



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

**Centro de Tecnologia e Ciências**

**Instituto de Química**

Rodrigo Teixeira da Costa

**Estudo físico-químico de copolíéteres por  
viscosimetria**

Rio de Janeiro

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Rodrigo Teixeira da Costa

Estudo físico químico de copolíéteres por viscosimetria

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientadora: Professora Marcia Cerqueira Delpech (DPQ/IQ/UERJ)

Rio de Janeiro

2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

C837 Costa, Rodrigo Teixeira da  
Estudo físico-químico de copolíéteres por  
viscosimetria / Rodrigo Teixeira da Costa -  
2009.  
102 f

Orientadora : Marcia Cerqueira Delpech.  
Dissertação (mestrado) – Universidade  
do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de  
Química.

1. Viscosimetria – Teses. 2. Copolíéteres  
– Teses. I. Delpech, Marcia Cerqueira. II.  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro.  
Instituto de Química. III. Título

CDU 532.137

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial  
desta dissertação.

---

Assinatura

---

Data

Rodrigo Teixeira da Costa

**Estudo físico-químico de copolíéteres por viscosimetria**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Aprovado em: \_\_\_\_\_

Banca examinadora: \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Marcia Cerqueira Delpech (orientadora)  
DPQ/IQ/UERJ

\_\_\_\_\_  
Fernanda Margarida Barbosa Coutinho  
DPQ/IQ/UERJ

\_\_\_\_\_  
Dilma Alves Costa  
DEQ/UFRRJ

Rio de Janeiro  
2009

## DEDICATÓRIA

“ Primeiramente à minha mãe, minha família e a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para a conclusão desta importante etapa da minha vida.”

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado forças e sabedoria para mais esta conquista.

Aos meus pais, Marcus e Ana, pelo carinho, dedicação e apoio que sempre foram fundamentais em toda minha vida.

À Carolina D' arco, meu anjinho, pela força nos momentos decisivos.

Aos meus queridos professores do PPGQ que com todo entusiasmo e dedicação fizeram com que eu me interessasse cada vez mais no estudo dessa ciência tão maravilhosa.

À professora Marcia Delpech pela competência, paciência, carinho, orientação e pelos valiosos ensinamentos tanto nas disciplinas teóricas quanto nos ensinamentos práticos e desenvolvimento desta dissertação.

À professora Fernanda Coutinho por toda dedicação, competência, entusiasmo e suporte que nos deu em qualquer momento que fosse preciso.

À estagiária Cristiana Ayres pela ajuda no momento da preparação desta dissertação.

Aos amigos e colegas de turma, Marcia Costa, Flávia Omena, Lessandra Couto, Alexandre Zacarias, Cíntia Nogueira, André Simões, Andréa Barbalho, Valmir de Miranda, Thiago Bouças, Gisele Miranda, Harrison Corrêa, Wemerson de Paula e Paulo Pimenta.

À funcionária do IQ/UERJ, Lorna Marina Solis Rubenich pelas análises de TGA.

## RESUMO

Costa, Rodrigo Teixeira da. *Estudo físico-químico de copoliéteres por viscosimetria*. 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

A viscosimetria é um procedimento experimental simples e pouco oneroso, que pode fornecer informações valiosas sobre o volume hidrodinâmico e a conformação de macromoléculas em solução, num determinado solvente, em uma dada temperatura. Os parâmetros viscosimétricos podem ser matematicamente calculados por extrapolação gráfica, cuja execução experimental é mais demorada. Em contrapartida, é possível que a determinação seja feita por um único ponto. Neste trabalho, os dois métodos de cálculo, empregando uma série de seis equações: Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke, por extrapolação gráfica, e Schulz-Blaschke, Solomon-Ciuta e Deb-Chanterjee por um único ponto, foram utilizados em soluções de poli(glicol propilênico) (PPG) e copolímeros em bloco à base de poli(glicol propilênico) e poli(glicol etilênico) (EG-b-PG), com diferentes teores de poli(glicol etilênico), tendo isopropanol, tetra-hidrofurano (THF) e tolueno como solventes puros, além das misturas em proporções iguais de THF/ isopropanol e THF/ tolueno, a 25°C. Os valores de viscosidade intrínseca e de algumas constantes indicaram que os solventes puros e as misturas se apresentaram no limite entre o bom e o mau solvente. Verificou-se também que o método de cálculo por um único ponto foi válido, especialmente quando a equação de Schulz-Blaschke foi empregada, apresentando um baixo percentual de erro sendo possível assim reduzir o tempo de análise para a maioria dos sistemas estudados.

Palavras-chave: viscosimetria, copoliéteres, poli(glicol propilênico), poli(glicol etilênico), extrapolação gráfica, determinação por um único ponto.

## ABSTRACT

The viscosimetry is a simple and inexpensive polymer characterization method that provides valuable information about the hydrodynamic volume and conformation of macromolecules in solution, in a solvent, at a given temperature. The viscosimetric parameters can be mathematically calculated by graphic extrapolation. Nevertheless, these experimental tests demands a lot of time. However, it is possible to achieve results by a single point determination. In this work, the two calculation methods, employing a series of six equations: Huggins, Kraemer and Schulz-Blaschke, by graphic extrapolation; and Schulz-Blaschke, Solomon-Ciuta and Deb-Chanterjee, by a single point determination, were performed in solutions of poly(propylene glycol) (PPG) and block copolymers based on poly(glycol ethylene) and poly(glycol propylene) (EG-b-PG) with different poly(glycol ethylene) segments content. Isopropanol, tetrahydrofuran (THF) and toluene were employed as solvents. Mixtures of equal proportions of THF/ isopropanol and THF/ toluene were utilized as well. The viscosimetric determinations were performed at  $25 \pm 0,1$  °C. The values of intrinsic viscosity and of some constants indicated that the pure solvents and the mixtures were in the limit between good and bad solvent. It was also observed that the method of calculation by a single point was valid, specially when Schulz-Blaschke equation was used, showing a low error percentage for most systems studied, reducing the time of analysis.

Keywords: viscosimetry, copolyeters, poly (propylene glycol), poly (ethylene glycol), graphic extrapolation, single point determination.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática das velocidades das linhas de fluxo de um fluido.....	21
Figura 2 - Cadeias poliméricas em solução.....	30
Figura 3 - Extrapolação à concentração zero, mediante aplicação da equação de Huggins ( $\eta_{sp}/c$ versus $c$ ).....	31
Figura 4 - Extrapolação à concentração zero, mediante aplicação da equação de Kraemer ( $\eta_{sp}/c$ versus $c$ ).....	31
Figura 5 - Representação do comportamento gráfico da equação de Kraemer para um polímero em um bom (a) e em um mau (b) solvente.....	32
Figura 6 - Tipos mais comuns de viscosímetros capilares.....	39
Figura 7 - Etapas da reação de obtenção do PPG.....	43
Figura 8 - Análise termogravimétrica da amostra de PPG puro.....	53
Figura 9 - Análise termogravimétrica da amostra com 7% de EG.....	54
Figura 10 - Análise termogravimétrica da amostra com 20% de EG.....	55
Figura 11 - Análise termogravimétrica da amostra com 25% de EG.....	56
Figura 12 - Relação linear obtida pela Equação de Huggins para as soluções de polióis em isopropanol.....	61
Figura 13 - Relação linear obtida pela Equação de Kaemer para as soluções de polióis em isopropanol.....	61
Figura 14 - Relação linear obtida pela Equação de Schulz- Blaschke para as soluções de polióis em isopropanol.....	62
Figura 15 - Relação entre $\log \eta_{sp}$ e $\log c[\eta]$ obtido para as soluções de polióis em isopropanol.....	62
Figura 16 - Relação linear obtida pela Equação de Huggins para as soluções de polióis em THF.....	65
Figura 17 - Relação linear obtida pela Equação de Kaemer para as soluções de polióis em THF.....	65
Figura 18 - Relação linear obtida pela Equação de Schulz- Blaschke para as soluções de polióis em THF.....	66
Figura 19 - Relação entre $\log \eta_{sp}$ e $\log c[\eta]$ obtido para as soluções de polióis em THF.....	66

Figura 20 - Relação linear obtida pela Equação de Huggins para as soluções de polióis em tolueno.....	69
Figura 21 - Relação linear obtida pela Equação de Kaemer para as soluções de polióis em tolueno.....	70
Figura 22 - Relação linear obtida pela Equação de Schulz- Blaschke para as soluções de polióis em tolueno.....	70
Figura 23 - Relação entre $\log \eta_{sp}$ e $\log c[\eta]$ obtido para as soluções de polióis em tolueno.....	71
Figura 24 - Relação linear obtida pela Equação de Huggins para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol.....	74
Figura 25 - Relação linear obtida pela Equação de Kaemer para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol.....	74
Figura 26 - Relação linear obtida pela Equação de Schulz- Blaschke para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol.....	75
Figura 27 - Relação entre $\log \eta_{sp}$ e $\log c[\eta]$ obtido para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol.....	75
Figura 28 - Relação linear obtida pela Equação de Huggins para soluções de polióis na mistura THF/ tolueno.....	78
Figura 29 - Relação linear obtida pela Equação de Kraemer para soluções de polióis na mistura THF/ tolueno.....	79
Figura 30 - Relação linear obtida pela Equação de Schulz- Blaschke para soluções de polióis na mistura THF/ tolueno.....	79
Figura 31 - Relação entre $\log \eta_{sp}$ e $\log c[\eta]$ obtido para as soluções de polióis na mistura THF/ tolueno.....	80
Figura 32 - Tendência de comportamento para soluções em isopropanol.....	85
Figura 33 - Tendência de comportamento para soluções em THF.....	85
Figura 34 - Tendência de comportamento para soluções em tolueno.....	86
Figura 35 - Tendência de comportamento para soluções na mistura THF/ isopropanol.....	86
Figura 36 - Tendência de comportamento para soluções na mistura THF/ tolueno.....	87

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1 - Definição das grandezas viscosimétricas.....	26
Tabela 1 - Reagentes para obtenção de polióis poliéteres.....	45
Tabela 2 - Temperatura inicial de degradação (T onset) observado para as amostras de polióis-poliéteres, com diferentes percentuais de EG...	57
Tabela 3 - Dados experimentais para o PPG em isopropanol.....	59
Tabela 4 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 7% de EG em isopropanol.....	59
Tabela 5 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 20% de EG em isopropanol.....	60
Tabela 6 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 25% de EG em isopropanol.....	60
Tabela 7 - Dados experimentais para o PPG em THF.....	64
Tabela 8 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 7% de EG em THF.....	64
Tabela 9 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 20% de EG em THF.....	64
Tabela 10 - Dados experimentais para as soluções PPG puro em tolueno.....	68
Tabela 11 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 7% de EG em tolueno.....	68
Tabela 12 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 20% de EG em tolueno.....	68
Tabela 13 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 25% de EG em tolueno.....	69
Tabela 14 - Dados experimentais para as soluções PPG puro na mistura THF/ isopropanol.....	72
Tabela 15 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 7% de EG na mistura THF/ isopropanol.....	73
Tabela 16 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 20% de EG na mistura THF/ isopropanol.....	73
Tabela 17 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 25% de EG na mistura THF/ isopropanol.....	73

Tabela 18 - Dados experimentais para as soluções PPG puro na mistura THF/ tolueno.....	77
Tabela 19 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 7% de EG na mistura THF/ tolueno.....	77
Tabela 20 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 20% de EG na mistura THF/ tolueno.....	77
Tabela 21 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 25% de EG na mistura THF/ tolueno.....	78
Tabela 22 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções em isopropanol.....	81
Tabela 23 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções de THF.....	81
Tabela 24 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções de tolueno.....	82
Tabela 25 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções da mistura THF/ isopropanol.....	82
Tabela 26 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções da mistura THF/ tolueno.....	83
Tabela 27 - Constantes viscosimétricas para as soluções de polióis em isopropanol.....	88
Tabela 28 - Constantes viscosimétricas para as soluções de polióis em THF.....	88
Tabela 29 - Constantes viscosimétricas para as soluções de polióis em tolueno	88
Tabela 30 - Constantes viscosimétricas para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol.....	89
Tabela 31 - Constantes viscosimétricas para as soluções de polióis na mistura THF/ tolueno.....	89
Tabela 32 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em isopropanol.....	90
Tabela 33 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em THF.....	91
Tabela 34 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em tolueno.....	91

Tabela 35 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em THF/ isopropanol.....	92
Tabela 36 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em THF/ tolueno.....	92

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>1</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>1.1</b>	<b>Reologia</b> .....	18
1.1.1	<u>Sólido perfeito</u> .....	18
1.1.2	<u>Líquido perfeito</u> .....	19
1.1.3	<u>Viscosidade</u> .....	19
1.1.3.1	Grandezas viscosimétricas.....	23
1.1.3.1.1	Viscosidade relativa.....	23
1.1.3.1.2	Viscosidade específica.....	23
1.1.3.1.3	Viscosidade reduzida.....	24
1.1.3.1.4	Viscosidade inerente.....	24
1.1.3.1.5	Viscosidade intrínseca.....	25
1.1.3.2	Equações viscosimétricas.....	27
1.1.3.2.1	Equação de Mark-Houwink-Sakurada.....	27
1.1.3.2.2	Equações empregadas para extrapolação gráfica.....	28
1.1.3.2.3	Obtenção da viscosidade intrínseca por apenas um ponto.....	36
1.1.3.3	Determinações experimentais.....	38
1.1.3.3.1	Viscosímetro de Ostwald.....	39
1.1.3.3.2	Viscosímetro de Cannon-Fenske.....	39
1.1.3.3.3	Viscosímetro de Ubbelohde.....	40
<b>1.2</b>	<b>Polióis</b> .....	40
1.2.1	<u>Poli(glicol propilênico)</u> .....	41
1.2.1.1	Síntese e propriedades.....	42
1.2.1.2	Copoliéteres.....	45
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	47
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	48
<b>3.1</b>	<b>Produtos químicos</b> .....	48
<b>3.2</b>	<b>Equipamentos</b> .....	49
<b>3.3</b>	<b>Métodos</b> .....	49
3.3.1	<u>Caracterização por análise termogravimétrica</u> .....	49
3.3.2	<u>Estudo da solubilidade dos polióis</u> .....	50
3.3.3	<u>Medidas viscosimétricas</u> .....	51
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	53
<b>4.1</b>	<b>Caracterização por termogravimetria</b> .....	53

<b>4.2</b>	<b>Estudo viscosimétrico</b> .....	58
4.2.1	<u>Determinação da viscosidade intrínseca dos polióis em solventes puros</u> .....	58
4.2.1.1	Soluções em isopropanol.....	58
4.2.1.2	Soluções em tetra-hidrofurano (THF).....	63
4.2.1.3	Soluções em tolueno.....	67
4.2.2	<u>Determinação da viscosidade dos polióis em misturas de solventes</u>	71
4.2.2.1	Soluções em mistura THF/ isopropanol.....	71
4.2.2.2	Soluções em mistura THF/ tolueno.....	76
<b>4.3</b>	<b>Tratamento matemático dos dados</b> .....	80
4.3.1	<u>Viscosidades intrínsecas</u> .....	80
4.3.1.1	Resumo da influência das características estruturais dos polióis nos valores de viscosidades.....	82
4.3.2	<u>Constantes viscosimétricas</u> .....	85
4.3.3	Escolha da melhor equação para determinação por um único ponto	90
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	94
	<b>SUGESTÕES</b> .....	95
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	96

Parte dessa dissertação foi apresentada na reunião científica do:

Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia dos Materiais (CBECIMAT) em Porto de Galinhas, Recife, 2008, sob o título de “Estudo viscosimétrico de copolímeros em bloco à base de poli(glicol propilênico) e poli(glicol etilênico)”.

## INTRODUÇÃO

A técnica experimental denominada viscosimetria é um método apropriado para se obter algumas informações importantes sobre o tamanho e a conformação das macromoléculas em soluções infinitamente diluídas. O parâmetro mais importante, obtido por meio de cálculos a partir das determinações experimentais, é a viscosidade intrínseca,  $[\eta]$ , relacionada ao volume hidrodinâmico, ou seja, o volume que a cadeia macromolecular ocupa no solvente, na temperatura da análise (HARDING, 1997; MITCHELL, 1979). Esse procedimento pode ser realizado em laboratórios particulares, como os de indústrias químicas em geral, principalmente na área de controle de qualidade, em virtude de requerer apenas equipamentos de simples manuseio, e custo muito baixo (TAGER, 1972).

Esse método de análise é usualmente empregado para complementar resultados obtidos a partir de outras técnicas, em geral, única e exclusivamente para a determinação de massa molar de amostras. Contudo, determinações viscosimétricas de soluções diluídas fornecem informações importantes relacionadas à qualidade do solvente utilizado e à conformação da cadeia em soluções diluídas, informações essas que, são de grande importância para que se possa escolher o solvente mais adequado nas condições de análise (OLIVEIRA et al., 1991).

Esse estudo físico-químico sobre a qualidade do solvente é conduzido empregando-se diversas equações matemáticas para o cálculo de vários parâmetros, sendo o mais importante a viscosidade intrínseca  $[\eta]$ . Os métodos de cálculo podem ser por extrapolação gráfica ou determinação por um único ponto, sendo que esse último apresenta a vantagem de reduzir o tempo de análise, o que interessa, principalmente, aos laboratórios de controle de qualidade industriais (DELPECH et al., 2002; SCHOFF, 1999; ABDEL-AZIM et al., 1998).

Cerca de 90% dos poliéteres utilizados na indústria de poliuretanos são hidroxilados. Destes, a grande maioria consiste de derivados do poli(glicol propilênico) (PPG) e de copolímeros à base de poli(glicol propilênico) e poli(glicol etilênico) (FETTES, 1964).

Devido à importância comercial e vasta aplicabilidade desses materiais, foi realizado um estudo viscosimétrico em amostras com diferentes percentuais,

em amostras de poli(glicol propilênico) (PPG) e de copolímeros à base de poli(glicol etilênico) (EG-b-PG) com diferentes percentuais deste último, variando de 7 a 25% em massa. As determinações foram conduzidas em solventes com diferentes polaridades e suas misturas. Um tratamento matemático possibilitou a determinação da melhor equação para ser empregada de forma a reduzir o tempo de análise.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Reologia

Em linhas gerais, reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento da matéria. O termo foi introduzido por Eugene Cook Bingham a partir de suas publicações da década de 1920.

A preocupação com o aspecto de fluência da matéria remonta a um passado distante e os anais da história da reologia registram como conceito primordial à observação de que os materiais podem ser mais ou menos “encorpados”, e assim apresentarem maior ou menor resistência à fluência do que outros (ABECM, 2000).

Essa definição de reologia permite considerar que todos os materiais têm capacidade de deformação ou escoamento, tanto os sólidos perfeitos, ou hookeanos, como os líquidos perfeitos, ou newtonianos (ambos de características constitutivas que se representam matematicamente como lineares). As características reológicas de materiais com comportamentos de sólidos não-hookeanos e líquidos não-newtonianos também são de grande interesse científico e tecnológico (ABECM, 2000).

#### 1.1.1 Sólido Perfeito

Ao ser aplicada uma tensão em um corpo sólido perfeito, durante a deformação o mesmo armazena toda a tensão como energia elástica. Ao ser removida essa tensão, o corpo recupera a forma original. O sólido perfeito é, portanto, aquele cuja deformação é elástica e obedece à lei de Hooke. De acordo com essa lei, a deformação de um corpo por unidade de comprimento é diretamente proporcional à tensão aplicada. Se a tensão cessar, o corpo volta à forma original. Como exemplo se tem a mola ideal (VAN KREVELEN, 1972).

### 1.1.2 Líquido Perfeito

No líquido perfeito, a viscosidade de resistência ao escoamento, não depende das tensões de cisalhamento aplicadas a ele. Isso significa que, em um líquido perfeito há ausência de tensões de cisalhamento entre suas camadas (LOPES, 1998). Desse modo, duas camadas adjacentes de líquido podem se mover com velocidades diferentes (*slip flow*) sem se afetarem mutuamente, por forças de atrito interno. A única influência que as camadas exercem entre si deve-se a sua geometria, que deve estar compatível com a fronteira sólida (LOPES, 1998).

Para o líquido perfeito existe a condição de deslizamento entre o fluido e a fronteira sólida. A única ação da fronteira sólida é a de orientar a direção do escoamento do líquido, sem nenhuma ação viscosa. Desse modo, qualquer camada do líquido pode ser substituída por uma lâmina de sólido de igual geometria, pois a configuração do escoamento não se altera (LOPES, 1998).

Pode-se concluir, portanto, que as tensões de cisalhamento são grandezas que comunicam informações dinâmicas de uma camada de fluido para outra. Na ausência de tensões cisalhantes não há essa transmissão de informações entre as camadas de líquido. O estudo de líquidos perfeitos fornece informações qualitativas importantes, principalmente nas regiões de escoamento onde as forças viscosas são desprezíveis em relação às forças de inércia (LOPES, 1998).

### 1.1.3 Viscosidade

A viscosidade de um líquido pode ser definida como a resistência de um fluido ao deslizamento de uma camada em relação à outra, implicando ainda em uma relação entre tensões e a velocidade de deformação, ou seja, mede as resistências internas ao movimento (LAROUSSE, 1992). A viscosidade é, portanto, um fator determinante de movimento de fluidos, no estado líquido ou gasoso (MACEDO, 1976). Esse movimento, ou escoamento pode ser descrito pela Lei de Newton, que determina que a deformação de um fluido cresce continuamente e linearmente qualquer que seja a tensão aplicada (VAN KREVELEN, 1972).

A viscosidade encontra-se em regime newtoniano quando a força de cisalhamento ( $F$ ) por unidade de área ( $A$ ), ou seja, a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), entre dois planos paralelos de um líquido em movimento relativo, for proporcional ao gradiente de velocidade  $dv/dx$  entre planos (LENK, 1978; RAM, 1967; ZIMM, 1960). Essa definição está representada na Equação (1).

$$F/A = \eta (dv/dx) \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

$\eta$  é a viscosidade,

$F$  é a força de cisalhamento,

$A$  é a unidade de área,

$dv/dx$  é o gradiente de velocidade, também conhecido por  $\gamma$ .

