properties of Water in Glassy Polycarbonate Films. Effects of the Processing and Thickness". *Journal of Macromolecular Science – Physics*, **B37(5)**: 627 (1998).
- 30 - RUVOLO-FILHO, A. & DA SILVA, G. A. "Transport of Dichloromethane in Poly(Ether Imide) Films. Effect of the Solvent Activity and Temperature". *Journal of Macromolecular Science – Physics*, **B37(3)**: 349 (1998).
- 31 - RUVOLO-FILHO, A.; BOESEL, L. F. & PESSAN, L. A. "Annealing Time and Temperature Effects on Sorption Properties of Dichloromethane in Hexafluorobisphenol-A-Based Polyesters". *Journal of Macromolecular Science – Physics*, **B40(1)**: 29 (2001).
- 32 - PFROMM, P. H. & KOROS, W. J. "Accelerated Physical Ageing of Thin Glassy Polymer Films: Evidence from Gas Transport Measurements". *Polymer*, **36(12)**: 2379 (1995).
- 33 - PEKARSKI, P.; HAMPE, J., BÖHM, I.; BRION, H. G. & KIRCHHEIM, R. "Effect of Aging and Conditioning on Diffusion and Sorption of Small Molecules in Polymer". *Macromolecules*, **33**: 2192 (2000).
- 34 - AMOCO UDEL Poly(sulfone) "*DesignEngineeringHandbook*" U.S. A.
- 35 - HARRIS, J. E. & JOHNSON, R. N. "Polysulfones". *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. **VOLUME 13**: page 196. A Wiley-Interscience Publication – New York (1986).
- 36 - ROBESON, L. M.; SMITH, C. D. & LANGSAM, M. "A group Contribution Approach to Predict Permeability and Permeselectivity of Aromatic Polymers". *Journal of Membrane Science*, **132**: 33 (1997).
- 37 - GHOSAL, K.; CHERN, R. T.; FREEMAN, B. D.; DALY, W. H. & NRGULESCU, I. I. "Effect of Basic Substituents on Gas Sorption and Permeation in Polysulfone". *Macromolecules*, **29**: 4630 (1996).
- 38 - NIELMELÄ, S.; LEPPÄNEN, J. & SUNDHOLM, F. "Structural Effects on Free Volume Distribution in Glassy Polysulfones: Molecular Modeling of Gas Permeability". *Polymer*, **37(18)**: 4155 (1996).

- 39 - BARBARI, T. A.; KOROS, W. J & PAUL D. R. "Gas Transport in Polymers Based on Bisphenol-A". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **26**: 709 (1988).
- 40 - ERB, A. J. & PAUL, D. R. "Gas Sorption and Transport in Polysulfone". *Journal of Membrane Science*, **8**: 11 (1981).
- 41 - AITKEN, C. L.; KOROS W. J. & PAUL, D. R. "Gas Transport Properties of Biphenol Polysulfones". *Macromolecules*, **25**: 3651 (1992).
- 42 - AITKEN, C. L.; KOROS, W. J. & PAUL, D. R. "Effect of Structural Symmetry on Gas Transport Properties of Polysulfones". *Macromolecules*, **25**: 3424 (1992).
- 43 - RUIZ-TREVIÑO, F. A. & PAUL, D. R. "Modification of Polysulfone Gas Separation Membranes by Additives". *Journal of Applied Polymer Science*, **66**: 1925 (1997).
- 44 - HU, C-C.; CHANG, C-S.; RUAAN, R-C. & LAI, J-Y. "Effect of Free Volume and Sorption on Membrane Gas Transport". *Journal of Membrane Science*, **226**: 51 (2003).
- 45 - ISMAIL A. F. & LORNA, W. "Suppression of Plasticization in Polysulfone Membranes for Gas Separations by heat-Treatment Technique". *Separation and Purification Technology*, **30**: 37 (2003).
- 46 - CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros*. Artliber Editora – São Paulo (2002).
- 47 - SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*. 2º Edition. A Wiley-Interscience Publication – New York (1992).
- 48 - FRIED, J. R. *Polymer Science and Technology*. Prentice Hall PTR. Englewood Cliffs – New Jersey (1995).
- 49 - VAN KREVELEN, D. W. *Properties of Polymers – Correlation With Chemical Structure*. Elsevier Publishing Company – Amsterdam (1990).