Onde se tem a seguinte relação expressa pela Equação (2).

$$\tau/\gamma = \eta \quad \text{Equação (2)}$$

Se a viscosidade for independente da tensão aplicada ( $\tau$ ) ou do gradiente de velocidade ( $\gamma$ ), o fluido é denominado newtoniano. Poucos líquidos apresentam comportamento newtoniano ideal. Fluidos não-newtonianos são aqueles cuja viscosidade depende da tensão aplicada ou do gradiente de velocidade (MACEDO, 1976; RABEK, 1980). Na prática, apenas moléculas de baixa massa molar apresentam comportamento newtoniano. Como exemplo tem-se a água e alguns solventes orgânicos. Porém, soluções poliméricas se comportam como fluidos newtonianos a concentrações próximas a zero (LENK, 1978), ou seja, soluções muito diluídas. A viscosidade depende, dentre outros fatores, da temperatura, pressão, tempo, volume, concentração, massa molar, e, em se tratando de polímeros, polidispersão, morfologia e qualidade do solvente (LENK, 1978).

Um fluido, escoando através de um capilar, pode ser dividido em camadas paralelas ou linhas de fluxo. A camada de fluido adjacente à parede imóvel do capilar tem também velocidade nula. À medida que as camadas se afastam da parede, vão adquirindo incrementos de velocidade, até que, a uma determinada distância, a

velocidade das camadas não é mais perturbada pela presença da parede (HIEMENZ, 1984). A Figura 1 representa esse comportamento (NETTO, 2006).

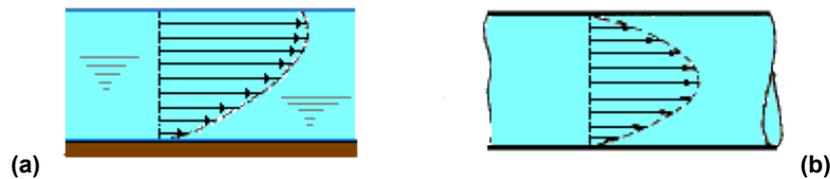


Figura 1 - Representação esquemática das velocidades das linhas de fluxo de um fluido. Velocidades de escoamento - (a) água de um rio; (b) fluido em um tubo (NETTO, 2006)

Supondo que uma partícula, que pode ou não ser uma molécula, esteja presente, a mesma funciona como um agente perturbador, que modifica o gradiente de velocidade do fluido. A partícula provoca distorções nas linhas de fluxo próximas a ela, que voltam ao normal com o seu desaparecimento (HIEMENZ, 1984).

O físico Albert Einstein, no início do século XX, desenvolveu uma teoria para explicar o fluxo de uma solução diluída composta por partículas esféricas rígidas (MORAWETZ, 1985; HIEMENZ, 1984; GILLESPIE, 1983; PEETERS & STAVERMAN, 1977; ELIAS, 1977; VAN KREVELEN, 1972; BRINKMAN, 1952), expressa pela Equação (3).

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\Phi + \alpha\Phi^2 + \dots) \quad \text{Equação (3)}$$

Onde:

$\eta$  é a viscosidade da solução,

$\eta_0$  é a viscosidade do solvente e

$\Phi$  é a fração volumétrica ocupada pelas esferas.

A constante 2,5 resulta de cálculos hidrodinâmicos (ELIAS, 1977), e o valor de  $\alpha$  é constante. A Equação (3) pode ser aplicada a uma variedade grande de sistemas em regimes diluídos, onde não existe interação entre as partículas (MORAWETZ, 1985; HIEMENZ, 1984; GILLESPIE, 1983; ELIAS, 1977). A validade da equação se limita a pequenos valores de  $\Phi$ , sendo a mesma, geralmente truncada até o segundo termo. O meio líquido é considerado contínuo, o que significa que os resultados são pouco confiáveis quando aplicados a esferas suficientemente

pequenas para não serem diferenciadas do solvente (HIEMENZ, 1984).

Os polímeros, quando em solução, formam um sistema diferente daquele a partir do qual foi desenvolvido pela teoria de Einstein. No entanto, a estrutura esférica apresentada por algumas proteínas, e estabilizada por interações intramoleculares, aproxima essas macromoléculas de modelos de corpos rígidos (HIEMENZ, 1984). A concentração de uma solução polimérica pode ser expressa em unidade de massa por unidade de volume. Desse modo, na Equação (3), a fração volumétrica, pode ser substituída pela relação descrita pela Equação (4), válida para soluções diluídas (HIEMENZ, 1984).

$$\Phi = c \bar{V}_2/M \quad \text{Equação (4)}$$

Onde:

$\bar{V}_2$  é o volume parcial molar do polímero na solução,

C é a massa do polímero por unidade de volume em solução e

M é a massa molar do polímero.

Substituindo essa relação na Equação (3), tem-se a Equação (5).

$$\eta = \eta_0 [1 + 2,5 (\bar{V}_2/M) c + \alpha (\bar{V}_2/M)^2 c^2 + \dots] \quad \text{Equação (5)}$$

Onde:

$\eta$  é a viscosidade da solução e

$\eta_0$  é a viscosidade do solvente.

Soluções de proteínas se constituem nos sistemas macromoleculares mais adequados (HIEMENZ, 1984) à aplicação da Equação (5). Essa equação é um caso específico da forma geral (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989; HIEMENZ, 1984; YAMAKAWA, 1971; SAKAI, 1968), expressa pela Equação (6).

$$\eta = A + Bc + Cc^2 + \dots \quad \text{Equação (6)}$$

Essa expansão em série de Taylor traduz a influência da concentração na viscosidade da solução (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989). Os coeficientes são determinados experimentalmente, para soluções diluídas, em concentrações

tendendo a zero, a viscosidade da solução é aproximadamente igual à do solvente (HIEMENZ, 1984), portanto  $A = \eta_0$ . Uma série de grandezas se origina da Equação (6), as quais serão apresentadas a seguir.

#### 1.1.3.1 Grandezas Viscosimétricas

Uma série de grandezas viscosimétricas é obtida a partir da Equação (6).

##### 1.1.3.1.1 Viscosidade Relativa

Também conhecida por razão de viscosidade ( $\eta_r$ ), é definida como sendo a razão entre a viscosidade da solução e a do solvente, ou seja,  $(\eta/\eta_0)$ . Considerando-se que as densidades de ambos são aproximadamente iguais, a viscosidade relativa,  $\eta_r$ , é igual a razão entre o tempo de escoamento da solução e do solvente puro ( $t/t_0$ ) (TAGER, 1972; EIRICH & RISEMAN, 1949). A viscosidade relativa é obtida por meio da Equação (6), dividindo-se ambos os lados da equação pela viscosidade do solvente. São obtidos, também, novos coeficientes (HIEMENZ, 1984), como apresentado na Equação (7). A viscosidade relativa é uma grandeza adimensional (RABEK, 1980).

$$\eta_r = \eta/\eta_0 = 1 + B'c + C'c^2 + \dots \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

$$B' = B/\eta_0, C' = C/\eta_0, \dots$$

##### 1.1.3.1.2 Viscosidade Específica

A viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ ) pode ser considerada como o aumento na viscosidade da solução, devido à presença do soluto (no caso o polímero), em

relação à viscosidade do solvente (HIEMENZ, 1984; RABEK, 1980; TAGER, 1972). Essa grandeza é expressa pela viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) subtraída da unidade, sendo também adimensional (RABEK, 1980). Em relação à Equação (6), a viscosidade específica é obtida subtraindo-se uma unidade de ambos os lados, como mostrado na Equação (8).

$$\eta_{sp} = (\eta/\eta_0) - 1 = B'c + C'c^2 + \dots \quad \text{Equação (8)}$$

#### 1.1.3.1.3 Viscosidade Reduzida

A viscosidade reduzida ou número de viscosidade, representada por  $\eta_{red}$ , é obtida dividindo-se ambos os lados da Equação (8) pela concentração (HIEMENZ, 1984). É uma grandeza que expressa a viscosidade específica por unidade de concentração e, fornece a dimensão da capacidade do polímero para aumentar a viscosidade da solução (MELLO et al., 2005), ou seja, é dada em unidade de volume por unidade de massa (dL/g) e está representada pela Equação (9).

$$\eta_{red} = (1/c) [(\eta/\eta_0) - 1] = B'c + C'c^2 + \dots \quad \text{Equação (9)}$$

#### 1.1.3.1.4 Viscosidade Inerente

A viscosidade inerente também é conhecida por número logarítmico de viscosidade ( $\eta_{inh}$ ) e é expressa por uma relação logarítmica, obtida a partir da Equação (6). É dada em unidade de volume por unidade de massa (dL/g) e está representada pela Equação (10).

$$\eta_{inh} = (1/c) \ln (\eta/\eta_0) = (1/c) \ln (1 + B'c + C'c^2 + \dots) \quad \text{Equação (10)}$$

Geralmente, as viscosidades reduzida e inerente apresentam valores diferentes para uma dada concentração. Essas grandezas são funções lineares da

concentração e, quando extrapoladas à concentração zero, interceptam a abscissa em um ponto comum (DELPECH, 1990; MC CAFFERY, 1970).

#### 1.1.3.1.5 Viscosidade Intrínseca

A viscosidade intrínseca é também conhecida por número limite de viscosidade ou índice de Staudinger e é representada por  $[\eta]$ . As Equações (9) e (10) mostram que  $\eta_{red}$  e  $\eta_{inh}$  variam linearmente com a concentração, para soluções diluídas. Graficamente, a viscosidade intrínseca ou  $B'$  (Equação (7)) é o coeficiente linear nos gráficos  $\eta_{red} \times c$  e  $\eta_{inh} \times c$ . É uma grandeza obtida por extrapolação à concentração zero (HIEMENZ, 1984), expressa em unidade de volume por unidade de massa (dL/g) e mostradas abaixo, nas Equações (11) e (12) respectivamente (RABEK, 1980).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad \text{Equação (11)}$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad \text{Equação (12)}$$

A viscosidade intrínseca é uma grandeza intensiva e dependente do volume hidrodinâmico, ou seja, do volume que a cadeia macromolecular ocupa no solvente, que permite a determinação da massa molar e das dimensões da macromolécula em solução (MC CAFFERY, 1970). Quanto maior a afinidade termodinâmica entre polímero e o solvente, ou seja, quanto melhor o solvente, maior será o volume hidrodinâmico e, conseqüentemente, o valor da viscosidade intrínseca (TAGER, 1972; EIRICH & RISEMAN, 1949). A viscosidade intrínseca é um parâmetro comum de medida para descrever as propriedades da solução de polímeros (KAINTHAN et al., 2006). O Quadro 1 mostra resumidamente as grandezas viscosimétricas.

Quadro 1 - Definição das grandezas viscosimétricas (DELPECH, 1990)

Símbolo	Definição	Nome Comum	IUPAC	Unidade
$\eta_r$	$t/t_0 \equiv \eta/\eta_0$	Viscosidade relativa	Razão de viscosidade	–
$\eta_{sp}$	$(\eta/\eta_0) - 1 = \eta_r - 1$	Viscosidade específica	–	–
$\eta_{red}$	$\eta_{sp}/c = (1/c) [(\eta/\eta_0) - 1]$	Viscosidade reduzida	Número de viscosidade	dL/g
$\eta_{inh}$	$\ln \eta_r/c = (1/c) \ln (\eta/\eta_0)$	Viscosidade inerente	Número logarítmico de viscosidade	dL/g
$[\eta]$	$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$ $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}$	Viscosidade intrínseca	Número limite de viscosidade	dL/g

Essas grandezas variam linearmente para soluções muito diluídas. A linearidade garante que a solução se encontra em regime newtoniano. Considerando as moléculas de soluto como sendo esféricas, uma comparação entre as Equações(5) e (9) mostra que a viscosidade intrínseca do sistema (HIEMENZ, 1984) é dada pela Equação(13).

$$[\eta] = 2,5 (\bar{V}_2/M) \quad \text{Equação (13)}$$

Onde

$[\eta]$  é a viscosidade intrínseca,

$\bar{V}_2$  é o volume parcial molar do polímero na solução e

M é a massa molar.

Nessa equação, a viscosidade intrínseca e a massa molar podem ser determinadas experimentalmente. Com esses dados disponíveis, o volume parcial molar do polímero na solução pode ser calculado. Essa grandeza expressa o grau de solvatação do polímero e depende da massa, forma e densidade das moléculas (ELIAS, 1977).

### 1.1.3.2 Equações viscosimétricas

Diversas equações foram desenvolvidas a partir das grandezas viscosimétricas, fornecendo importantes informações como a massa molar de cadeias poliméricas e a qualidade do solvente. Os dados podem ser obtidos por extrapolação gráfica ou por determinações pontuais.

#### 1.1.3.2.1 Equação de Mark-Houwink-Sakurada

Muitos métodos têm sido desenvolvidos para a determinação da massa molar de polímeros, mas o método viscosimétrico é, talvez, o mais adequado (CHEE, 1985). A viscosidade intrínseca está relacionada à massa molar pela relação empírica conhecida como equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação (14)), amplamente usada na determinação de massa molar de polímeros (CHEE, 1985; BILLMEYER, 1984; TAGER, 1972).

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a \quad \text{Equação (14)}$$

Onde:

$\bar{M}_v$  é a massa molar viscosimétrica média do polímero;

$[\eta]$  é a viscosidade intrínseca; e

$K$  e  $a$  são constantes características para um dado sistema polímero-solvente a uma dada temperatura, obtidas por um método absoluto.

Os valores de  $a$  variam (BILLMEYER, 1984) de 0,50 (para solventes teta, ou seja, no limite da solubilidade) a um máximo de 1,0. Para muitos sistemas (CHEE, 1985; BILLMEYER, 1984; TAGER, 1972),  $a$  varia na faixa de 0,60 a 0,80. Os valores de  $K$  variam (BILLMEYER, 1984), geralmente, na faixa de 0,50 a  $5 \times 10^4$  (dL/g).

## 1.1.3.2.2 Equações empregadas na extrapolação gráfica

Para o cálculo da viscosidade intrínseca, as viscosidades do solvente e da solução, em diferentes concentrações, devem ser determinadas rigorosamente na mesma temperatura (ELIAS, 1977). Como as medidas são feitas em concentrações finitas, uma equação adequada é necessária, de modo que os valores de  $\eta_{sp}/c$ , ou de quantidades relacionadas à concentração zero. A extrapolação deve ser tão linear quanto possível (ABUIN et al, 1987; ELIAS, 1977, MARON & REZNIK, 1969), na faixa de viscosidade relativa de 1,2 a 2. A dependência entre a concentração e a viscosidade pode ser expressa pela Equação (6), que também pode ser escrita sob a forma (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989) da Equação (15), desenvolvida por Huggins.

$$(\eta - \eta_0)/\eta_0 c = \eta_{sp}/c = [\eta] + k_1 [\eta]^2 c + k_2 [\eta]^3 c^2 + \dots \quad \text{Equação (15)}$$

Onde  $k_i = (k_1, k_2, \dots)$  são parâmetros adimensionais e  $k_1$  corresponde ao coeficiente de Huggins (BRANDUP & IMMERGUT, 1989), também denominado  $k_H$ . Em baixas concentrações pode ser obtida a equação de Huggins (Equação (16)) (HUGGINS, 1942), onde o termo quadrático não é considerado (CRAGG & BIGELOW, 1955).

$$\eta_{red} = [\eta] (1 + k_H [\eta] \cdot c) \quad \text{Equação (16)}$$

Uma variação da Equação (15) pode ser representada pela Equação (17) a seguir.

$$\eta_{red} = [\eta] (1 + k_\eta \cdot c) \quad \text{Equação (17)}$$

Onde  $K_H$  e  $K_\eta$  geralmente são positivos.

A Equação (18) foi desenvolvida por Schulz-Blaschke (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989; KRAEMER, 1938).

$$\eta_{red} = [\eta] (1 + k_{SB} \cdot \eta_{sp}) \quad \text{Equação (18)}$$

Huggins chegou à Equação (15) a partir da aproximação  $\eta_{sp} \approx [\eta] \cdot c$ , que é aplicada a soluções poliméricas diluídas, em função de as mesmas terem comportamento de fluido newtoniano. Apesar de ser uma aproximação e ter aplicabilidade limitada, a equação de Huggins é amplamente usada (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989). Com aproximações matemáticas adequadas, outras equações, como a de Kraemer (KRAEMER, 1938) (Equação (19)), e de Martin (CHEE, 1979) (Equação (20)), puderam ser obtidas.

$$(\ln \eta_r)/c = [\eta](1 - k_K[\eta] \cdot c) \quad \text{Equação (19)}$$

$$\ln \eta_{red} = \ln [\eta]_M + k_M [\eta]_M c \quad \text{Equação (20)}$$

Os parâmetros  $[\eta]_H$ ,  $[\eta]_{SB}$ ,  $[\eta]_K$  e  $[\eta]_M$  são as viscosidades intrínsecas e  $k_H$ ,  $k_{SB}$ ,  $k_K$  e  $k_M$  são constantes empíricas definidas pelas respectivas equações (CHEE, 1979), para uma solução polimérica de concentração  $c$ .

Uma faixa mais ampla de concentração é coberta pelas equações de Schulz-Blaschke (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989; ABUIN et al., 1987) e Martin (ELIAS, 1977), em relação às equações de Huggins (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989; ELIAS, 1977) e Kraemer (ELIAS, 1977). A equação de Huggins pode ser usada em faixa de concentração tal que as moléculas possam ser consideradas isoladas (VAN OENE & CRAGG, 1962) e parece satisfatória para valores de viscosidade relativa menores que 2 (CHEE, 1979; ELIAS, 1977; MARON & REZNIK, 1969), em uma região em que haja linearidade (RUDIN et al., 1973). A relação entre a viscosidade reduzida e a concentração não é linear nem para concentrações muito baixas, e nem para muito altas (ABUIN et al., 1987; RUDIN et al., 1973; CHEE, 1979).

Devido às inúmeras conformações que a cadeia polimérica pode assumir, a melhor representação da morfologia de uma partícula polimérica é a de um “novelo aleatório” (PINTO, 1997). A dependência de  $[\eta]$  com o formato molecular se deve ao movimento de rotação da molécula, ou seja, do coeficiente de fricção que cada segmento do polímero exerce sobre o centro de massa da partícula pelo processo de fluência do solvente (PINTO, 1997). Sendo expressa em unidade de volume por unidade de massa, a  $[\eta]$  está diretamente relacionada ao volume hidrodinâmico da partícula.

Quanto maior for o volume hidrodinâmico, maior será  $[\eta]$ . Portanto,  $[\eta]$

depende da massa molar e da interação entre os segmentos do polímero e das moléculas do solvente. Quanto maior for esta interação, tanto maior (mais inchado) será o novelo polimérico (PINTO, 1997). Uma representação esquemática das cadeias em solução pode ser observada na Figura 2.

O coeficiente linear da reta, obtido por extrapolação à concentração zero, é a viscosidade intrínseca, que depende do volume hidrodinâmico da macromolécula, ou seja, o volume que a cadeia ocupa na solução (DELPECH, 1990). Esse parâmetro está relacionado à massa molar e à conformação do polímero no solvente estudado. As equações de Huggins e Kraemer são as principais e mais estudadas para polímeros em solução, ambas as representações estão mostradas nas Figuras 3 e 4 respectivamente (DELPECH, 1990). Pode-se observar que os comportamentos diferem, uma vez que, os coeficientes angulares de ambas apresentam valores positivos e negativos, respectivamente.

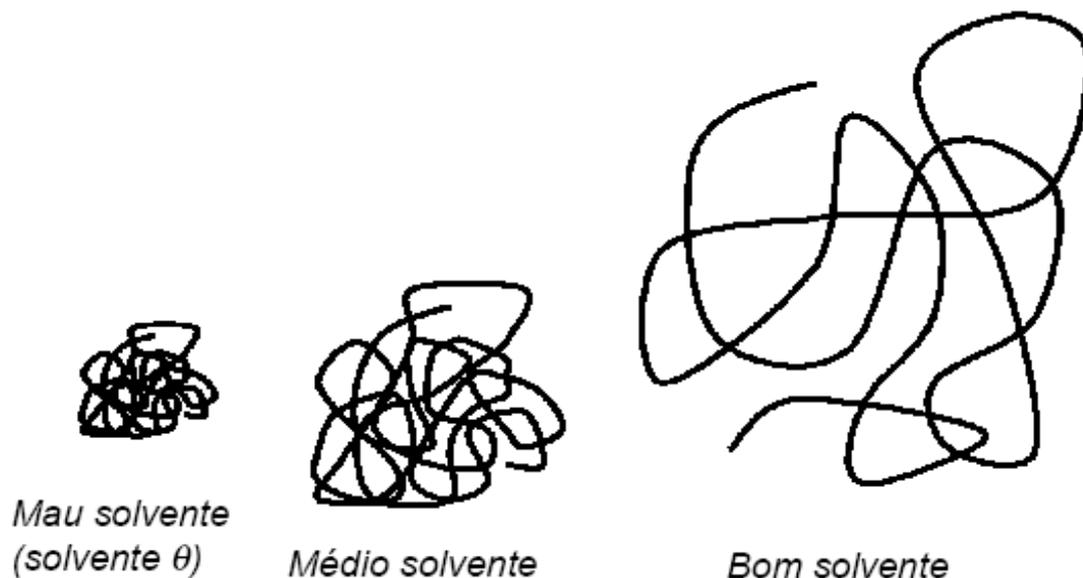


Figura 2 - Cadeias poliméricas em solução (PINTO, 1997)

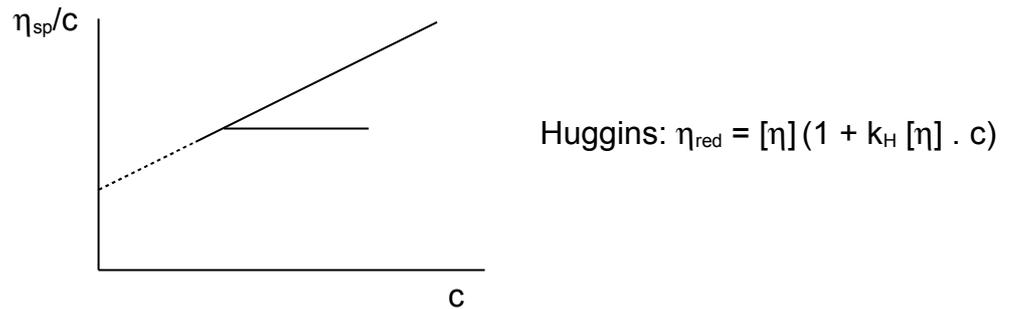


Figura 3 - Extrapolação à concentração zero, mediante aplicação da equação de Huggins ( $\eta_{sp}/c$  versus  $c$ ) (DELPECH, 1990)

Onde:

Coefficiente angular:  $k_H[\eta]_H^2$

Coefficiente linear:  $[\eta]_H$

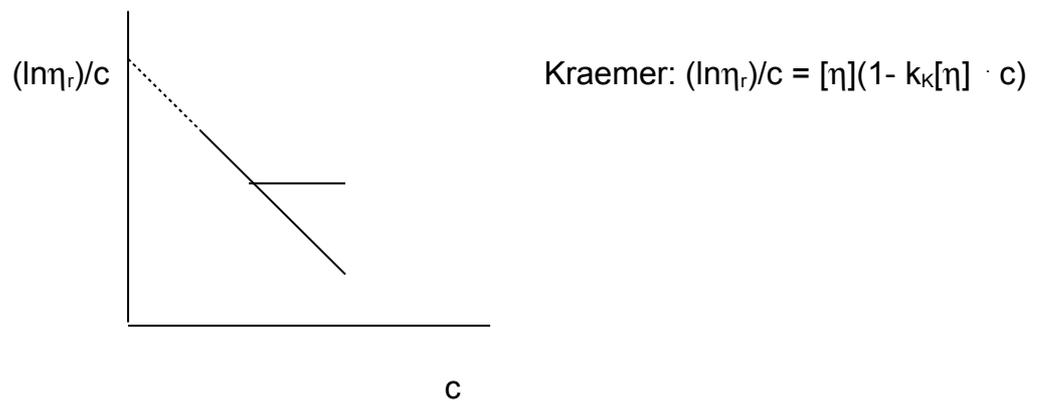


Figura 4 - Extrapolação à concentração zero, mediante aplicação da equação de Kraemer ( $\eta_{sp}/c$  versus  $c$ ) (DELPECH, 1990)

Onde:

Coefficiente angular:  $-k_K[\eta]_K^2$

Coefficiente linear:  $[\eta]_K$

Teoricamente, as retas obtidas através das equações de Huggins e de Kraemer deveriam interceptar-se em um ponto comum, na concentração zero e obedecer à relação representada pela Equação (21) (DELPECH, 1990).

$$k_H + k_K = 0,5$$

Equação (21)

No entanto, alguns dados experimentais não satisfazem a ambas as condições. Experimentalmente, é verificado que a relação acima (Equação (21)) varia em uma faixa (MARON & REZNIK, 1969) de 0,28 a 0,75. Valores diferentes de viscosidade intrínseca para uma mesma amostra são encontrados pela equação de Huggins e de Kraemer (ELIAS, 1977; MARON & REZNIK, 1969) e também pelas equações de Schulz-Blaschke e Martin (ELIAS, 1977).

Segundo Gillespie (1964), a equação de Kraemer é particularmente adequada para o tratamento de dados viscosimétricos, tanto de soluções poliméricas quanto de suspensões diluídas. O coeficiente de Kraemer,  $k_K$ , é positivo para maus solventes e negativo para bons solventes. A representação gráfica desse comportamento pode ser observada na Figura 5.

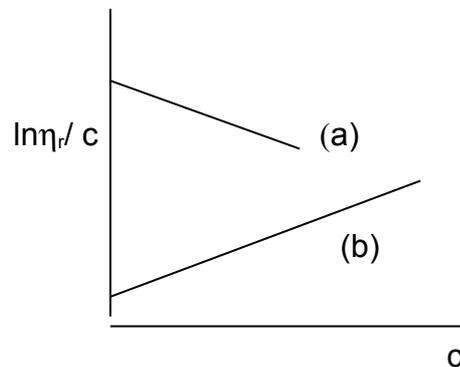


Figura 5 - Representação do comportamento gráfico da equação de Kraemer para um polímero em um bom (a) e em um mau (b) solvente (DELPECH, 1990)

Quando duas partículas esféricas colidem em uma suspensão, elas podem interagir tomando a forma de um halter (“dumb-bell”). É razoável dizer que as duas partículas juntas, contribuem mais para a viscosidade do que se estivessem separadas (DELPECH, 1990). Quando duas moléculas de polímero colidem, há uma boa chance de que haja entrelaçamento e é razoável dizer que esse agregado contribui menos para a viscosidade da solução do que as duas cadeias separadas (DELPECH, 1990). Essa diferença essencial entre as partículas rígidas e cadeias poliméricas é suficiente, para se considerar o fato de que a constante de Kraemer é negativa para soluções poliméricas e positiva para sistemas de partículas esféricas rígidas em solução. Deve-se levar em conta que as cadeias poliméricas em maus solventes assumem conformações encolhidas, tendendo à forma esférica (DELPECH & OLIVEIRA, 2005).

O valor da constante de Kraemer depende da razão entre o volume hidrodinâmico ocupado por duas moléculas de soluto que interagem entre si e o volume hidrodinâmico ocupado por uma molécula isolada (DELPECH, 1990).

Experiências sugeriram que a contribuição da viscosidade, devido à interação entre partículas, independentemente de sua forma, poderia, até certo ponto, ser representada através de esferas hidrodinâmicas efetivas de raios constantes (EIRICH & RISEMAN, 1949). Huggins (1942) desenvolveu, a partir dessa premissa, uma relação entre viscosidade e concentração. O coeficiente  $k_H$ , introduzido por ele, é tratado como um fator hidrodinâmico de correção. Esse coeficiente leva em conta as diferenças nas interações hidrodinâmicas, devido à variação na forma e na rigidez da cadeia polimérica (VAN OENE & CRAGG, 1962; CRAGG & SONES, 1952), bem como à diferença de tamanho entre soluto e solvente e às interações entre ambos (HUGGINS, 1942).

O coeficiente de Huggins é aceito como uma medida das interações entre polímero e solvente (VOLLMERT, 1973; CRAGG & SONES, 1952; EIRICH & RISEMAN, 1949). Resultados experimentais indicam que, quanto maior a afinidade entre polímero e solvente, menor o valor de  $k_H$  (RABEK, 1980; ELIAS, 1977; MUTHUKUMAT & FREED, 1977; VAN OENE & CRAGG, 1962). Experimentalmente, os valores de  $k_H$  entre 0,25 e 0,50 são encontrados quando os polímeros estão em bons solventes (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989; CALLET, 1987; RABEK, 1980; ELIAS, 1977; MUTHUKUMAT & FREED, 1977; PALIT et al., 1951; KRIGBAUM & WALL, 1949). Para maus solventes e solventes teta (CALLET, 1987; ELIAS, 1977), a faixa varia de 0,50 a 0,80.

De acordo com a teoria hidrodinâmica de Riseman e Ullman (1951), o valor de  $k_H$  deveria ser 0,6 para a molécula enovelada e 0,7 para o bastão rígido. Partículas esféricas teriam valores de  $k_H \geq 1$ , enquanto que agregados moleculares teriam valores na faixa de 0,8 a 1,3 (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989).

Muitas informações encontradas na literatura revelam que o coeficiente de Huggins,  $k_H$ , é sempre maior do que o Schulz-Blaschke,  $k_{SB}$ , ao passo que o oposto acontece com os valores de viscosidade intrínseca resultantes de cada uma das equações (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989). Em muitos casos,  $k_H$  e  $k_{SB}$  não dependem só de interações intermoleculares. Os valores obtidos experimentalmente não são apenas funções do sistema polímero-solvente, mas também da massa molar (CRAGG & BIGELOW, 1955; CRAGG & SONES, 1952; EIRICH & RISEMAN,

1949), da polidispersão e do grau de ramificação do soluto macromolecular, bem como da velocidade de cisalhamento (CRAGG & SONES, 1952). Entretanto, os resultados encontrados na literatura são bastante contraditórios (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989, MORTON et al., 1962; CRAGG & SONES, 1952).

Expressões matemáticas que relacionam o coeficiente de Huggins com a massa molar têm sido propostas, mas não parecem satisfatórias (BRANDRUP & IMMERGUT, 1989). As análises tornam-se ainda mais complexas quando se trata de copolímeros ou nos casos de misturas de solventes (DELPECH & OLIVEIRA, 2005; BRANDRUP & IMMERGUT, 1989).

Após as equações de Huggins, Kraemer, Schulz-Blaschke e Martin terem sido desenvolvidas, outras relações surgiram com o interesse em modificá-las e refiná-las, por exemplo, uma nova proposta para equação (19) foi deduzida, originando a Equação (22) (KRASOVSKII et al., 1993; BARANOV et al., 1987).

$$(\ln \eta_r) / c = ([\eta] c)^\alpha \quad \text{Equação (22)}$$

Outras equações foram encontradas na literatura, porém, ainda são muito pouco utilizadas. Como exemplo tem-se a Equação (23), conhecida por Kurata-Stockmayer-Fixman-Burchard (KSFB) (STOCKMAYER & FIXMAN, 1963).

$$[\eta] / M^{1/2} = K_e + 0,51 B \Phi M^{1/2} \quad \text{Equação (23)}$$

Onde :

B é o parâmetro de interação de longa-extensão;

$\Phi$  é a constante universal de Flory; e

$K_e$  é o parâmetro de dimensão não-perturbada.

Contudo, existem controvérsias quanto à eficiência da aplicação da Equação (23) para determinação de valores de viscosidade intrínseca e posterior determinação de massa molar. Na literatura existem evidências que, para regiões de massa molecular alta, essa equação não é válida, pois apresenta valores de  $K_e$  errôneos. Por outro lado, alguns autores obtiveram resultados satisfatórios em seus estudos quando utilizaram a equação de KSFB.

Existem ainda as equações de Berry (BERRY, 1967) (Equação (24)) e Inagaki-Suzuki-Kurata (ISK) (INAGAKI et al., 1966) (Equação (25)), apresentadas a

seguir, cujos parâmetros são os mesmos empregados na Equação (23).

$$[\eta]^{1/2} M^{-1/4} = K_{\theta}^{1/2} + 0,42 K_{\theta}^{1/2} B \Phi M [\eta]^{-1} \quad \text{Equação (24)}$$

$$[\eta]^{4/5} M^{-2/5} = 0,786 K_{\theta}^{4/5} + 0,454 K_{\theta}^{2/5} B^{2/3} \Phi^{2/3} M^{1/3} \quad \text{Equação (25)}$$

Geralmente, a literatura discute três regimes de concentração: diluída, semidiluída e concentrada (NYSTRÖM & ROOTS, 1982; GRAESSLEY, 1974). Quando a concentração aumenta, as interações intermoleculares tornam-se progressivamente predominantes e até certa concentração ( $c^*$ ) os domínios das moléculas de polímeros começam a sobrepor-se e podem desenvolver eventuais entrelaçamentos. Assim,  $c^*$  é a concentração que separa o regime diluído do semidiluído. O regime de concentração semidiluída é caracterizado por interações intermoleculares e eventuais entrelaçamentos. Alguns artigos tratam de viscosidades anômalas em soluções muito diluídas. Essas anomalias têm sido atribuídas ao fenômeno de adsorção (ÖHRN, 1958, 1955), à possível mudança conformacional das macromoléculas (GUDIAH & KAPUR, 1969) ou à real variação de tamanho estrutural da molécula de polímero inferiores à concentração crítica  $c^*$  (PEPPER & RUTHERFORD, 1959).

A viscosimetria de soluções diluídas tem sido utilizada para avaliar a ocorrência de interações de sistemas polímero A-solvente-polímero B (CORRADINI et al., 1997; ZHOU et al., 1997; YILMAZ et al., 1996), a partir do parâmetro  $\alpha$ . Como publicado por Sun et al (1992), o parâmetro  $\alpha$  pode ser calculado usando a Equação (26):

$$\alpha = K_{\text{mistura}} - K_1 \quad \text{Equação (26)}$$

Se  $\alpha \geq 0$ , forças de atração ocorrem entre os polímeros, mostrando miscibilidade. Se  $\alpha < 0$ , forças repulsivas prevalecem e imiscibilidade é esperada.  $K_{\text{mistura}}$  é a constante de Huggins da mistura e  $K_1$  é calculado através de parâmetros viscosimétricos da solução de cada componente polimérico (SUN et al., 1992). O parâmetro  $\alpha$  pode ser utilizado para avaliar a miscibilidade de misturas através de dados viscosimétricos, onde  $K_{\text{mistura}}$  é obtida experimentalmente e  $K_1$  é dada pela Equação (27)

$$K_1 = \frac{K_{\text{pol.A}}[\eta]_{\text{pol.A}}^2 W_{\text{pol.A}}^2 + K_{\text{pol.B}}[\eta]_{\text{pol.B}}^2 W_{\text{pol.B}}^2 + 2\sqrt{K_{\text{pol.A}} + K_{\text{pol.B}}}}{(W_{\text{pol.A}}[\eta]_{\text{pol.A}} + W_{\text{pol.B}}[\eta]_{\text{pol.B}})^2} \quad \text{Equação (27)}$$

Onde:

$K_i$  é a constante de Huggins,

$[\eta]_i$  é a viscosidade intrínseca do componente polimérico puro e

$W_i$  é a fração em massa molar do componente polimérico.

#### 1.1.3.2.3 Obtenção da viscosidade intrínseca por apenas um ponto

Em função dos dados viscosimétricos serem obtidos de forma bastante trabalhosa e por um método relativamente demorado, o desenvolvimento de novas equações a partir, primordialmente, das relações de Huggins e Kraemer têm sido feitas de forma a se obter valores de viscosidade intrínseca por um único valor de concentração (MELLO et al., 2006, 2005; DELPECH & OLIVEIRA, 2005), ou seja, a obtenção da viscosidade intrínseca por apenas um ponto. Para isso, basta que seja determinado o tempo de escoamento do solvente e o tempo de escoamento médio de uma solução, em uma única concentração. Esse método tem a vantagem de ser rápido e ser adequado quando um grande número de amostras necessite ser analisado em um curto espaço de tempo, particularmente em laboratórios industriais (MELLO et al., 2006, 2005; DELPECH & OLIVEIRA, 2005). Além disso, tem a vantagem de ser independente do valor de uma constante, contrastando com as determinações de extrapolação gráfica.

Uma das equações mais comumente empregadas para a obtenção da viscosidade intrínseca por um único ponto é a equação de Schulz-Blaschke (Equação (18)). Muitos trabalhos da literatura citam que, para diversos sistemas polímero-solvente, o valor de  $k_{\text{SB}} = 0,28$  tem sido encontrado, sendo assim empregado em determinações por um único ponto (MELLO et al., 2005). No entanto, esse valor não é adequado para todos os sistemas (MELLO et al., 2006, 2005; DELPECH & OLIVEIRA, 2005).

As equações seguintes aplicadas para a determinação da viscosidade intrínseca a partir de medidas de viscosidade em uma única concentração. Solomon

e Ciuta (1962) propuseram a combinação das equações de Huggins (Equação (16)) com a de Kraemer (Equação (19)) e obtiveram a Equação (28) descrita a seguir, conhecida como equação de Solomon-Ciuta (DELPECH & OLIVEIRA, 2005):

$$[\eta] = (1/c) \cdot [2\eta_{sp} - 2\ln(\eta_r)]^{1/2} \quad \text{Equação (28)}$$

Outra proposta encontrada na literatura foi a de Deb e Chatterjee (1968), onde os mesmos seguiram a relação alternativa, gerando a Equação (29) a seguir (DELPECH & OLIVEIRA, 2005).

$$[\eta] = (1/c) \cdot [3\ln(\eta_r) + (3/2)(\eta_{sp}^2) - 3\eta_{sp}]^{1/3} \quad \text{Equação (29)}$$

E mais recentemente Ram-Mohan-Rao e Yassen (1986) deram a forma mais simplificada que está descrita na Equação (30) a seguir.

$$[\eta] = (1/2c) \cdot [\eta_{sp} - \ln(\eta_r)] \quad \text{Equação (30)}$$

Outro exemplo encontrado na literatura, porém, muito pouco utilizado, é a aplicação da regra de l' Hopital, que chega a um método alternativo de avaliação da viscosidade intrínseca em termos da derivada  $d\eta_{sp}/dc$  à concentração zero (KOZICKI & KUANG, 1996), em que se obtém a Equação (31):

$$[\eta] = (d\eta_{sp}/dc)_{c=0} \quad \text{Equação (31)}$$

Limitando a  $c=0$  da  $\eta_{sp}$  plotado *versus*  $c$ .

No entanto, para que seja garantida a validade da determinação por um único ponto para os sistemas polímero-solvente-temperatura estudados, deve ser feita uma análise preliminar do sistema empregando-se a extrapolação gráfica (MELLO et al., 2006, 2005; DELPECH & OLIVEIRA, 2005). As equações por um único ponto são então testadas, escolhendo-se o valor de menor concentração, ou seja, mais próximo da concentração zero. Uma análise de erro baseada na diferença percentual entre os valores obtidos por extrapolação gráfica e por um único ponto é então realizada para a escolha da melhor equação (MELLO et al., 2006, 2005;

DELPECH & OLIVEIRA, 2005).

### 1.1.3.3 Determinações experimentais

Resultados precisos de medidas de viscosidade em solução são possíveis somente quando se conhece a concentração exata da solução e quando estas soluções estão livres de partículas em suspensão como, por exemplo, poeira, material insolúvel etc. Além disso, é importante que essas soluções não sejam muito diluídas nem muito concentradas (LUCAS et al., 2001). Soluções muito diluídas apresentam viscosidade muito próxima da viscosidade do solvente puro, dificultando a medida. Por outro lado, soluções muito concentradas não obedecem à maioria das relações discutidas anteriormente, devido a interações entre moléculas do próprio polímero, coeficiente de atrito da solução com a parede capilar, etc. (LUCAS et al., 2001) Alguns outros cuidados devem ser tomados, tais como:

- ✓ Devem ser evitados solventes com alta volatilidade na temperatura de trabalho, uma vez que a sua evaporação promove a variação da concentração da solução.
- ✓ A concentração inicial ideal para medidas de viscosidade é aquela que fornece viscosidade relativa em torno de 1,4. Alguns autores sugerem o valor 1,8.
- ✓ A solução mais diluída deve apresentar uma viscosidade relativa entre 1,1 e 1,4, as equações de Huggins e Kraemer são aplicáveis e os dados podem ser tratados de maneira linear.
- ✓ A solução deve ser previamente filtrada, utilizando-se filtros adaptados diretamente a uma seringa.
- ✓ O controle da temperatura é de extrema importância para a viscosimetria em solução. A variação da temperatura permitida é da ordem de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .

Viscosímetros capilares são particularmente adequados para medidas viscosimétricas (ELIAS, 1977). A Figura 6 mostra os tipos mais comuns desses viscosímetros (PINTO, 1997).

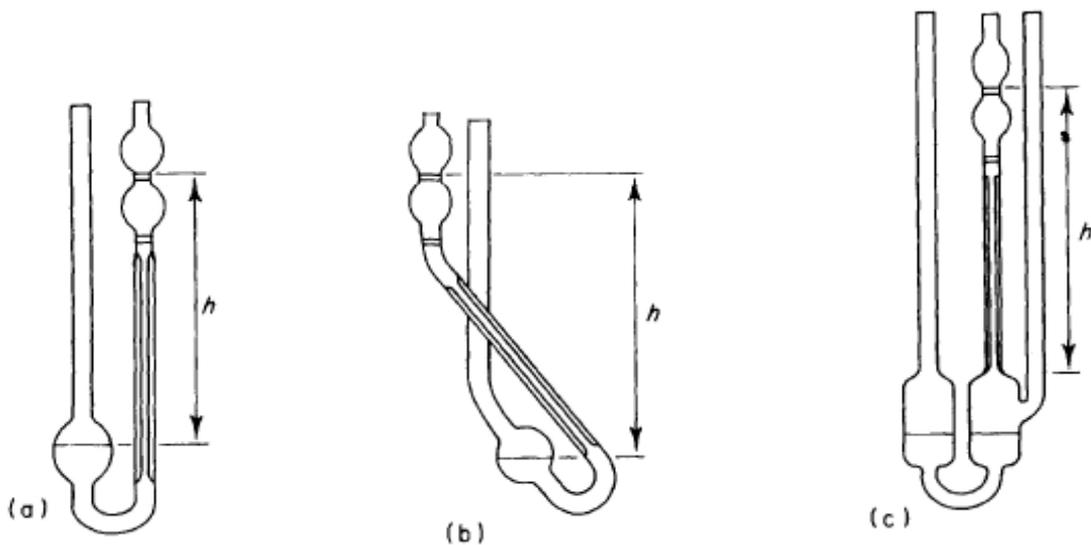


Figura 6 - Tipos mais comuns de viscosímetros capilares: (a) Ostwald, (b) Cannon-Fenske; (c) Ubbelohde (PINTO, 1997)

#### 1.1.3.3.1 Viscosímetro de Ostwald

O viscosímetro de Ostwald é o mais simples de todos. A pressão exercida sobre o fluido (fazendo com que desça pelo capilar) é proporcional à diferença de altura dos dois níveis e a densidade do fluido. Para garantir a reprodutibilidade das medidas é necessário usar exatamente o mesmo volume de solução para todas as medidas (PINTO, 1997).

#### 1.1.3.3.2 Viscosímetro de Cannon-Fenske

A inclinação observada no viscosímetro de Cannon-Fenske permite que o centro das duas superfícies esteja sempre na mesma linha vertical mesmo que o aparato esteja posicionado com uma leve inclinação. Isto diminui erros decorridos pela diferença das alturas devido a um leve desnivelamento do viscosímetro entre uma medida e outra. No entanto, também tem a mesma limitação quanto ao volume fixo de carga (PINTO, 1997).