- 50 - FERRY, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 2^o Edition. A Wiley-Interscience Publication – New York (1970).
- 51 - COSTELLO, L. M. & KOROS, W. J. “Thermally Stable Polyimide Isomers for Membrane-Based Gas Separation at Elevated Temperatures”. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **33**: 135 (1995).
- 52 - CHAN, A. H. & PAUL, D. R. “Effect of Sub-T_g Annealing on CO₂ Sorption in Polycarbonate”. *Polymer Engineering and Science*, **20**: 87 (1980).
- 53 - CHAN, A. H. & PAUL, D. R. “Effect of Sub-T_g Annealing on Gas Transport in Polycarbonate”. *Journal of Applied Polymer Science*, **25**: 971 (1980).
- 54 - HEATER, K. J. & JONES, P. L. “On the Characterization of Glassy-Polymers by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy”. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B – Beam Interactions With Materials and Atoms*, **56-7**: 610 Part 1, May (1991).
- 55 - MUZEAU, E. & VIGIER, V. R. “Physical Aging Phenomena on Amorphous Polymer at Temperature Far Below the Glass-Transition”. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **172**: 575 Part 1 Sep (1994).
- 56 - SANDRECZKI, T.; HONG, X. & JEAN, Y. “Sub-Glass-Transition-Temperature Annealing of Polycarbonate Studied Positron Annihilation Spectroscopy” *Macromolecules*, **29**: 4015 (1996).
- 57 - CHANG, G. W.; JAMIESON, A. M. & McGERVEY, J. D. “Physical Aging in the Mechanical Properties of Miscible Polymer Blends”. *Journal of Applied Polymer Science*, **63**: 483 (1997).
- 58 - HILL, A. J.; HEATER, K. J. & AGRAWAL, C. M. “The Effects of Physical Aging in Polycarbonate”. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **28**: 387 (1990).

- 59 - ROYAL, J. S. & TORKELSON, J. M. "Physical Aging Effects on Molecular-Scale Polymer Relaxations Monitored With Mobility-Sensitive Fluorescent Molecules". *Macromolecules*, **26**: 5331 (1993).
- 60 - McHERRON, D. C. & WILKES, G. L. "Apparent Reversal of Physical Aging in Amorphous Glassy-Polymers by Electron-Beam Irradiation". *Polymer*, **34**: 915 (1993).
- 61 - BARTOS, J.; MULLER, J. & WENDORFF, J. H. "Physical Aging of Isotropic and Anisotropic Polycarbonate". *Polymer*, **31**: 1678 (1990).
- 62 - BRAUN, G. & KOVACS, A. J. *Journal Phys. Chem. Glasses*, **4**: 152 (1958).
- 63 - KOVACS, A. J. "La Contraction Isotherme du Volume des Polymeres Amorphes". *Journal Polymer Science*, **30**: 131 (1958).
- 64 - REZAC, M. E.; PFROMM, P. H.; COSTELLO, L. M. & KOROS, W. J. "Aging of Thin Polyimide Ceramic and Polycarbonate Ceramic Composite Membranes". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **32(9)**: 1921 (1993).
- 65 - REZAC, M. E. "Update on the Aging of a Thin Polycarbonate-Ceramic Composite Membrane". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34(9)**: 3170 (1995).
- 66 - ALFREY, T.; GOLDFINGER, G. & MARK, H. "The Apparent Second-Order Transition Point of Polystyrene". *Journal of Applied Physics*, **14(7-12)**: 700 (1943).
- 67 - KAUZMANN, W. "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures". *Chemical Reviews*, **43(2)**: 219 (1948).
- 68 - HIRAI, N. & EYRING, H. "Bulk Viscosity of Liquids". *Journal of Applied Physics*, **29**: 810 (1958).
- 69 - CURRO, J. G.; LAGASSE, R. R. & SIMHA, R. "Diffusion-Model for Volume Recovery in Glasses". *Macromolecules*, **15**: 1621 (1982).