### 1.1.3.3.3 Viscosímetro de Ubbelohde

Considerando o viscosímetro de Ubbelohde, não há mais necessidade de volume constante de carga devido à equalização da pressão na extremidade inferior do capilar pelo terceiro “braço”. O volume que flui através do capilar é fixo (restrito pelos dois meniscos). Outra vantagem deste viscosímetro é que diluições sucessivas podem ser realizadas no interior do viscosímetro sem a necessidade de descarga, o que acontece com os exemplos anteriores (PINTO, 1997).

O viscosímetro é escolhido de acordo com o tempo de escoamento fornecido pelo solvente. Esse tempo não deve ser nem muito curto nem muito longo, de modo que, em ambos os casos, não se aumente a margem de erro. Tempos de escoamento entre 70 e 90 segundos são adequados para análises (DELPECH, 1990).

No viscosímetro, é adicionado volume de solvente correspondente à capacidade mínima do bulbo reservatório. De um modo geral, essa capacidade varia de 10 a 15 mL. O viscosímetro contendo solvente é colocado em banho termostaticado, na temperatura de análise (DELPECH, 1990).

O método para determinação da viscosidade utilizando a técnica mencionada anteriormente é bastante trabalhoso, porém, essa determinação quando realizada apenas por um único ponto se torna mais rápida, uma vez que não é necessário medir o tempo de escoamento de várias soluções com diluições diferentes, o que torna essa aplicação mais adequada.

## 1.2 Polióis

O termo polioliol abrange uma grande variedade os compostos contendo grupos hidroxila. Os polióis que dão origem às espumas poliuretânicas flexíveis e elastoméricas possuem massa molar entre 1000 e 6000 g/mol e funcionalidade entre 1,8 e 3,0. Polióis de cadeia curta ( $250 < 1000$  g/mol) e alta funcionalidade (3 a 12) produzem cadeias rígidas, com alto teor de ligações cruzadas, e são usados nas espumas rígidas e nas tintas de alto desempenho.

Os polióis-poliéteres são os mais utilizados e normalmente são derivados do poli(glicol propilênico) (PPG), também chamado de poli(óxido de propileno) e de copolímeros em bloco à base de segmentos de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico), especialmente aqueles dispostos em bloco (EG-b- PG).

Outro poliál-poliéter muito empregado industrialmente é o poli(glicol tetrametilênico) (PTMG), utilizado em poliuretanos (Pus), sob a forma de fibras e elastômeros, de alto desempenho. Existem ainda os polióis poliméricos usados em espumas flexíveis de alta resiliência.

Além dos polióis poliéteres, tem-se os polióis poliésteres alifáticos utilizados em aplicações de alto desempenho. Os polióis poliésteres aromáticos costumam ser usados em espumas rígidas. Outros polióis obtidos a partir de óleos naturais e o polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) também são empregados na manufatura de poliuretanos.

### 1.2.1 Poli(glicol propilênico)

Conforme mencionado anteriormente, o poli(glicol propilênico) (PPG), em ampla faixa de valores de massa molar, é o poliál mais consumido na fabricação de poliuretanos. Copolímeros à base dos glicóis etilênico (EG) e propilênico (PG) também são empregados. Pode-se afirmar que a principal aplicação dos copolímeros em bloco à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) é praticamente toda voltada à síntese de Pus. De uma forma geral, 49% dos poliuretanos mundialmente fabricados são sintetizados a partir de polióis-poliéteres.

Segundo a ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química) a produção de 255 mil toneladas de polióis, em 2003, apareceu direcionada para os seguintes segmentos: espumas flexíveis (54%), espumas rígidas (19%), CASE (tintas, adesivos, selantes e elastômeros (16%), espumas flexíveis moldadas (8%), e outras aplicações (3%). O mercado nacional dos poliuretanos fechou 2004 com um faturamento estimado de 520 a 550 milhões de dólares (VILLAR, 2005). Apesar de não-atualizados, mostram a tendência de um mercado bastante expressivo.

### 1.2.1.1 Síntese e propriedades

As cadeias poliméricas de poli(glicol propilênico) (PPG) e poli(óxido de propileno) (PPO) são quimicamente idênticas. A distinção da nomenclatura reside no fato do emprego de diferentes monômeros na síntese. Quando o óxido de propileno é empregado o composto é designado como PPO. Em contrapartida, ao nomenclatura PPG indica que o glicol propilênico foi usado na síntese.

Como exemplo de obtenção, será descrita a seguir a formação do PPO. A primeira etapa do processo consiste na reação de um composto que contenha hidroxila com uma base forte, que usualmente é o hidróxido de potássio, formando o alcoolato correspondente e iniciando a reação de polimerização. A Figura 7 mostra o mecanismo da reação de obtenção do PPO (VILLAR, 2004).

A funcionalidade do composto hidroxilado utilizado corresponde à funcionalidade do poliálcool-poliéter resultante. Os polióis di- e trifuncionais, com massa molar entre 1000 e 5000 g/mol, número de hidroxilas de 30 a 100 (mg de KOH/g) e viscosidade de 100 a 1000 cP a 25°C, são comumente utilizados na fabricação de elastômeros (difuncionais) e espumas flexíveis (trifuncionais). Os polióis polifuncionais, com massa molar menor do que 1000 g/mol, com número de hidroxilas elevado (300 a 800) e viscosidade em alguns casos elevada (até 17.000 cP, a 25°C) dão origem a poliuretanos com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas. Aminas primárias também podem ser usadas como iniciadores da reação de obtenção de polióis-poliéteres. Devido à sua alta nucleofilicidade em relação às hidroxilas, é dispensável o uso de catalisador (KOH). Cada hidrogênio amínico é capaz de reagir com uma unidade alcoxi (VILAR, 2004).

A adição de KOH pode ser necessária para o prosseguimento da polimerização. Etilenodiamina e toluenodiamina são exemplos de iniciadores, que conduzem à obtenção de polióis-poliéteres de funcionalidade igual a quatro.

A basicidade desses polióis os tornam mais reativos com os grupamentos isocianatos.

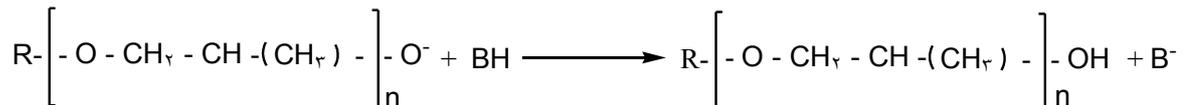
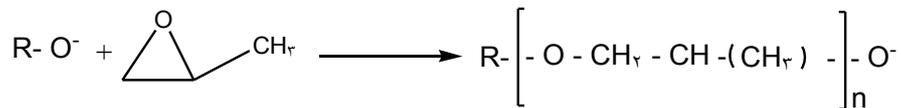


Figura 7 - Etapas da reação de obtenção do PPO

O poli(óxido de propileno) (PPO), devido ao seu processo de síntese, apresenta distribuição estreita de massas molares. O mecanismo mostra a formação de hidroxila secundária resultante do ataque nucleofílico no átomo de carbono menos impedido do anel oxirânico. Para a obtenção de hidroxilas primárias, na etapa final da polimerização, procede-se à reação com óxido de etileno (EO).

Normalmente o bloco de EO representa menos de 20% da cadeia polimérica. Esses polióis-poliéteres com hidroxilas mais reativas são principalmente empregados em espumas de poliuretano preparadas a frio.

A adição de PO continua até se atingir a massa molar desejada, que é controlada pela relação entre iniciador / PO. Devido à rápida transferência de próton entre os grupos hidroxila e alcóxido, a adição do PO ocorre com igual probabilidade, em todos os grupos terminais, resultando em uma estreita distribuição de massas molares, (que segue a equação de probabilidade de Poisson), quando comparada com a dos polióis-poliésteres, que é controlada termodinamicamente de acordo com a equação de Flory.

Normalmente dióis, como o glicol propilênico, são usados como reagentes na fabricação de (glicol propilênico) di-hidroxilado; trióis como a glicerina e o trimetilolpropano na preparação de poliéteres-trióis, e produtos de maior funcionalidade, como o sorbitol e a sacarose, na produção de polióis-poliéteres polifuncionais (Tabela 1).

Aminas primárias também podem ser utilizadas como reagentes da reação de obtenção de polióis-poliéteres. Devido a sua grande nucleofilicidade, em relação às hidroxilas, é dispensável o uso de catalisador (KOH). Cada hidrogênio amínico é capaz de reagir com uma unidade alcoxi.

Etilenodiamina e toluenodiamina são exemplos de reagentes, que conduzem à obtenção de polióis-poliéteres de funcionalidade igual a quatro. A maior basicidade desses polióis os torna mais reativos em relação aos grupamentos isocianato. Na fabricação de espumas rígidas, os polióis produzidos a partir de aminas aromáticas (toluenodiamina ou diaminodifenilmetano) são usados em misturas com polióis à base de sacarose. O principal benefício desses polióis é o aumento da miscibilidade com o isocianato, melhorando a processabilidade durante a espumação.

Os polióis de Mannich são produzidos inicialmente pela condensação de fenol (ou nonilfenol) com formaldeído e dietanolamina, formando bases de Mannich tri, penta ou heptafuncionais. Essas bases são alcoxiladas com óxido de propileno ou etileno, formando os polióis de Mannich. Os produtos comerciais têm funcionalidade que varia de três a cinco, reatividades altas, e são adequados para aplicações de *spray* em climas frios (VILAR, 2004).

Tabela 1 - Reagentes para obtenção de polióis-poliéteres (VILAR, 2004)

<b>Reagentes</b>	<b>Funcionalidade</b>
Água	Dois
Glicol etilênico	Dois
1,2-Propanodiol	Dois
Glicerina	Três
Trimetilolpropano	Três
Trietanolamina	Três
Pentaeritritol	Quatro
Etilenodiamina	Quatro
2,4-Toluenodiamina (ou 2,6)	Quatro
4'.4'- Diaminodifenilmetano	Quatro
Dietilenotriamina	Cinco
Sorbitol	Seis
Sacarose	Oito

#### 1.2.1.2 Copoliéteres

A reatividade dos PPG's depende do teor hidroxilas primárias. Os PPG's reativos, com 90% de hidroxilas primárias, são empregados em sistemas, como os das espumas moldadas de poliuretano preparadas a frio. Os PPO's, obtidos

somente com óxido de propileno (PO), possuem 95% de hidroxilas secundárias menos reativas. Para a obtenção de hidroxilas primárias, mais reativas, na etapa final da polimerização se faz a reação com o etileno glicol (EO). Os copolímeros PO/EO, levam à obtenção de espumas flexíveis mais macias, devido a maior solubilidade da água na massa reagente, que diminui a existência de fases heterogêneas, nas quais ocorre reação da água com o isocianato formando as macrofases rígidas de poliuréia. Normalmente o bloco de EO representa menos de 20% da cadeia polimérica (VILAR, 2004).

A hidrofiliabilidade nos prepolímeros em bloco de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) (EG-b-PG) é constituída por um segmento à base de poli(glicol etilênico) (PEG). Quanto maior é o percentual de PEG na estrutura do prepolímero, maior é a interação com solventes polares.

Uma forma de produzir espumas de baixa densidade, moles e hipermoles, consiste em utilizar amaciantes de espuma, que são polióis-poliéteres (g/mol). Isso causa uma maior solubilidade da água na massa reacional, diminuindo a existência de fases heterogêneas com alta concentração de água, o que reduz a dureza da espuma (VILAR, 2004).

## 2 OBJETIVO

O objetivo desta Dissertação foi realizar um estudo viscosimétrico para avaliar o comportamento físico-químico em solução de copolímeros em bloco à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) (EG-b-PG), com diferentes teores de EG (7, 20 e 25%) em massa, bem como de amostra de poli(glicol propilênico) (PPG). A massa molar numérica média do PPG e dos copolímeros com 7 e 25 % de teor de EG variou na faixa de 2000 g/mol. A amostra à base de 20% de teor de EG apresentou uma massa molar numérica média maior, ou seja, 4000 g/mol.

Para o estudo foram selecionados solventes com diferentes polaridades: isopropanol e tetra-hidrofurano (THF), com características mais polares, e tolueno, de estrutura apolar. Este estudo consistiu na análise por viscosimetria capilar de soluções diluídas do PPG e dos copolímeros em bloco em três solventes diferentes: tetra-hidrofurano (THF), tolueno e isopropanol, além da mistura em iguais proporções de THF/ isopropanol e THF/ tolueno, a 25°C.

Um estudo matemático empregando dois métodos de cálculo foi feito: extrapolação gráfica, por meio de três diferentes equações (Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke), e determinação por um único ponto, aplicando-se três equações (Schulz-Blaschke, Solomon-Ciuta e Deb-Chantterjee). Foi feita uma análise de erro, de forma a se verificar a validade da medida por um único ponto, muito mais vantajosa em função de o tempo de execução ser bem menor. A qualidade do solvente foi avaliada, pela análise das constantes viscosimétricas. O método forneceu informações sobre tamanho e conformações macromoleculares em sistemas infinitamente diluídos, levando-se em conta a composição de cada copolímero em bloco.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Produtos Químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Dissertação estão listados a seguir:

- Copolímero (PG-b-EG) com 7% em massa de EG – Polyglycol Fluent - Fax 152  
Informações fornecidas pelo fabricante  
Procedência: Dow Chemical Company  
MM= 1850 g/mol  
Número de Hidroxilas: 60,6 mg KOH/g
  
- Copolímero (PG-b-EG) com 20% em massa de EG – Polyglycol Fluent - Fax 219  
Informações fornecidas pelo fabricante  
Procedência: Dow Chemical Company  
MM= 4000 g/mol  
Número de Hidroxilas: 26,0-29,0 mg KOH/g
  
- Copolímero (PG-b-EG) com 25% em massa de EG – Polyglycol Fluent - Fax 149  
Informações fornecidas pelo fabricante  
Procedência: Dow Chemical Company  
MM= 2350 g/mol  
Número de Hidroxilas: 47,7 mg KOH/g
  
- Isopropanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH)  
Procedência: Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.  
Pureza: P.A.
  
- Poli(glicol propilênico) (PPG) – Polyglycol Fluent - Fax 614  
Informações fornecidas pelo fabricante  
Procedência: Dow Chemical Company

MM= 2000 g/mol

Número de Hidroxilas: 54,8-57,4 mg KOH/g

● Tetra-hidrofurano - THF (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O)

Procedência: Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.

Pureza: P.A.

● Tolueno (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>3</sub>)

Procedência: Reagen Quimibrás Indústrias Químicas S.A.

Pureza: P.A.

### 3.2 Equipamentos

- Analisador termogravimétrico TGA Q 50 – TA Instruments
- Balança digital de precisão Marte
- Banho termostático Termo Haake DC 30 para viscosimetria
- Viscosímetros capilares Ubbelohde tipos E431-0B e E3024-1B
- Transformador variador de voltagem STP – Sociedade Técnica Paulista Ltda

### 3.3 Métodos

#### 3.3.1 Caracterização por análise termogravimétrica

As amostras de PPG e (EG-b-PG) foram caracterizadas por análise termogravimétrica, também conhecida como termogravimetria (TGA ou TG), que é uma técnica que fornece informações sobre a estabilidade térmica dos materiais. Nessa técnica a perda de massa de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo, a uma temperatura constante (LUCAS et al, 2001; GRASSELLI,1987).

As curvas de perda de massa (TG) podem apresentar estágios de degradação pouco nítidos, de difícil visualização. Esses estágios são mais detalhadamente observados e diferenciados com auxílio das derivadas dessas curvas (DTG) (GRASSIE & SCOTT, 1985). As curvas de DTG apresentadas nesta Dissertação mostram picos cujas temperaturas correspondentes aos máximos estão relacionadas às velocidades nas quais as degradações dos respectivos estágios são máximas.

Três métodos são encontrados na literatura para determinar a temperatura inicial de degradação ( $T_i$  ou  $T_{onset}$ ). O método empregado nesta Dissertação relacionou a  $T_i$  ao ponto no qual houve um desvio da tangente traçada acompanhado a linha-zero da curva TG, que denotou o início da perda de massa (NAKAMURA et al, 1992). Isso foi traçado manualmente, com o auxílio de uma régua. As temperaturas correspondentes aos picos presentes nas derivadas foram obtidas com o auxílio do *software* empregado na aquisição dos dados na análise.

Neste trabalho, as amostras foram submetidas sob as seguintes condições: fluxo de nitrogênio de 100 mL/min e velocidade ou taxa de aquecimento de 20°C/min. Foram utilizados como padrões de calibração: Alumel (154,2°C), Níquel (354,4°C) e Perkalloy (596,0°C). As massas das amostras variaram entre 6 a 14 mg.

### 3.3.2 Estudo da solubilidade dos polióis

A escolha dos solventes e a concentração das soluções foram determinadas em função de testes de solubilidade, uma vez que, as condições adequadas para a avaliação do comportamento viscosimétrico demandam que as amostras estejam as mais diluídas possíveis e isso foi observado pela ausência de turbidez na solução ao final de um período de 24 horas, tempo suficiente para a solubilização dos materiais poliméricos empregados nesta Dissertação.

Foi realizado o preparo das soluções em concentrações a 5, 7 e 10% (v/v), em diferentes tubos de ensaio, sendo utilizados como solvente: água, isopropanol, tetra-hidrofurano (THF) e tolueno. Observou-se, após 24h, que as soluções preparadas a 7% (v/v) apresentaram miscibilidade adequada.

Não foi possível utilizar a água como solvente, uma vez que as misturas não

apresentavam uma total solubilidade, mesmo a solução preparada com o copolímero com 25% de teor de segmentos à base de glicol etilênico, ou seja, com maior proporção de segmentos hidrofílicos.

### 3.3.3 Medidas viscosimétricas

As determinações viscosimétricas foram feitas a  $25 \pm 0,1$  °C, empregando-se como solventes isopropanol, THF e tolueno, além das misturas na proporção 50/ 50 de THF/ isopropanol e THF/ tolueno.

As concentrações exatas das soluções foram determinadas após retirada de triplicatas de alíquotas de 2,0 mL da solução-mãe preparada a 7% v/v, e transferidas para três cápsulas de alumínio diferentes, previamente taradas, que foram evaporadas a massa constante. Após um período de 24 horas, foram realizadas as pesagens das cápsulas contendo a massa residual. De posse desses valores e dos valores da tara das cápsulas, conseguiu-se a massa residual de material polimérico, após evaporação de todo o solvente. Assim obteve-se a concentração real da solução de cada amostra.

Foram utilizados ainda dois tipos de viscosímetros diferentes, o viscosímetro de Ubbelohde E431 - 0B, que possui diâmetro capilar de 0,46 mm para as diluições em THF e tolueno, além das misturas de THF/ isopropanol e THF/ tolueno e o viscosímetro Ubbelohde E3024 -1B, que possui diâmetro capilar de 0,88 mm, para as diluições em isopropanol.

A determinação experimental foi realizada pela contagem do tempo de eluição do solvente puro, da solução-mãe das amostras e de cinco diluições de cada, mediante a utilização de cronômetro digital. Cada uma das cinco diluições foi feita pela adição sucessiva no viscosímetro por meio de pipeta volumétrica, de 2,0 mL de solvente para cada diluição, totalizando seis medidas. Para o viscosímetro E431 – 0B, foram adicionados 15,0 mL da solução-mãe e para o viscosímetro E3024 – 1B, foram adicionados 10,0 mL da solução-mãe, volumes mínimos para leitura do tempo de escoamento, em função da capacidade do reservatório dos viscosímetros.

Para cada amostra, foram cronometrados, pelo menos, sete tempos de escoamento até a obtenção de, no mínimo, três tempos iguais ou com uma

diferença mínima de três décimos de segundo entre eles. Uma média dos valores foi feita e o tempo de cada eluição foi determinado e correlacionado à respectiva concentração para os cálculos matemáticos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização por termogravimetria (TG).

As Figuras 8 a 11 mostram as curvas de perda de massa (TG) e suas respectivas derivadas (DTG) para as amostras de PPG e dos copolímeros em bloco.

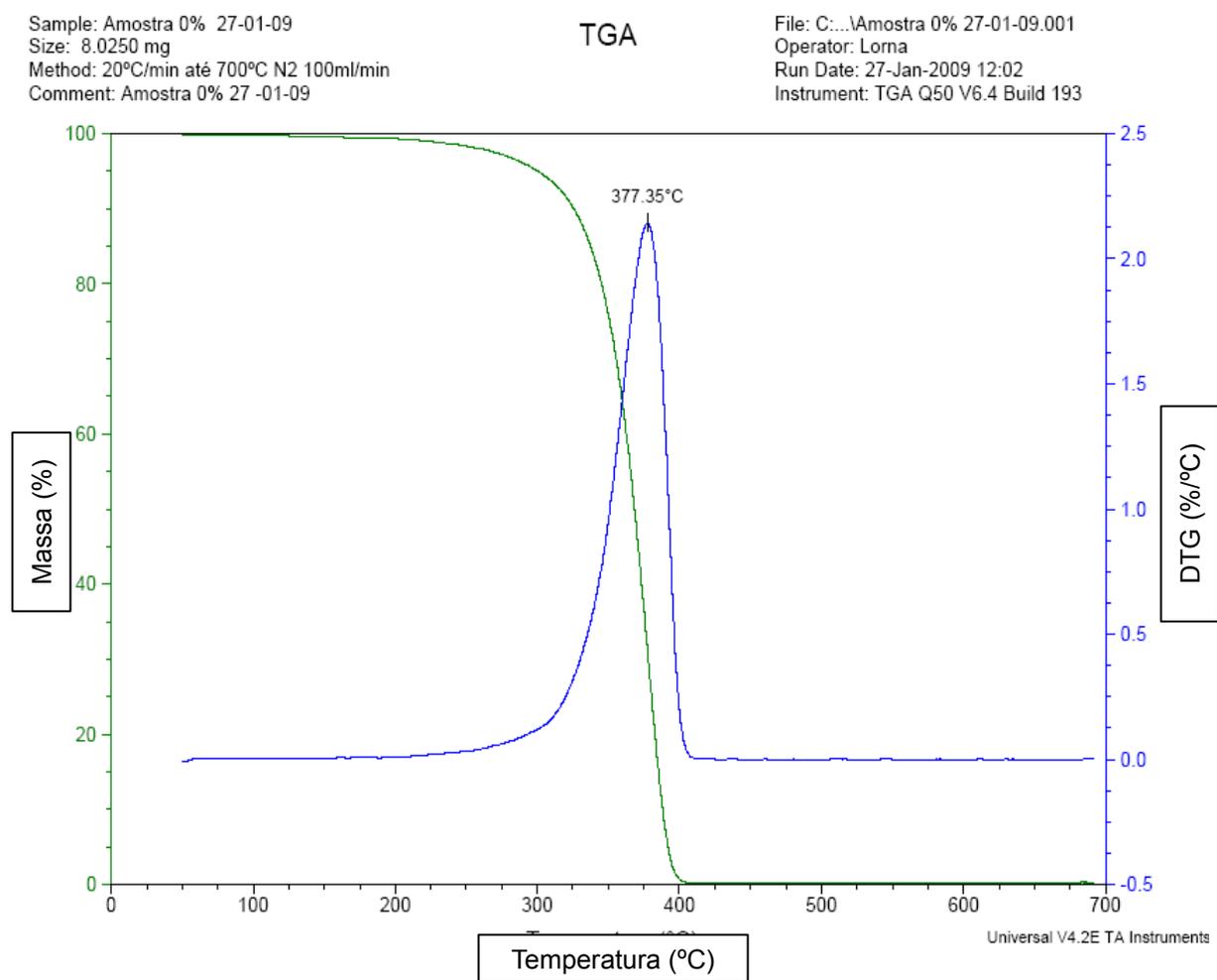


Figura 8 - Curva de perda de massa e respectiva derivada da amostra de PPG puro

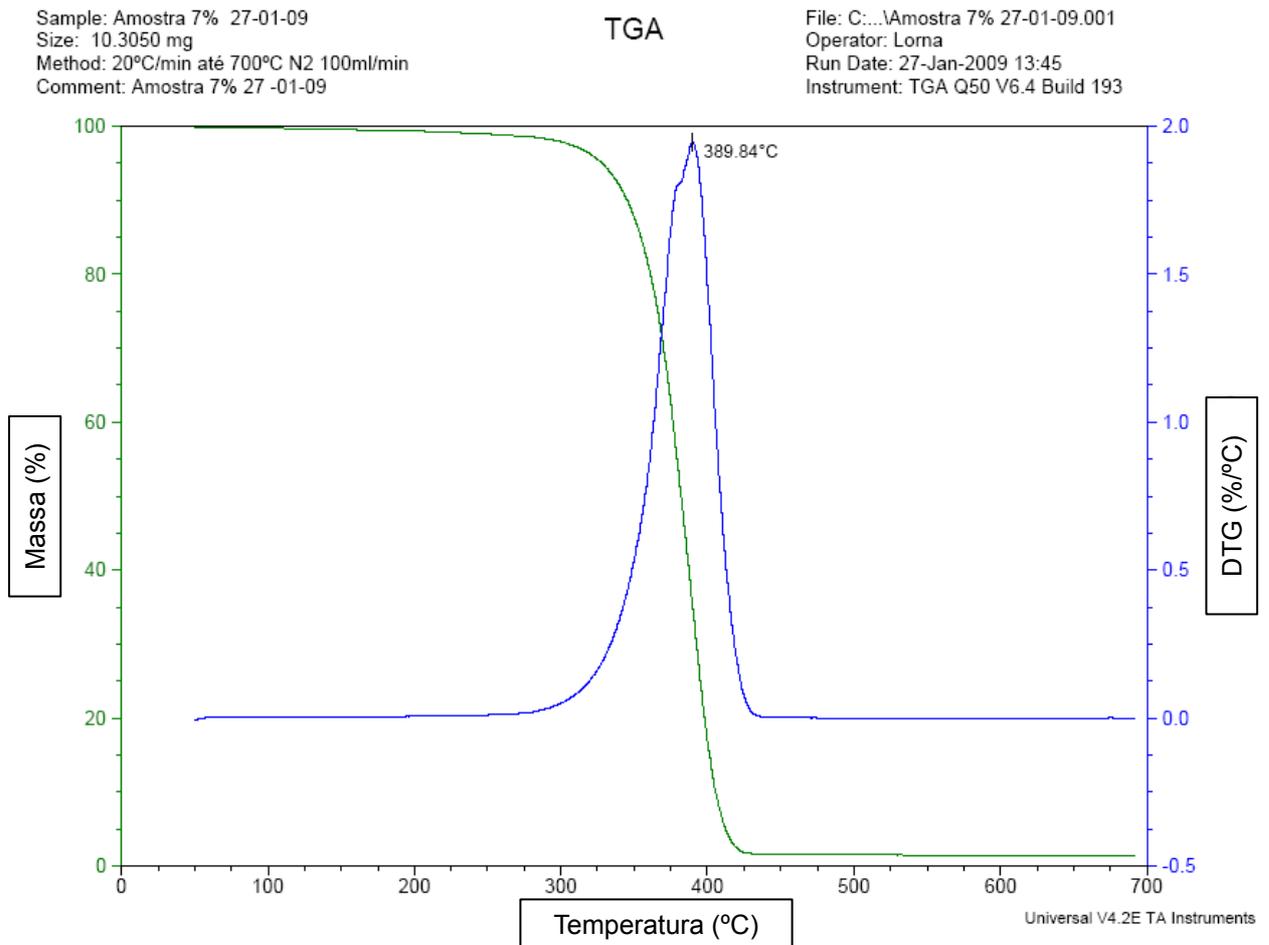


Figura 9 - Curva de perda de massa e respectiva derivada da amostra com 7% de EG

Sample: Amostra 20% 27-01-09  
Size: 7.9970 mg  
Method: 20°C/min até 700°C N2 100ml/min  
Comment: Amostra 20% 27 -01-09

TGA

File: C:\...Amostra 20% 27-01-09.001  
Operator: Lorna  
Run Date: 27-Jan-2009 15:22  
Instrument: TGA Q50 V6.4 Build 193

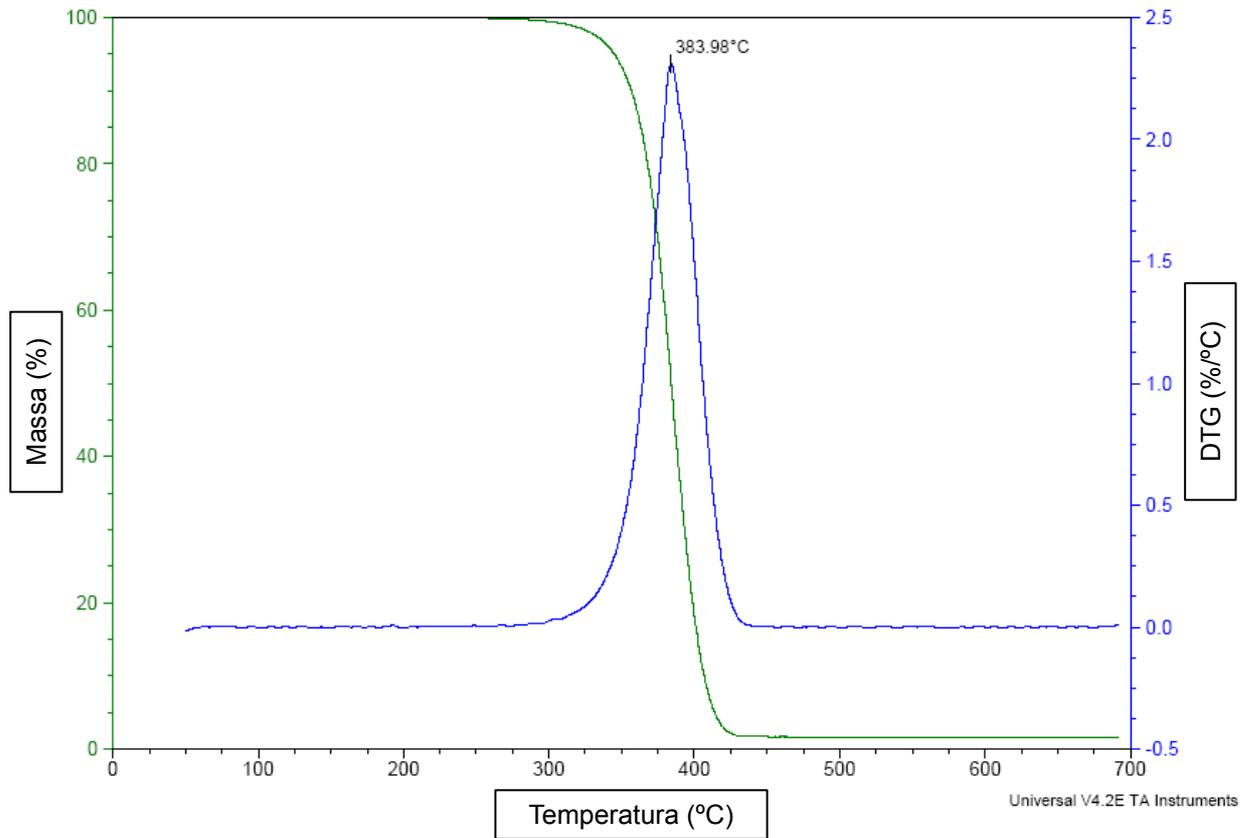


Figura 10 - Curva de perda de massa e respectiva derivada da amostra com 20% de EG

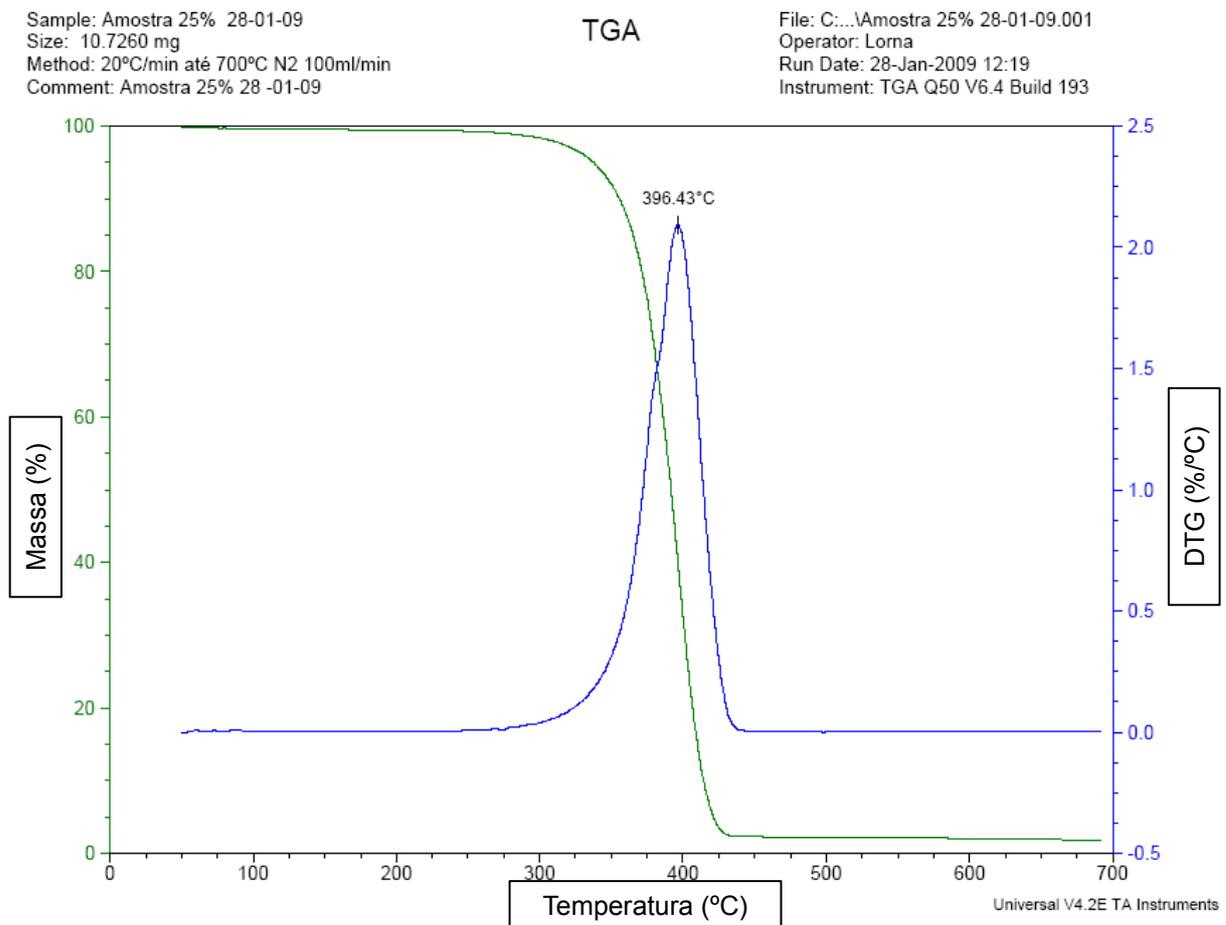


Figura 11 - Curva de perda de massa e respectiva derivada da amostra com 25% de EG

Os valores calculados para a temperatura inicial de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) e para a temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima ( $T_{\text{máx}}$ ) para as amostras de PPG e dos copolímeros em bloco são listados na Tabela 2 e foram obtidos conforme descrito no item 3.3.1. desta Dissertação.

Tabela 2 - Dados obtidos a partir das curvas de TG e DTG para as amostras de PPG e dos copolímeros em bloco com diferentes percentuais de EG

EG (%) no copolímero	$T_{\text{onset}}$ (°C) <sup>a</sup>	$T_{\text{máx}}$ (°C) <sup>b</sup>	$\bar{M}_n$ <sup>c</sup> (g/mol)
0	305	377	2000
7	330	390	1850
20	340	384	4000
25	345	396	2350

<sup>a</sup> Temperatura inicial de degradação

<sup>b</sup> Temperatura na qual a velocidade de degradação do estágio é máxima

<sup>c</sup> Massa molar numérica média informada pelo fabricante

As temperaturas nas quais a degradação térmica ( $T_{\text{onset}}$ ) mostram que, quanto maior foi o percentual do segmento EG, maior foi a estabilidade térmica do polioliol, independente da massa molar do copolímero. Os dados obtidos a partir das curvas DTG indicaram que a evolução do processo de degradação se processou também a temperaturas mais elevadas para os copolímeros em relação ao PPG.

O segmento EG apresenta em sua estrutura carbonos secundários que facilita a interação entre as cadeias poliméricas. Sendo assim, ao reduzir o teor do mesmo no copolímero, ocorre um aumento na incorporação do segmento PG. As cadeias de PPG, e também os segmentos PG presentes no copolímero em bloco, são formados por carbonos secundário e terciário, que podem reduzir a estabilidade térmica quando comparados com os carbonos secundários presentes nos segmentos de EG (SANTOS et al., 2009). Madorsky e Straus (1959), mostraram que o PEG possui uma estabilidade superior à do PPG porque a força da ligação C-C diminui com a substituição do hidrogênio por grupos alquil. Em outro estudo, Wang and Hsieh (1997) relataram que a estabilidade aumenta na ordem: PPG < PEG. A perda de massa foi iniciada em temperaturas mais baixas no PPG quando comparado com o PEG. Lucas et al. (2001) afirmam que átomos de carbono terciários e quaternários na cadeia introduzem pontos fracos na estrutura do polímero reduzindo a estabilidade do mesmo.

## 4.2 Estudo viscosimétrico

O estudo viscosimétrico consistiu em uma avaliação físico-química levando em conta a qualidade do solvente. Não foi possível calcular a massa molar dos materiais testados pois não foram encontrados dados na literatura informando valores das constantes  $K$  e  $a$ , empregadas na equação de Mark-Houwink-Sakurada (equação 14) nas condições de análise.

### 4.2.1 Determinação da viscosidade intrínseca dos polióis em solventes puros

#### 4.2.1.1 Soluções em isopropanol

As Tabelas 3 a 6 mostram os dados experimentais obtidos para as amostras de PPG e copolímeros (EG-b-PG) em isopropanol, solvente de maior polaridade dos três escolhidos e, conseqüentemente, com mais afinidade pelo segmento polar à base de poli(glicol etilênico).

As viscosidades relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{sp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e inerente ( $\eta_{inh}$ ) foram determinadas a partir dos dados de tempo de escoamento, conforme mostrado na revisão bibliográfica desta Dissertação.

Como pode ser observado nas tabelas, foram obtidos alguns pontos fora da reta, devido, provavelmente a variações experimentais. No entanto, a maior parte dos pontos foi correlacionada em uma reta mostrando a validade das determinações, já que a linearidade demonstra que o fluido está em regime newtoniano. Esse comportamento linear pode ser comprovado pela observação das curvas plotadas nas Figuras 12 a 14. A partir dessas curvas, os valores de viscosidade intrínseca e das constantes viscosimétricas foram determinados e serão discutidos em item posterior.

Após a obtenção da viscosidade intrínseca, foi feita outra comparação de que a concentração das soluções (7% v/v) foi adequada para as medidas, indicando realmente que os fluidos testados estavam em regime newtoniano. Foram plotadas

curvas de  $\log \eta_{sp}$  versus  $\log C$  [ $\eta$ ], utilizando-se a viscosidade intrínseca obtida a partir da equação de Huggins (Figura 15). A obtenção de retas contínuas indicou que as soluções testadas se apresentaram como líquidos perfeitos. Dessa forma, houve a comprovação matemática de que as medidas em concentrações na faixa de 7% foram válidas em isopropanol. (MELLO et al, 2006; MELLO et al, 2005; DELPECH,1990)

Tabela 3 - Dados experimentais para o PPG em isopropanol

(0% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	5,22	1,303	0,303	0,058	0,051
Diluição 1	4,35	1,249	0,249	0,057	0,051
Diluição 2	3,73	1,211	0,211	0,056	0,051
Diluição 3	3,26	1,183	0,183	0,056	0,051
Diluição 4	2,89	1,159	0,159	0,055	0,051
Diluição 5	2,61	1,169	0,169	0,065	0,060

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 52,04s

Tabela 4 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 7% de EG em isopropanol

(7% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,34	1,303	0,303	0,048	0,042
Diluição 1	5,28	1,247	0,247	0,047	0,042
Diluição 2	4,53	1,211	0,211	0,046	0,042
Diluição 3	3,96	1,180	0,180	0,045	0,042
Diluição 4	3,51	1,160	0,160	0,045	0,042
Diluição 5	3,17	1,141	0,141	0,044	0,042

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 52,04s

Tabela 5 - Dados experimentais para soluções de copolímero com teor de 20 % de EG em isopropanol

(20% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,33	1,518	0,518	0,082	0,066
Diluição 1	5,27	1,422	0,422	0,080	0,067
Diluição 2	4,52	1,353	0,353	0,078	0,067
Diluição 3	3,96	1,305	0,305	0,077	0,067
Diluição 4	3,51	1,266	0,266	0,076	0,067
Diluição 5	3,17	1,236	0,236	0,074	0,067

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 52,04s

Tabela 6 - Dados experimentais para as soluções com teor de 25 % de EG em isopropanol

(25% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,03	1,338	0,338	0,056	0,048
Diluição 1	5,02	1,278	0,278	0,055	0,049
Diluição 2	4,31	1,235	0,235	0,055	0,049
Diluição 3	3,77	1,203	0,203	0,054	0,049
Diluição 4	3,35	1,177	0,177	0,053	0,049
Diluição 5	3,01	1,157	0,157	0,052	0,048

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 52,04s

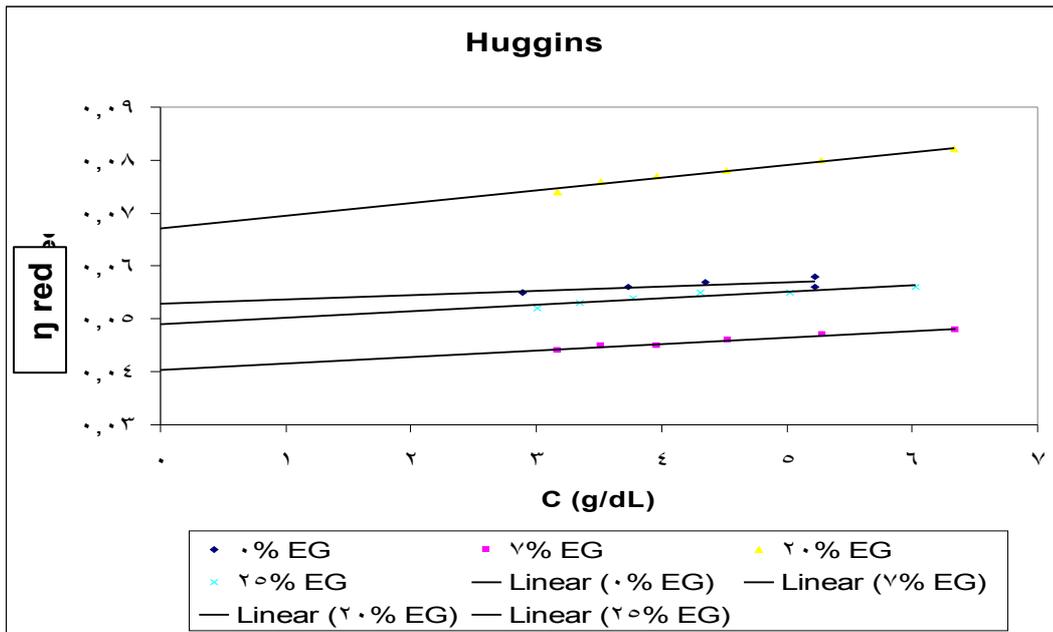


Figura 12 - Relação linear obtida pela equação de Huggins para as soluções de polióis em isopropanol