- 70 - HOOKER, J. C. & TORKELSON, J. M. "Dependence of Physical Aging Rate and T_g on Polymer Film Thickness Determined from Fluorescence Measurements". *Polym. Prepr. Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **210**: 170 - Poly Part 2 (1995).
- 71 - BOGDANOVA, L. M.; PONOMAREVA T. I.; IRZHAK V. I. & ROZEMBERG, B. A. "Relaxation of Free-Volume in Processes of Formation of Compositional Materials with a Polymer Matrix". *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, **26(7)**: 1400 (1984).
- 72 - CHOW, T. S. "Kinetics of Free-Volume and Physical Aging in Polymer Glasses". *Macromolecules*, **17**: 2336 (1984).
- 73 - STRUIK, L. C. E. *Physical Aging in Amorphous Glassy Polymers and Others Materials*. Elsevier Publishing Company – Amsterdam (1978).
- 74 - MOYNIHAN, C. T.; EASTEAL, A. J.; DEBOLT, M. A. & TUCKER, J. "Dependence of Fictive Temperature of Glass on Cooling Rate". *Journal of the American Ceramic Society*, **59(1-2)**: 12 (1976).
- 75 - WILLIAMS, G. & WATTS, D. C. "Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behavior Arising from a Simple Empirical Decay Function". *Transactions of the Faraday Society*, **66(565P)**: 80 (1970).
- 76 - KOVACS, A. J.; AKLONIS, J. J.; HUTCHINSON, J. M. & RAMOS, A. R. "Isobaric Volume and Enthalpy Recovery of Glasses. 2. Transparent Multiparameter Theory". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **17(7)**: 1097 (1979).
- 77 - McCAIG, M. S. & PAUL, D. R. "Effect of UV Crosslinking and Physical Aging on the Gas Permeability of Thin Glassy Polyarylate Films". *Polymer*, **40**: 7209 (1999).
- 78 - McCAIG, M. S. & PAUL, D. R. "Effect of Film Thickness on the Changes in Gas Permeability of a Glassy Polyarylate Due to Physical Aging Part I. Experimental Observations". *Polymer*, **41**: 629 (2000).

- 79 - CANGIALOSI, D.; SCHUT, H.; VAN VEEN, A. & PICKEN, S. J. "Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy for Measuring Free Volume during Physical Aging of Polycarbonate". *Macromolecules*, **36**: 142 (2003).
- 80 - LAOT, C. M.; MARAND, E.; SCHMITTMANN, B. & ZIA, R. K. P. "Effect of Cooling Rate and Physical Aging on the Gas Transport Properties in Polycarbonate". *Macromolecules*, **36**: 8673 (2003).
- 81 - KOROS, W. J. & HELLUMS, M. W. "Transporte Properties". *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Second Edition. **Supplement Volume**: page 724. A Wiley-Interscience Publication – New York (1989).
- 82 - VIETH, W. R. *Difussion in and Through Polymers – Principles and Applications*. Oxford University Press – New York (1991)
- 83 - BARBARI, T. A. & CONFORTI, R. M. "Recent Theories of Gas Sorption in Polymers". *Polymers for Advanced Technologies*, **5**: 698 (1994).
- 84 - COMYN, J. *Polymer Permeability*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd. – London (1998).
- 85 - CRANK, J. & PARK G. S. *Diffusion in Polymers*. Academic Press – New York (1968).
- 86 - FRISCH, H. L. "The Time Lag in Diffusion". *Journal of Physical Chemistry*, **62**: 401 (1958).
- 87 - VAN AMERONGEN, G. J. "The Permeability of Different Rubbers to Gases and its Relation to Diffusivity and Solubility". *Journal of Applied Physics*, **17(7-12)**: 972 (1946).
- 88 - EIRAS, S. P.; CUELBAS C. J. & ANDRADE, J. C. "Um Estudo Comparativo sobre a Eficiência de Estratégias Quimiométricas de Otimização". *Química Nova*, **17**: 216 (1994).

- 89 - EIRAS, S. P. & ANDRADE, J. C. “Uso do Simplex Modificado como Estratégia de Otimização em Química Analítica”. *Química Nova*, **19**: 24 (1996).
- 90 - BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G. & HUNTER, J. S. *Statistics for Experimenters*. John Wiley & Sons – New York (1966).
- 91 - BARROS NETO, B.; DE SCARMINO, I. S. & BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*. Editora Unicamp – São Paulo (1995).
- 92 - SILVA, I. C. E. *Otimização Quimiométrica de Métodos de Separação*. São Carlos, SP – Instituto de Química de São Carlos - Tese de Doutorado, (1993).
- 93 - SPENDLEY, W., HEXT, G. R. & HIMSWORTH, F. R. “Sequential Application of Simplex Designs in Optimization and Evolutionary Operation”. *Technometrics*, **4**: 441 (1962).
- 94 - NELDER, J. A. & MEAD, R. “A simplex Method for Function Minimization”. *Computer Journal*, **7(4)**: 308 (1965).
- 95 - ROUTH, M. W.; SWARTZ, P. A. & DENTON, M. B. “Performance of the Super Modified Simplex”. *Analytical Chemistry*, **49(9)**: 1422 (1977).
- 96 - IONASHIRO, M. & GIOLITO, I. “Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica”. *Cerâmica*, **26 (121)**: 17-24 Janeiro (1980).
- 97 - IONASHIRO, M. & GIOLITO, I. “A Nomenclatura em Análise Térmica – Parte II”. *Cerâmica*, **34 (225)**: 163-164 Janeiro (1988).
- 98 - WENDLANDT, W. W. *Thermal Analysis*. Third Edition. A Wiley-Interscience Publication – New York (1986).
- 99 - LAROCCA, N. M. & PESSAN, L. A. “Effect of Antiplasticisation on the Volumetric, Gas Sorption and Transport Properties of Polyeterimide”. *Journal of Membrane Science*, **218(1-2)**: 69 (2003).