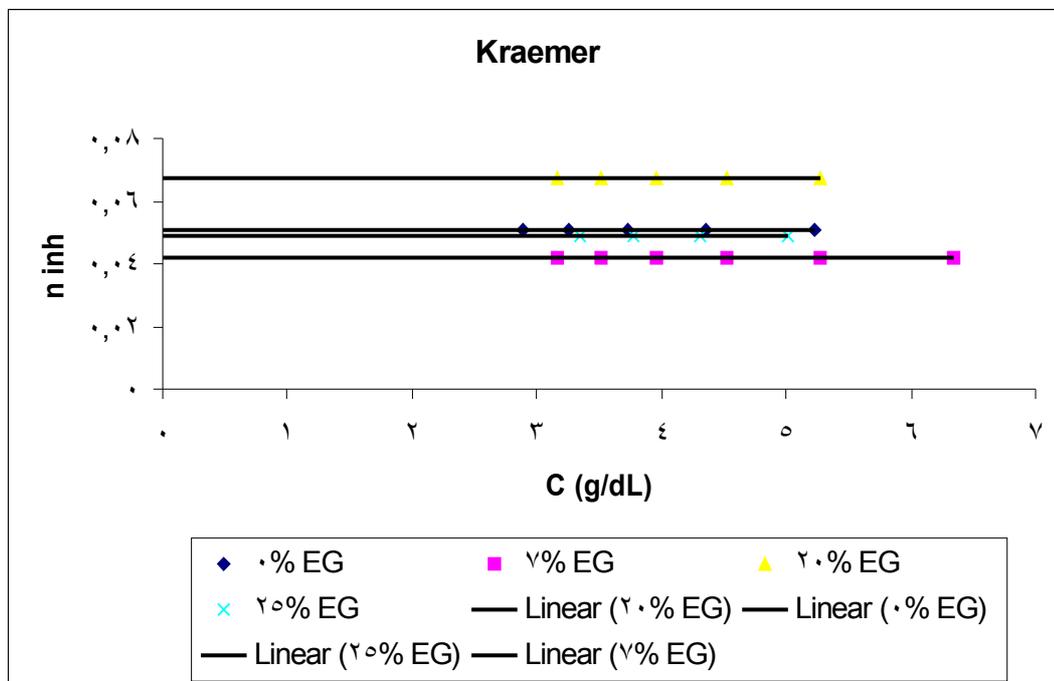


Figura 13 - Relação linear obtida pela equação de Kraemer para as soluções de polióis em isopropanol

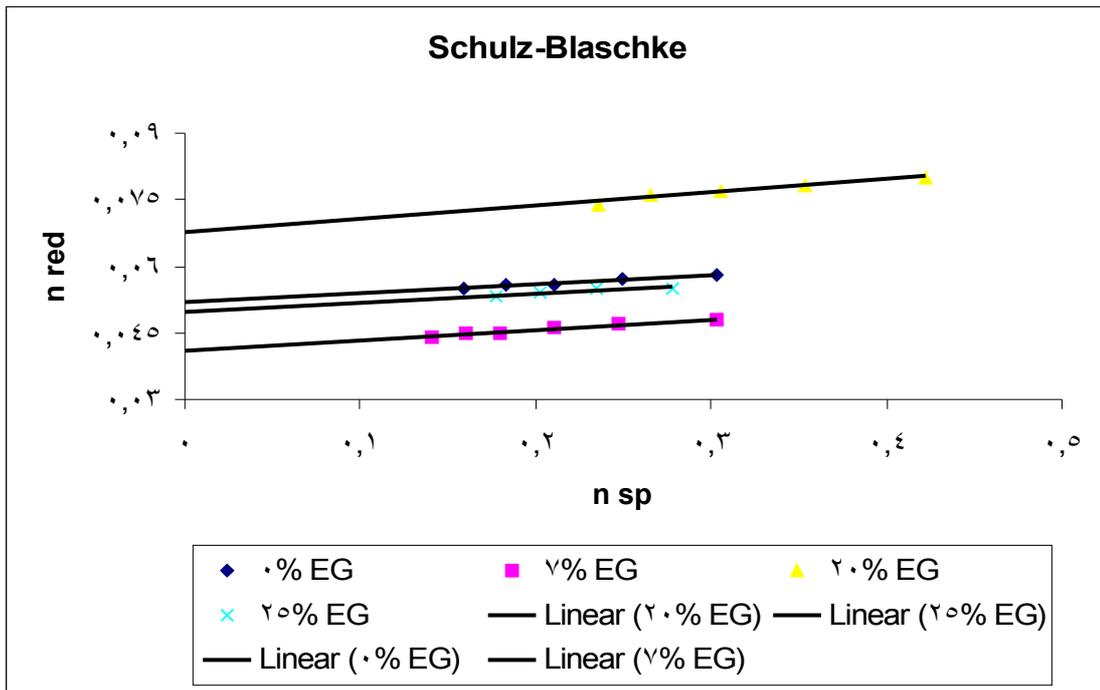


Figura 14 - Relação linear obtida pela equação de Schulz-Blaschke as para soluções de polióis em isopropanol

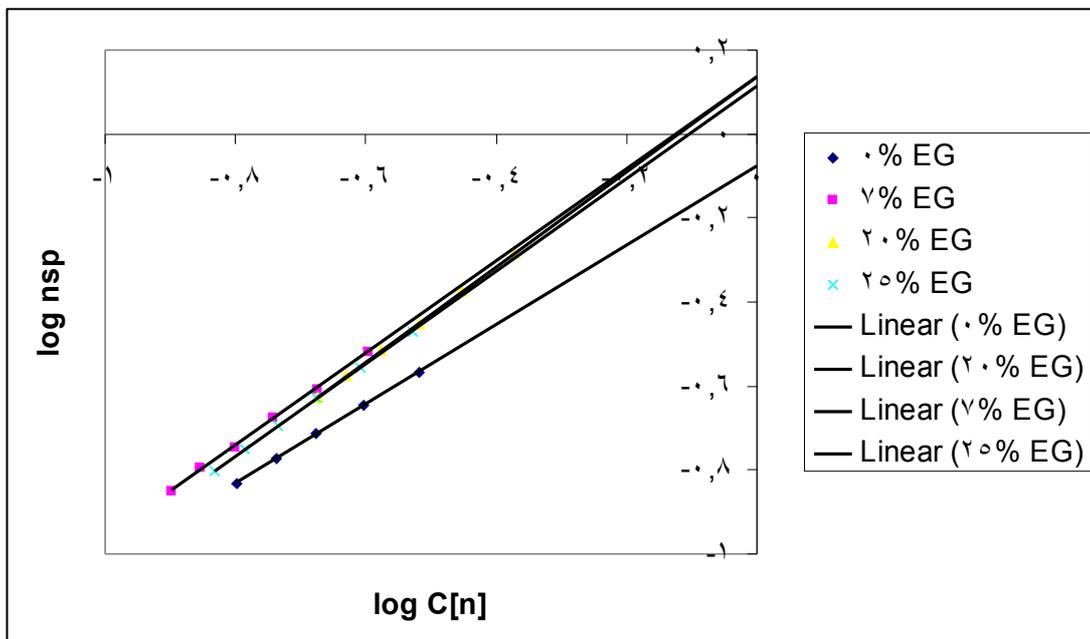


Figura 15 - Relação entre  $\log \eta_{sp}$  e  $\log C[n]$  obtido para as soluções de polióis em isopropanol

#### 4.2.1.2 Soluções em tetra-hidrofurano (THF)

As Tabelas 7 a 9 mostram os dados experimentais obtidos para as amostras de PPG e copolímeros (EG-b-PG) em tetra-hidrofurano, solvente de polaridade intermediária entre os três escolhidos, tendo um grau de afinidade possivelmente compatível tanto pelo segmento de poli(glicol etilênico) quanto pelo de poli(glicol propilênico).

As viscosidades relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{sp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e inerente ( $\eta_{inh}$ ) foram determinadas a partir dos dados de tempo de escoamento, conforme mostrado na revisão bibliográfica desta Dissertação.

Como pode ser observado nas tabelas, foram obtidos alguns pontos fora da reta, devido, provavelmente a variações experimentais. No entanto, a maior parte dos pontos foi correlacionada em uma reta mostrando a validade das determinações, já que a linearidade demonstra que o fluido está em regime newtoniano. Esse comportamento linear pode ser comprovado pela observação das curvas plotadas nas Figuras 16 a 18. A partir dessas curvas, os valores de viscosidade intrínseca e das constantes viscosimétricas foram determinados e serão discutidos em item posterior.

Após a obtenção da viscosidade intrínseca, foi feita outra comparação de que a concentração das soluções (7% v/v) foi adequada para as medidas, indicando realmente que os fluidos testados estavam em regime newtoniano. Foram plotadas curvas de  $\log \eta_{sp}$  versus  $\log C$  [ $\eta$ ], utilizando-se a viscosidade intrínseca obtida a partir da equação de Huggins (Figura 19). A obtenção de retas contínuas indicou que as soluções testadas se apresentaram como líquidos perfeitos. Dessa forma, houve a comprovação matemática de que as medidas em concentrações na faixa de 7% foram válidas em THF. (MELLO et al, 2006; MELLO et al, 2005; DELPECH,1990)

Tabela 7 - Dados experimentais para o PPG em THF

(0% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,39	1,399	0,399	0,062	0,052
Diluição 1	5,32	1,324	0,324	0,061	0,052
Diluição 2	4,56	1,272	0,272	0,060	0,052
Diluição 3	3,99	1,235	0,235	0,059	0,052
Diluição 4	3,55	1,202	0,202	0,057	0,052
Diluição 5	3,19	1,177	0,177	0,055	0,051

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0= 125,11s$ .

Tabela 8 - Dados experimentais para as soluções de copolímero com teor de 7% de EG em THF

(7% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	5,98	1,424	0,424	0,071	0,059
Diluição 1	4,98	1,345	0,345	0,069	0,059
Diluição 2	4,27	1,290	0,290	0,068	0,059
Diluição 3	3,74	1,250	0,250	0,067	0,059
Diluição 4	3,32	1,219	0,219	0,066	0,059
Diluição 5	2,99	1,195	0,195	0,065	0,059

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0= 125,11s$ .

Tabela 9 - Dados experimentais para soluções com teor de 20% de EG em THF

(20% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,19	1,731	0,731	0,118	0,089
Diluição 1	5,15	1,588	0,588	0,114	0,090
Diluição 2	4,42	1,487	0,487	0,110	0,090
Diluição 3	3,86	1,415	0,415	0,107	0,090
Diluição 4	3,43	1,366	0,366	0,106	0,091
Diluição 5	3,09	1,317	0,317	0,102	0,089

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0= 125,11s$ .

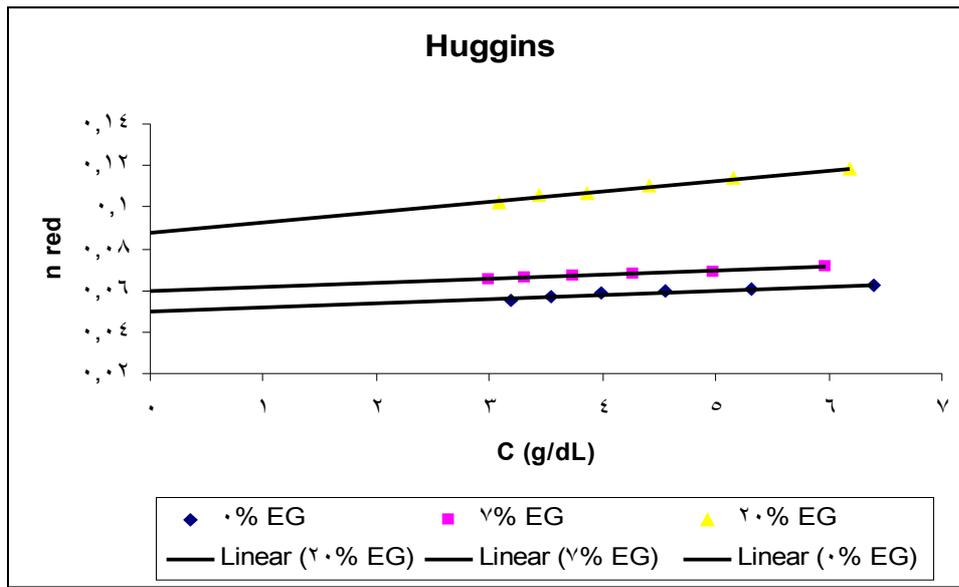


Figura 16 - Relação linear obtida pela Equação de Huggins para as soluções de polióis em THF

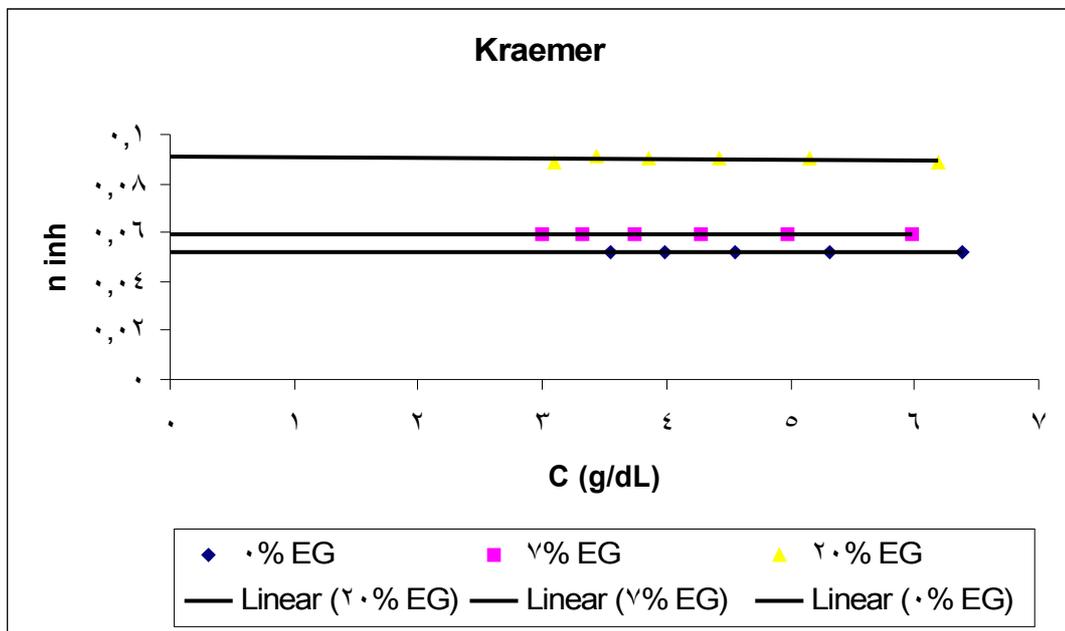


Figura 17 - Relação linear obtida pela equação de Kraemer para as soluções de polióis em THF

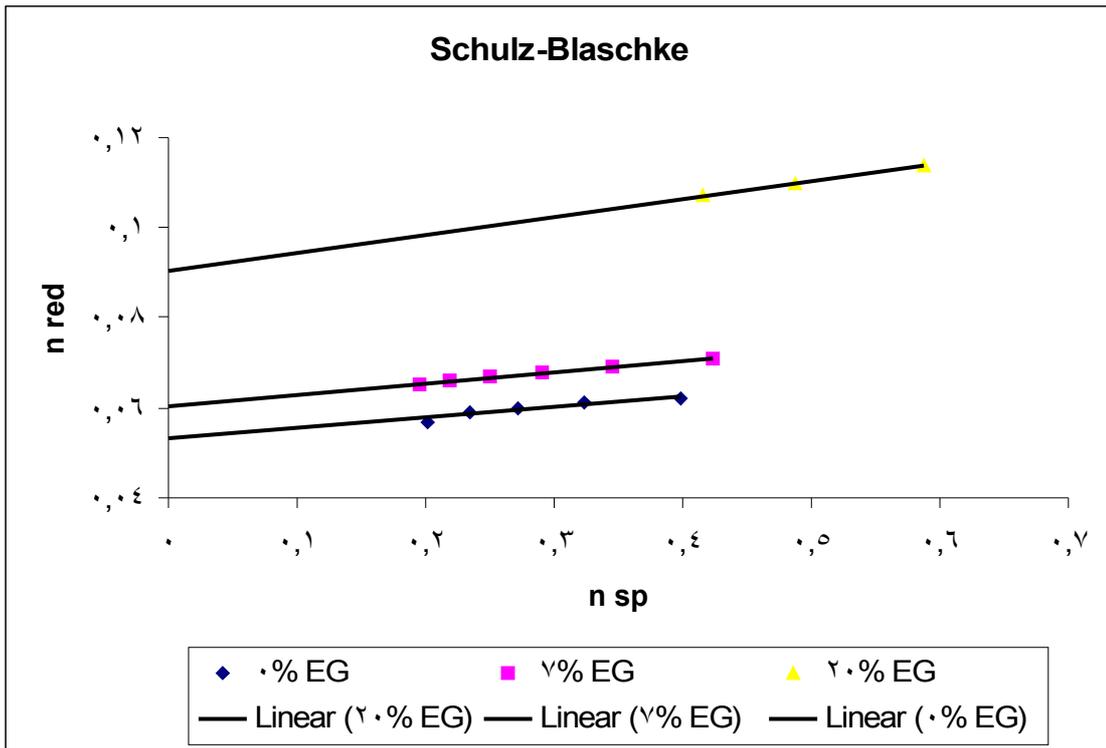


Figura 18 - Relação linear obtida pela equação de Schulz-Blaschke para as soluções de polióis em THF

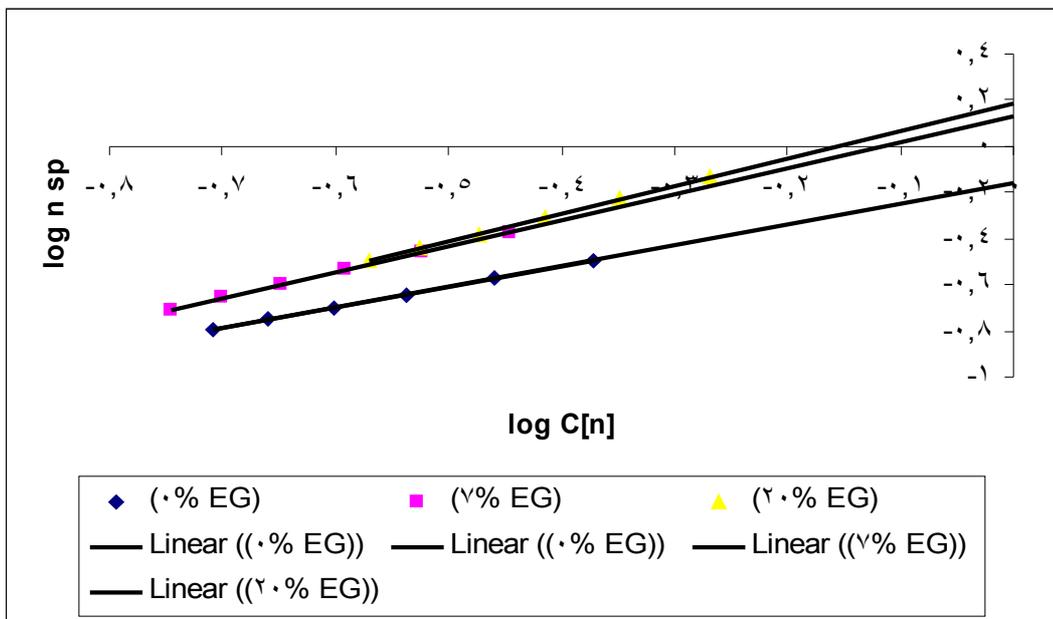


Figura 19 - Relação entre  $\log \eta_{sp}$  e  $\log C[\eta]$  obtido para as soluções de polióis em THF

#### 4.2.1.3 Soluções em tolueno

As Tabelas 10 a 13 mostram os dados experimentais obtidos para as amostras de PPG e copolímeros (EG-b-PG) em tolueno, solvente com características apolares e mais compatível com o segmento de poli(glicol propilênico).

As viscosidades relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{sp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e inerente ( $\eta_{inh}$ ) foram determinadas a partir dos dados de tempo de escoamento, conforme mostrado na revisão bibliográfica desta Dissertação.

Como pode ser observado nas tabelas, foram obtidos alguns pontos fora da reta, devido, provavelmente a variações experimentais. No entanto, a maior parte dos pontos foi correlacionada em uma reta mostrando a validade das determinações, já que a linearidade demonstra que o fluido está em regime newtoniano. Esse comportamento linear pode ser comprovado pela observação das curvas plotadas nas Figuras 20 a 22. A partir dessas curvas, os valores de viscosidade intrínseca e das constantes viscosimétricas foram determinados e serão discutidos em item posterior.

Após a obtenção da viscosidade intrínseca, foi feita outra comparação de que a concentração das soluções (7% v/v) foi adequada para as medidas, indicando realmente que os fluidos testados estavam em regime newtoniano. Foram plotadas curvas de  $\log \eta_{sp}$  versus  $\log C$  [ $\eta$ ], utilizando-se a viscosidade intrínseca obtida a partir da equação de Huggins (Figura 23). A obtenção de retas contínuas indicou que as soluções testadas se apresentaram como líquidos perfeitos. Dessa forma, houve a comprovação matemática de que as medidas em concentrações na faixa de 7% foram válidas em tolueno (MELLO et al, 2006; MELLO et al, 2005; DELPECH, 1990).

Tabela 10 - Dados experimentais para as soluções PPG puro em tolueno

(0% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,06	1,365	0,365	0,060	0,051
Diluição 1	5,35	1,317	0,317	0,059	0,051
Diluição 2	4,78	1,279	0,279	0,058	0,051
Diluição 3	4,33	1,251	0,251	0,058	0,051
Diluição 4	3,95	1,227	0,227	0,057	0,051
Diluição 5	3,64	1,210	0,210	0,057	0,052

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 118,10s

Tabela 11 - Dados experimentais para as soluções do copolímero com teor de 7% de EG em tolueno

(7% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,32	1,375	0,375	0,059	0,050
Diluição 1	5,58	1,325	0,325	0,058	0,050
Diluição 2	4,99	1,287	0,287	0,057	0,050
Diluição 3	4,51	1,255	0,255	0,056	0,050
Diluição 4	4,12	1,233	0,233	0,056	0,050
Diluição 5	3,79	1,214	0,214	0,056	0,051

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 118,10s

Tabela 12 - Dados experimentais para as soluções do copolímero com teor de 20% de EG em tolueno

(20% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	5,90	1,674	0,674	0,114	0,087
Diluição 1	5,20	1,580	0,580	0,111	0,088
Diluição 2	4,66	1,513	0,513	0,110	0,089
Diluição 3	4,21	1,455	0,455	0,108	0,089
Diluição 4	3,85	1,410	0,410	0,106	0,089
Diluição 5	3,54	1,372	0,372	0,105	0,089

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 118,10s

Tabela 13 - Dados experimentais para soluções do copolímero com teor de 25% de EG em tolueno

(25% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,57	1,517	0,517	0,079	0,063
Diluição 1	5,80	1,446	0,446	0,077	0,063
Diluição 2	5,19	1,392	0,392	0,075	0,063
Diluição 3	4,69	1,347	0,347	0,074	0,063
Diluição 4	4,28	1,315	0,315	0,073	0,063
Diluição 5	3,94	1,285	0,285	0,072	0,063

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0= 118,10s$

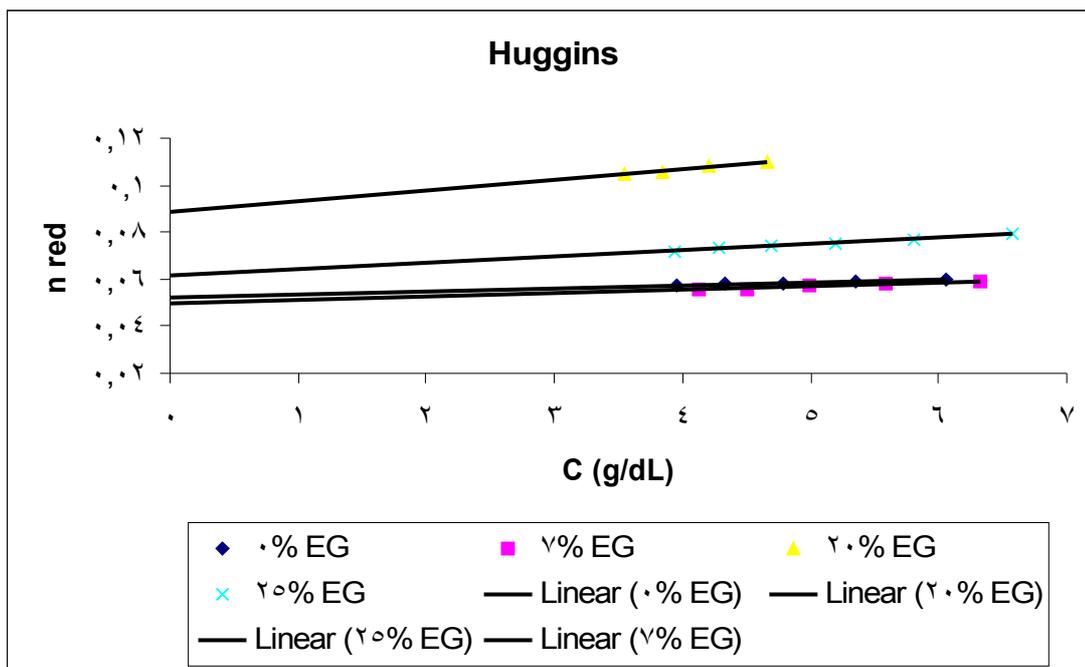


Figura 20 - Relação linear obtida pela equação de Huggins para as soluções de polióis em tolueno

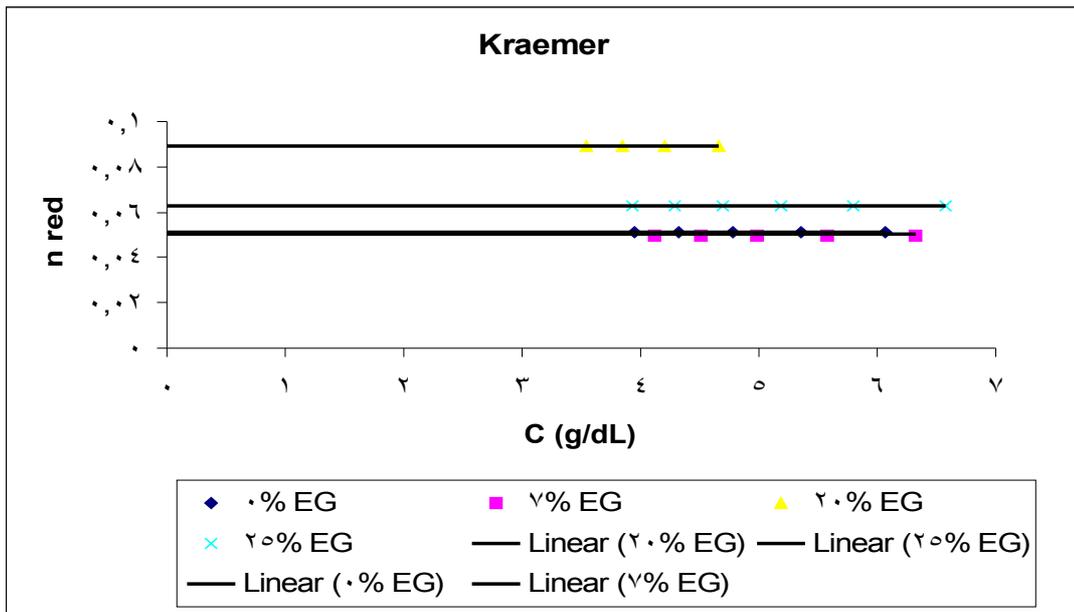


Figura 21 - Relação linear obtida pela equação de Kraemer para soluções de polióis em tolueno

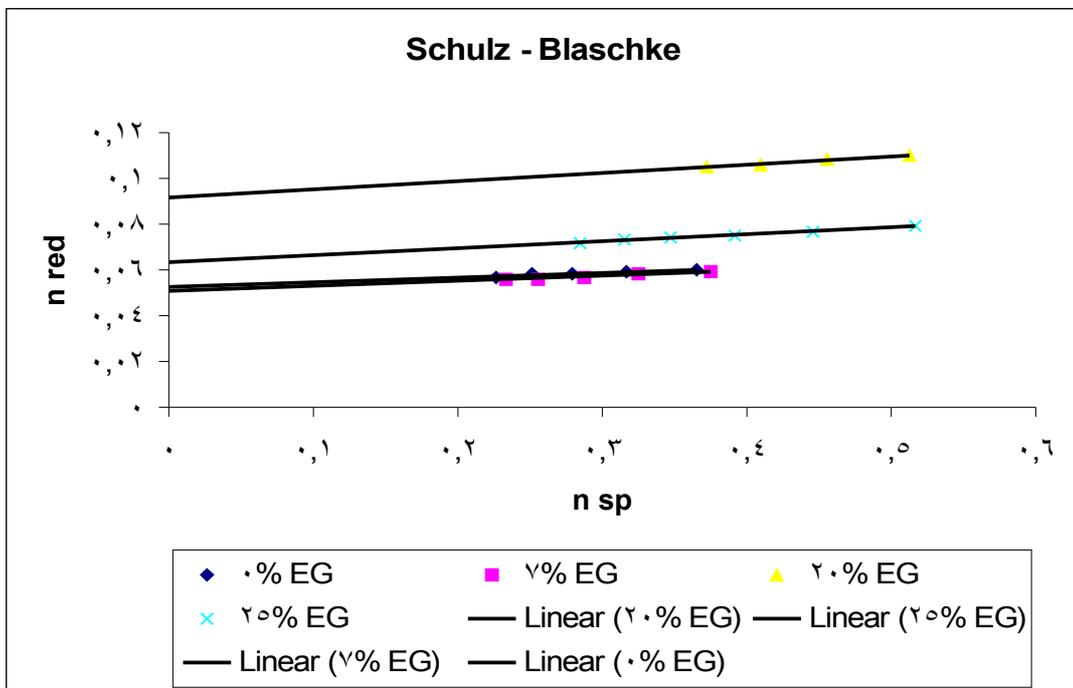


Figura 22 - Relação linear obtida pela equação de Schulz-Blaschke para soluções de polióis em tolueno

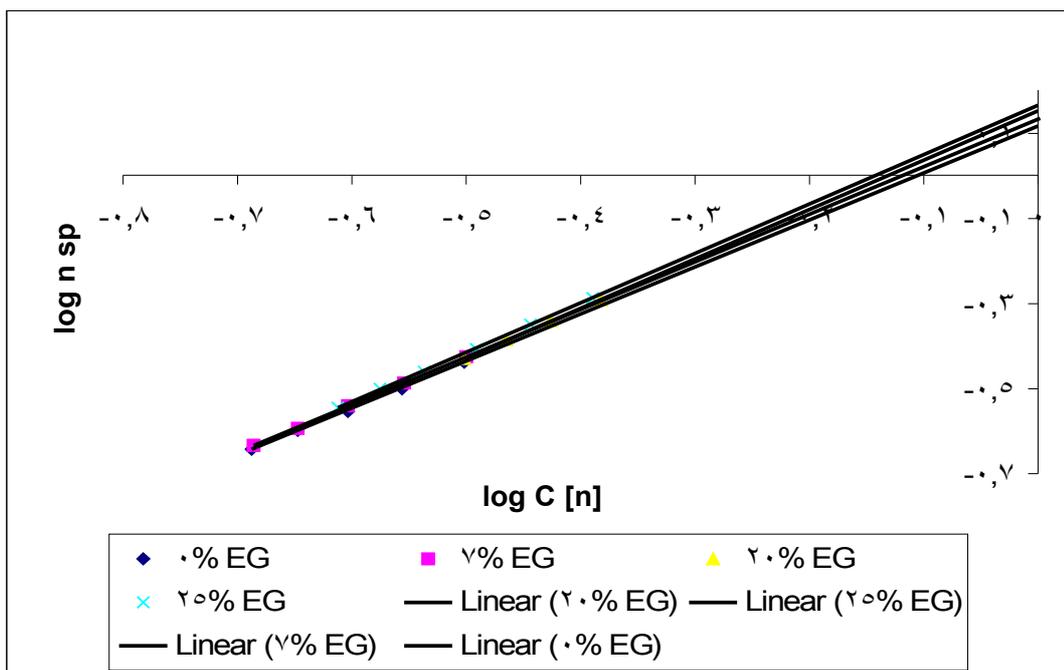


Figura 23 - Relação entre  $\log \eta_{sp}$  e  $\log C[\eta]$  obtido para as soluções de polióis em tolueno

#### 4.2.2 Determinações viscosimétricas dos polióis em misturas de solventes

Sendo o THF um solvente de polaridade intermediária, foram feitas misturas de solventes empregando o THF associado ao isopropanol e ao tolueno, com o intuito de se verificar possíveis mudanças no comportamento físico-químico dos polióis em meios com polaridades distintas aos promovidos pelos solventes puros e também para a observação de algum efeito sinérgico.

##### 4.2.2.1 Soluções em mistura THF/ isopropanol

As Tabelas 14 a 17 mostram os dados experimentais obtidos para as amostras de PPG e copolímeros (EG-b-PG) em mistura de THF/ isopropanol, 50/50 % (v/v).

As viscosidades relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{sp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e inerente ( $\eta_{inh}$ )

foram determinadas a partir dos dados de tempo de escoamento, conforme mostrado na revisão bibliográfica desta Dissertação.

Como pode ser observado nas tabelas, foram obtidos alguns pontos fora da reta, devido, provavelmente a variações experimentais. No entanto, a maior parte dos pontos foi correlacionada em uma reta mostrando a validade das determinações, já que a linearidade demonstra que o fluido está em regime newtoniano. Esse comportamento linear pode ser comprovado pela observação das curvas plotadas nas Figuras 24 a 26. A partir dessas curvas, os valores de viscosidade intrínseca e das constantes viscosimétricas foram determinados e serão discutidos em item posterior.

Após a obtenção da viscosidade intrínseca, foi feita outra comparação de que a concentração das soluções (7% v/v) foi adequada para as medidas, indicando realmente que os fluidos testados estavam em regime newtoniano. Foram plotadas curvas de  $\log \eta_{sp}$  versus  $\log C$  [ $\eta$ ], utilizando-se a viscosidade intrínseca obtida a partir da equação de Huggins (Figura 27). A obtenção de retas contínuas indicaram que as soluções testadas se apresentaram como líquidos perfeitos. Dessa forma, houve a comprovação matemática de que as medidas em concentrações na faixa de 7% foram válidas na mistura THF/ isopropanol (MELLO et al, 2006; MELLO et al, 2005; DELPECH,1990).

Tabela 14 - Dados experimentais para as soluções de PPG puro na mistura THF/ isopropanol

(0% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,51	1,490	0,490	0,075	0,061
Diluição 1	5,74	1,442	0,442	0,077	0,064
Diluição 2	5,14	1,400	0,400	0,078	0,065
Diluição 3	4,65	1,367	0,367	0,079	0,067
Diluição 4	4,24	1,339	0,339	0,080	0,069
Diluição 5	3,91	1,316	0,316	0,081	0,070

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  
 $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do  
 solvente  $t_0$ = 146,54s

Tabela 15 - Dados experimentais para soluções do copolímero com teor de 7% de EG na mistura THF/ isopropanol

(7% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,27	1,470	0,470	0,075	0,061
Diluição 1	5,54	1,409	0,409	0,074	0,062
Diluição 2	4,95	1,363	0,363	0,073	0,062
Diluição 3	4,48	1,334	0,334	0,074	0,064
Diluição 4	4,09	1,304	0,304	0,074	0,065
Diluição 5	3,76	1,281	0,281	0,074	0,066

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 146,54s

Tabela 16 - Dados experimentais para soluções do copolímero com teor de 20% de EG na mistura THF/ isopropanol

(20% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,75	1,826	0,826	0,122	0,089
Diluição 1	5,95	1,716	0,716	0,120	0,091
Diluição 2	5,33	1,634	0,634	0,119	0,092
Diluição 3	4,82	1,566	0,566	0,117	0,093
Diluição 4	4,40	1,512	0,512	0,116	0,094
Diluição 5	4,05	1,471	0,471	0,116	0,095

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 146,54s

Tabela 17 - Dados experimentais para soluções do copolímero com teor de 25% de EG na mistura THF/ isopropanol

(25% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	5,51	1,381	0,381	0,069	0,059
Diluição 1	4,86	1,331	0,331	0,068	0,059
Diluição 2	4,35	1,293	0,293	0,067	0,059
Diluição 3	3,93	1,262	0,262	0,066	0,059
Diluição 4	3,59	1,235	0,235	0,065	0,059
Diluição 5	3,31	1,223	0,223	0,067	0,060

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 146,54s

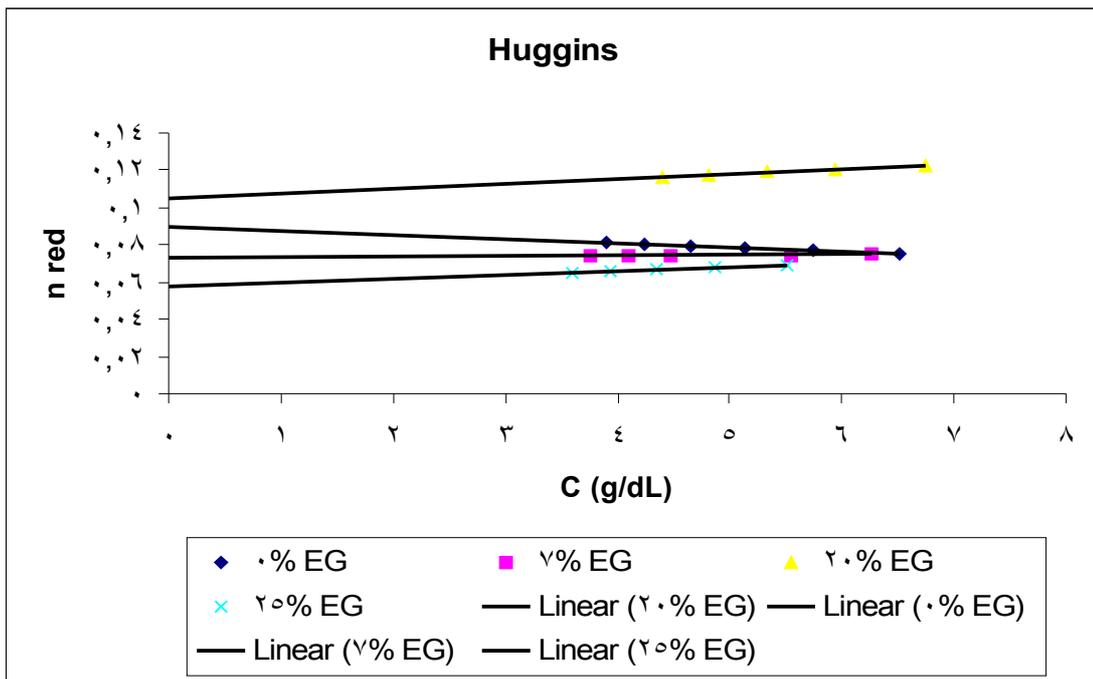


Figura 24 - Relação linear obtida pela equação de Huggins para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol

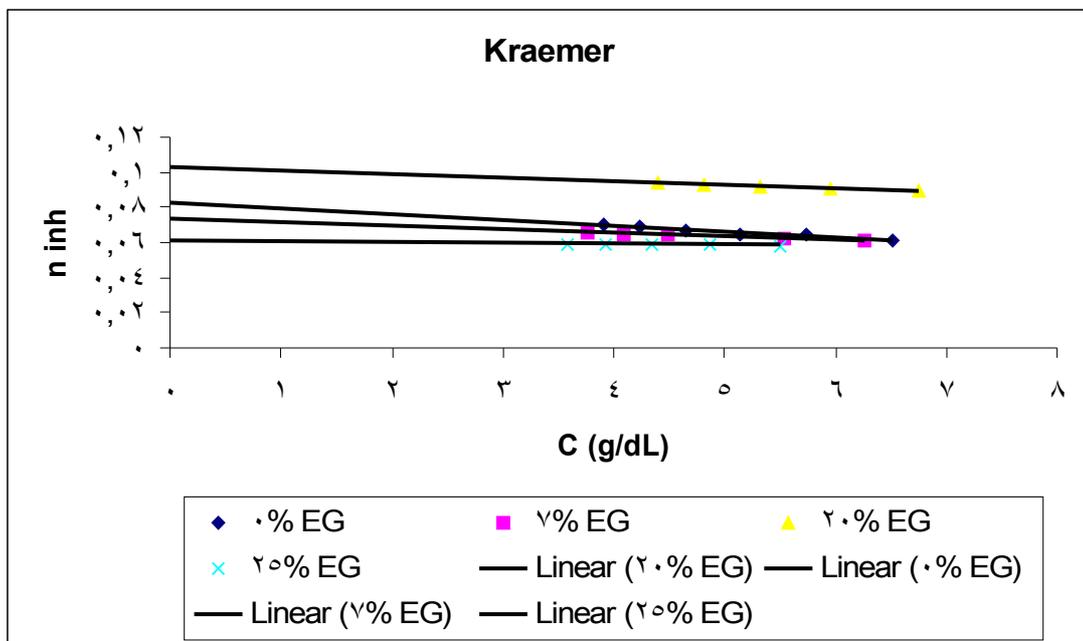


Figura 25 - Relação linear obtida pela equação de Kraemer para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol

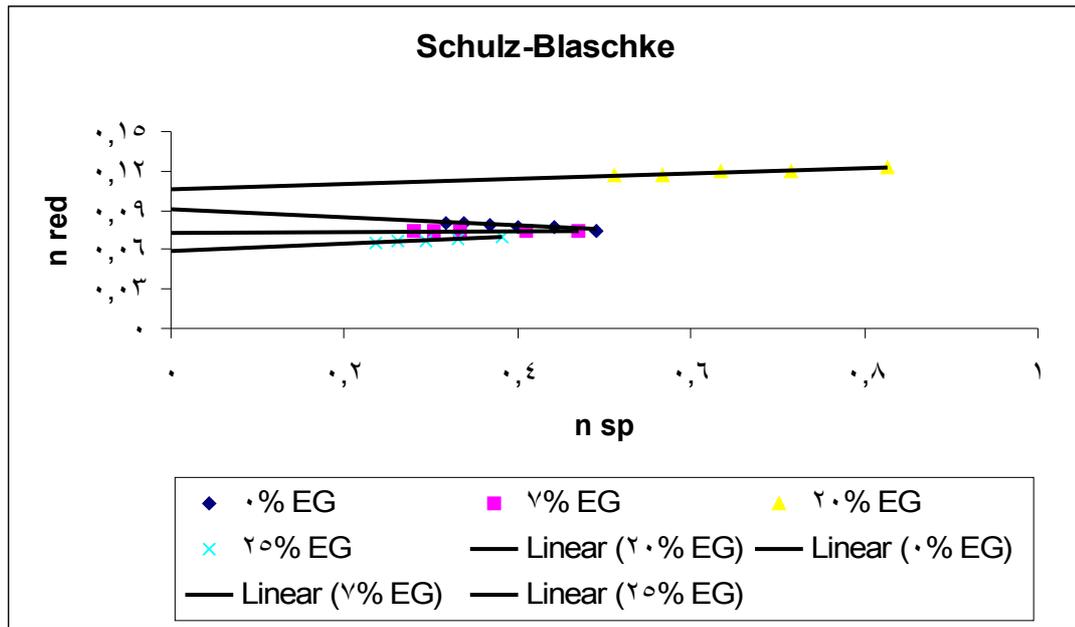


Figura 26 - Relação linear obtida pela equação de Schulz-Blaschke para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol

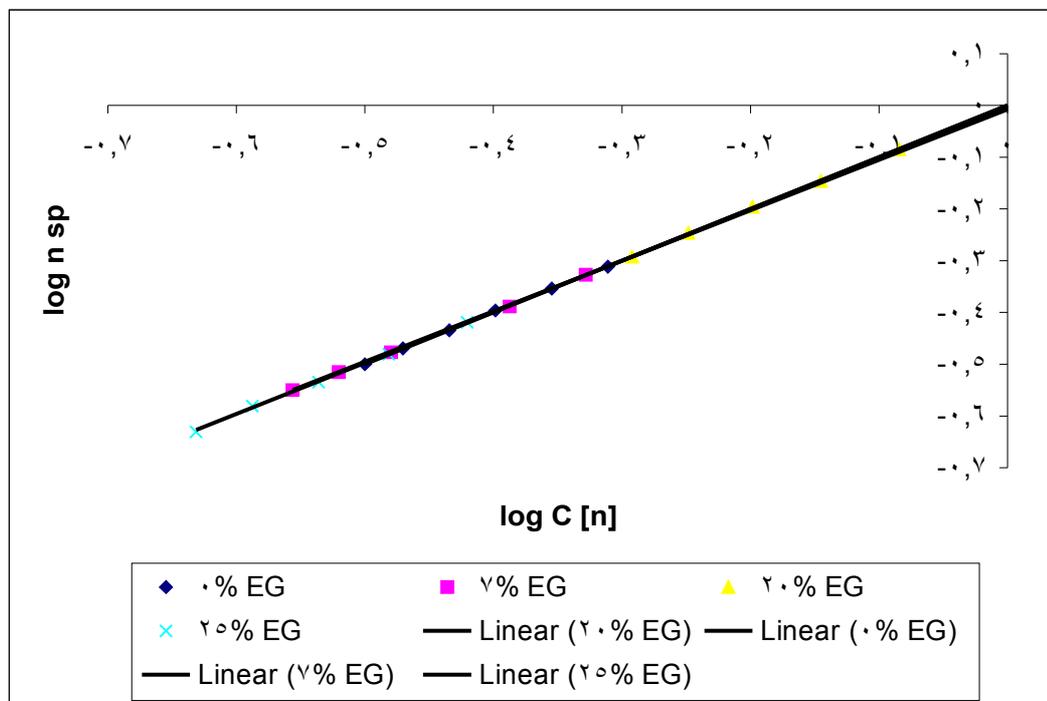


Figura 27 - Relação entre  $\log \eta_{sp}$  e  $\log C[\eta]$  obtido para as soluções de polióis na mistura THF/ isopropanol

#### 4.2.2.2 Soluções em mistura THF/ tolueno

As Tabelas 18 a 21 mostram os dados experimentais obtidos para as amostras de PPG e copolímeros (EG-b-PG) em mistura de THF/ tolueno, 50/50 % (v/v).