- 100 - KOROS, W.J.; PAUL D. R. & ROCHA, A. A. "Carbon Dioxide Sorption and Transport in Polycarbonate". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **14**: 687 (1976).
- 101 - AITKEN, C. L.; McHATTIE, J. S. & PAUL, D.R. "Dynamic Mechanical Behavior of Polysulfones". *Macromolecules*, **25**: 2910 (1992).
- 102 - GOLDSTEIN, M. *Amorphous Materials*. Wiley-Interscience. London (1992).
- 103 - ILLERS, K. H. & BREUER, H. *Journal of Colloid and Interface Science*, **18**: 1 (1969).
- 104 - LEGRAND, D. G. "Crazing, Yielding and Fracture of Polymers. I. Ductile Brittle Transition in Polycarbonate". *Journal of Applied Polymer Science*, **13**: 2129 (1969).
- 105 - LEGRAND, D. G. & ERHARDT, P.F. "Dynamic Mechanical Properties of Polymers". *Journal of Applied Polymer Science*, **13**: 1707 (1969).
- 106 - BOYER, R. F. *Polymer Engineering and Science*, **8**: 61 (1968).
- 107 - YEE, A. F. & SMITH, S. A. "Secondary Relaxation Motion in Bisphenol-A Polycarbonate". *Macromolecules*, **24**: 1905 (1991).
- 108 - YEE, A. F. & SMITH, S. A. "Molecular-Structure Effects on The Dynamic Mechanical Spectra of Polycarbonates". *Macromolecules*, **14**: 54 (1981).
- 109 - JONES, A. A.; ROBINSON, G. L.; GERR, F. E.; BISCEGLIA, M.; SHOSTAK, S. L. & LUBIANEZ, R. P. "Field-Dependent Proton Spin-Lattice Relaxation-Times for Characterization of Correlation Times in Dissolved Macromolecules". *Macromolecules*, **13**: 95 (1980).
- 110 - VARADARAJAN, K. & BOYER, R. F. "Effects of Thermal History, Crystallinity and Solvent on the Transitions and Relaxations in Poly(Bisphenol-A Carbonate)". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **20(1)**: 141 (1982).

- 111 - ALLEN, G.; McAINSH, J. & JEFFS, G. M. "Relaxation Phenomena in Some Aromatic Polymers-Effect of Water Content on Low Temperature Relaxation". *Polymer*, **12**: 85 (1971).
- 112 - ROBESON, L. M.; FARNHAM, A. G. & McGRATH, J. E. *In Midland Macromolecular Monographs*. MEIER, D. J., Ed. Gorson and Breach – London **4**: 405 (1978).
- 113 - CAYROL, B.; EISENBERG, A.; HARROD, J. F. & ROCANIERE, P. "Viscoelastic Properties of Poly(phenylene Ethers). 2. 2-methyl –6-alkyl-substituted Polymers". *Macromolecules*, **5**: 676 (1972).
- 114 - MAEDA, Y. & PAUL, D. R. "Effect of Antiplasticization on Gas Sorption and Transport. I. Polysulfone". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **25**: 957 (1987).
- 115 - FISCHER, E. W.; HELLMAN, G. P.; SPIESS, H. W.; HORTH, F. J.; ECARIUS, U. & WEHRLE, M. "Mechanical-Properties, molecular Motion and Density-Fluctuations in Polyme-Additive Mixtures". *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, **Suppl.12**: 189 (1985).
- 116 - GUERDOUX, L.; DUCKETT, R. A. & FROELICH, D. "Physical Aging of Polycarbonate and PMMA by dynamic Mechanical measurements". *Polymer*, **25**: 1392 (1984).
- 117 - MOE, M. B.; KOROS, W. J. & PAUL, D. R. "Effects of Molecular-Structure and Thermal Annealing on Gas-Transport in 2 Tetramethyl Bisphenol-A Polymers". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **26(9)**: 1931 (1988).
- 118 - SCHULT, K. A. & PAUL, D. R. "Water Sorption and Transport in a series of Polysulfones". *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics*, **34**: 2805 (1996).
- 119 - KELKAR, A. J. & PAUL, D. R. "Water Vapor Transport in a Series of Polyarylates". *Journal of Membrane Science*, **181**: 199 (2001).