As viscosidades relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{sp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e inerente ( $\eta_{inh}$ ) foram determinadas a partir dos dados de tempo de escoamento, conforme mostrado na revisão bibliográfica desta Dissertação.

Como pode ser observado nas tabelas, foram obtidos alguns pontos fora da reta, devido, provavelmente a variações experimentais. No entanto, a maior parte dos pontos foi correlacionada em uma reta mostrando a validade das determinações, já que a linearidade demonstra que o fluido está em regime newtoniano. Esse comportamento linear pode ser comprovado pela observação das curvas plotadas nas Figuras 28 a 30. A partir dessas curvas, os valores de viscosidade intrínseca e das constantes viscosimétricas foram determinados e serão discutidos em item posterior.

Após a obtenção da viscosidade intrínseca, foi feita outra comparação de que a concentração das soluções (7% v/v) foi adequada para as medidas, indicando realmente que os fluidos testados estavam em regime newtoniano. Foram plotadas curvas de  $\log \eta_{sp}$  versus  $\log C$  [ $\eta$ ], utilizando-se a viscosidade intrínseca obtida a partir da equação de Huggins (Figura 31). A obtenção de retas contínuas indicaram que as soluções testadas se apresentaram como líquidos perfeitos. Dessa forma, houve a comprovação matemática de que as medidas em concentrações na faixa de 7% foram válidas na mistura THF/tolueno (MELLO et al, 2006; MELLO et al, 2005; DELPECH,1990).

Tabela 18 - Dados experimentais para soluções de PPG puro na mistura THF/ tolueno

(0% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,50	1,401	0,401	0,062	0,052
Diluição 1	5,73	1,349	0,349	0,061	0,052
Diluição 2	5,13	1,310	0,310	0,060	0,053
Diluição 3	4,64	1,277	0,277	0,060	0,053
Diluição 4	4,24	1,252	0,252	0,059	0,053
Diluição 5	3,90	1,231	0,231	0,059	0,053

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 109,62s

Tabela 19 - Dados experimentais para soluções do copolímero com teor de 7% de EG na mistura THF/ tolueno

(7% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,41	1,411	0,411	0,064	0,054
Diluição 1	5,66	1,355	0,355	0,063	0,054
Diluição 2	5,06	1,314	0,314	0,062	0,054
Diluição 3	4,58	1,281	0,281	0,061	0,054
Diluição 4	4,18	1,255	0,255	0,061	0,054
Diluição 5	3,85	1,232	0,232	0,060	0,054

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 109,62s

Tabela 20 - Dados experimentais para soluções do copolímero com teor de 20% de EG na mistura THF/ tolueno

(20% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,71	1,801	0,801	0,119	0,088
Diluição 1	5,92	1,690	0,690	0,116	0,089
Diluição 2	5,30	1,603	0,603	0,114	0,089
Diluição 3	4,80	1,535	0,535	0,111	0,089
Diluição 4	4,38	1,483	0,483	0,110	0,090
Diluição 5	4,03	1,441	0,441	0,109	0,091

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0$ = 109,62s

Tabela 21 - Dados experimentais para soluções do copolímero com teor de 25% de EG na mistura THF/ tolueno

(25% EG)	C (g/dL)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$	$\eta_{inh}$
Solução mãe	6,84	1,555	0,555	0,081	0,064
Diluição 1	6,04	1,481	0,481	0,080	0,065
Diluição 2	5,40	1,426	0,426	0,079	0,066
Diluição 3	4,89	1,384	0,384	0,078	0,066
Diluição 4	4,46	1,346	0,346	0,077	0,066
Diluição 5	4,11	1,315	0,315	0,076	0,066

C= concentração;  $\eta_r$ = viscosidade relativa;  $\eta_{sp}$ = viscosidade específica;  $\eta_{red}$ = viscosidade reduzida;  $\eta_{inh}$ = viscosidade inerente; tempo de eluição do solvente  $t_0= 109,62s$

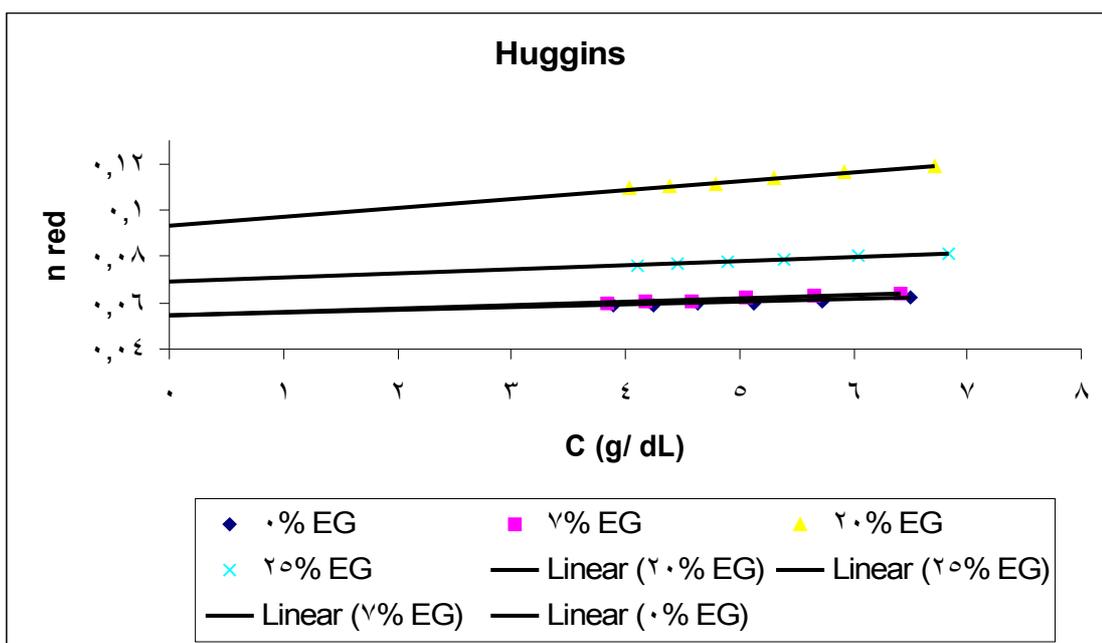


Figura 28 - Relação linear obtida pela equação de Huggins para soluções de polióis na mistura THF/ tolueno

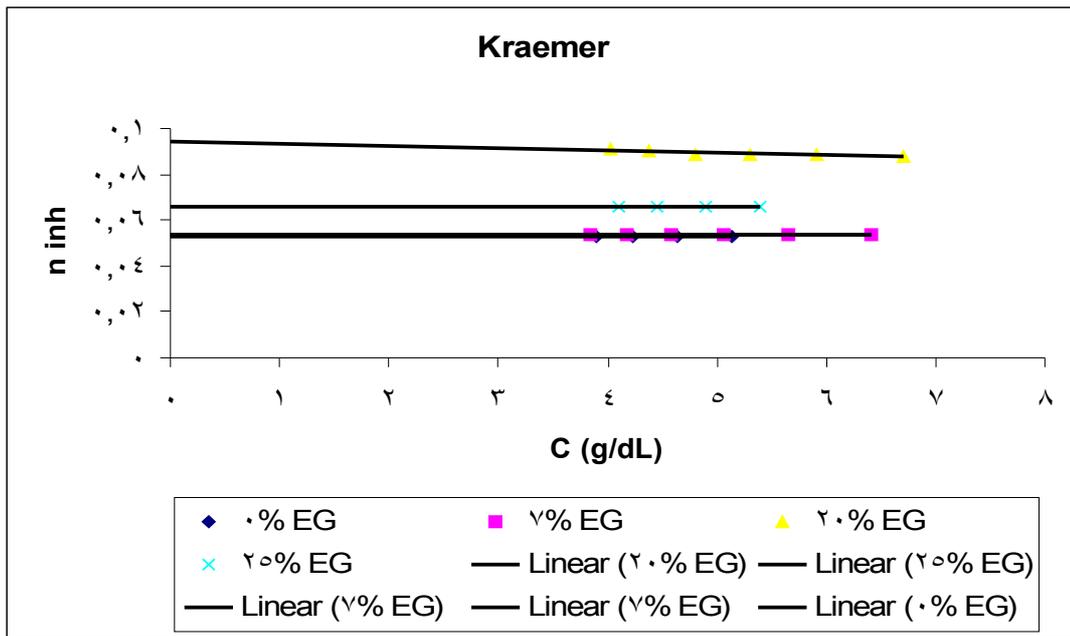


Figura 29 - Relação linear obtida pela equação de Kraemer para soluções de polióis na mistura THF/ tolueno

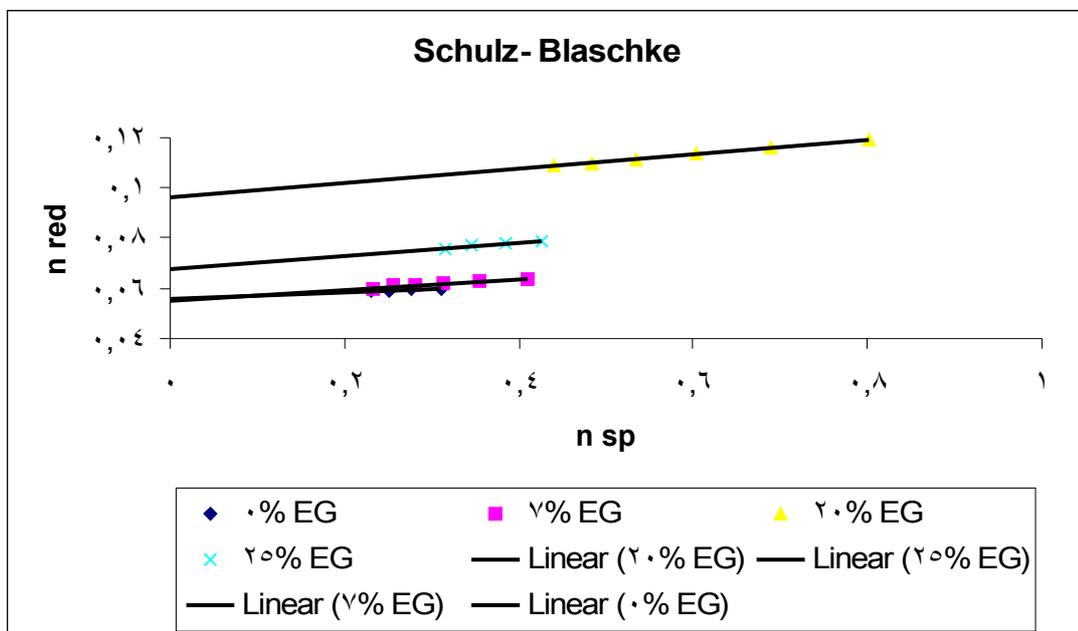


Figura 30 - Relação linear obtida pela equação de Schulz-Blaschke para as soluções de polióis na mistura THF/ tolueno

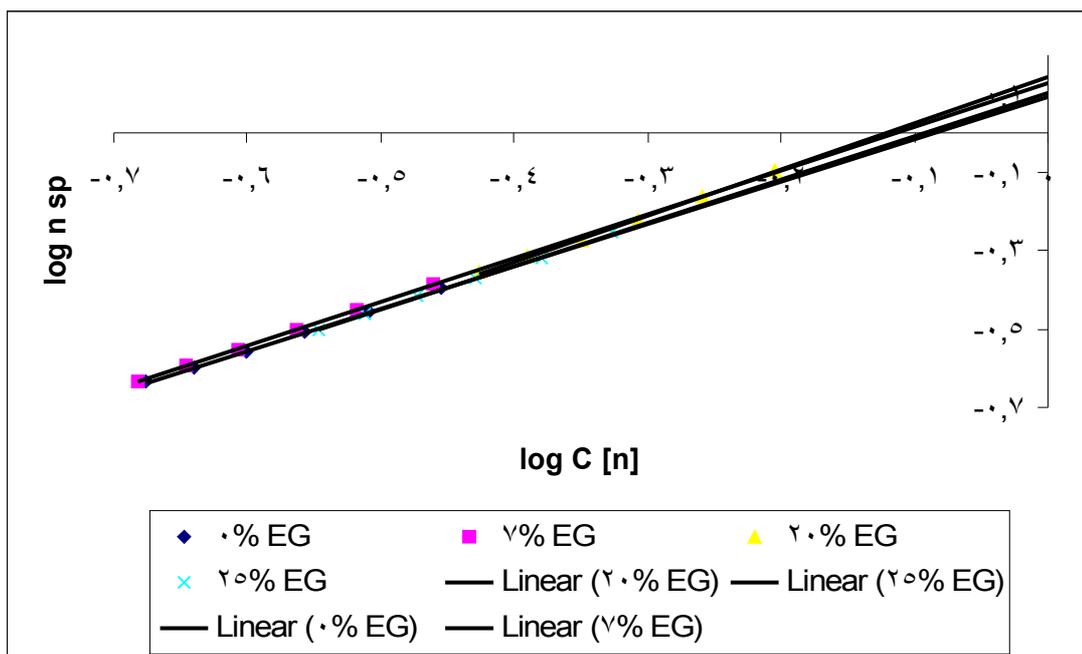


Figura 31 - Relação entre  $\log \eta_{sp}$  e  $\log C[\eta]$  obtido para as soluções de polióis na mistura THF/tolueno

### 4.3 Tratamento matemático dos dados

#### 4.3.1 Viscosidades intrínsecas

As viscosidades intrínsecas foram calculadas por extrapolação gráfica, empregando-se as equações de Huggins, Kraemer e Schulz-Blaschke (Equações 16, 19 e 18, respectivamente).

A determinação por um único ponto foi feita escolhendo-se o ponto relativo à menor concentração. Isso foi feito em função de o erro ser menor e a concentração estar mais próxima da diluição infinita (DELPECH & OLIVEIRA, 2005; DELPECH et al, 2002; DELPECH,1990). As equações de Schulz-Blaschke, Solomon-Ciuta e Deb-Chanterjee (Equações 18, 28 e 29, respectivamente) foram utilizadas no cálculo. Convém destacar que as Equações de Solomon-Ciuta e Deb-Chanterjee independem de constantes. No entanto isso não acontece com a equação de Schulz-Blaschke. Nesse último caso, o valor de constante ( $K_{SB}$ ) empregado para os

cálculos foi 0,28, que é citado na literatura como sendo adequado para muitos sistemas polímero-solvente, a uma dada temperatura. (DELPECH & OLIVEIRA, 2005; DELPECH et al, 2002; DELPECH,1990).

As Tabelas 22 a 26 apresentam os valores de viscosidade intrínseca obtidos para as soluções de polióis calculados pelas equações de Huggins, Kraemer, Schulz-Blaschke, Solomon-Ciuta e Deb-Chanterjee, para isopropanol, THF e tolueno, respectivamente. As Tabelas 25 e 26, apresentam os dados para as misturas de solventes: THF/ isopropanol e THF/ tolueno.

Tabela 22 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções em isopropanol

Amostra	$[\eta]_H^a$	$[\eta]_K^a$	$[\eta]_{SB}^a$	$[\eta]_{SB}^{b,c}$	$[\eta]_{SC}^b$	$[\eta]_{DC}^b$
(0% EG)	0,052	0,051	0,052	0,053	0,054	0,050
(7% EG)	0,040	0,042	0,041	0,042	0,042	0,044
(20% EG)	0,067	0,067	0,069	0,069	0,069	0,071
(25% EG)	0,049	0,049	0,049	0,049	0,049	0,047

a-Valores obtidos por extrapolação gráfica.

b-Valores obtidos por um único ponto.

c- $K_{SB} = 0,28$

Tabela 23 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções em THF

Amostra	$[\eta]_H^a$	$[\eta]_K^a$	$[\eta]_{SB}^a$	$[\eta]_{SB}^{b,c}$	$[\eta]_{SC}^b$	$[\eta]_{DC}^b$
(0% EG)	0,052	0,052	0,053	0,052	0,054	0,049
(7% EG)	0,060	0,059	0,061	0,061	0,061	0,061
(20% EG)	0,087	0,090	0,091	0,093	0,093	0,094

a-Valores obtidos por extrapolação gráfica.

b-Valores obtidos por um único ponto.

c- $K_{SB} = 0,28$

Tabela 24 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções em tolueno

Amostra	$[\eta]_H^a$	$[\eta]_K^a$	$[\eta]_{SB}^a$	$[\eta]_{SB}^{b,c}$	$[\eta]_{SC}^b$	$[\eta]_{DC}^b$
(0% EG)	0,052	0,051	0,052	0,054	0,054	0,054
(7% EG)	0,050	0,050	0,050	0,052	0,053	0,052
(20% EG)	0,089	0,089	0,091	0,095	0,094	0,097
(25% EG)	0,062	0,063	0,063	0,067	0,066	0,068

a-Valores obtidos por extrapolação gráfica.

b-Valores obtidos por um único ponto.

c- $K_{SB} = 0,28$

Tabela 25 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções na mistura THF/ isopropanol

Amostra	$[\eta]_H^a$	$[\eta]_K^a$	$[\eta]_{SB}^a$	$[\eta]_{SB}^{b,c}$	$[\eta]_{SC}^b$	$[\eta]_{DC}^b$
(0% EG)	0,089	0,083	0,091	0,074	0,074	0,076
(7% EG)	0,073	0,073	0,073	0,068	0,068	0,070
(20% EG)	0,105	0,106	0,103	0,102	0,102	0,105
(25% EG)	0,058	0,059	0,059	0,061	0,061	0,062

a-Valores obtidos por extrapolação gráfica.

b-Valores obtidos por um único ponto.

c- $K_{SB} = 0,28$

Tabela 26 - Valores de viscosidade intrínseca calculada para todas as equações referentes às soluções na mistura THF/ tolueno

Amostra	$[\eta]_H^a$	$[\eta]_K^a$	$[\eta]_{SB}^a$	$[\eta]_{SB}^{b,c}$	$[\eta]_{SC}^b$	$[\eta]_{DC}^b$
(0% EG)	0,054	0,053	0,055	0,055	0,054	0,055
(7% EG)	0,054	0,054	0,055	0,056	0,056	0,058
(20% EG)	0,093	0,094	0,096	0,097	0,097	0,099
(25% EG)	0,069	0,066	0,070	0,070	0,070	0,071

a-Valores obtidos por extrapolação gráfica.

b-Valores obtidos por um único ponto.

c- $K_{SB} = 0,28$

Pode-se observar, de forma marcante, o valor mais alto de viscosidade intrínseca da amostra de copolímero (EG-b-PG), com 20% de teor de EG, em todos os solventes utilizados. Isso se deve ao maior valor de massa molar média da amostra, ou seja, 4000 g/mol, em relação às outras, que variaram na faixa de 1850 a 2350 g/mol. Portanto, os valores de viscosidade intrínseca foram compatíveis com a massa molar, independente da qualidade do solvente.

Tomando como base de discussão a equação de Huggins, mais citada na literatura (DELPECH & OLIVEIRA, 2005; DELPECH et al, 2002; DELPECH,1990) verificou-se que as soluções de poli(glicol propilênico) (PPG) sem a presença do segmento EG, apresentaram valores similares de viscosidade intrínseca, indicando que a polaridade do solvente não alterou de forma significativa a conformação da cadeia polimérica em solução, exceto para a mistura THF/ isopropanol, na qual a viscosidade foi significativamente maior sugerindo um maior volume hidrodinâmico ocupado pela cadeia. Dessa forma a mistura THF/ isopropanol apresentou um efeito sinérgico de maior compatibilidade com a estrutura química do PPG, não observado nos solventes puros nem na mistura THF/ tolueno. Esse dado é interessante já que a mistura THF/ isopropanol é mais polar do que a mistura THF/ tolueno e seria esperado que essa última apresentasse maior afinidade pelo polímero.

Observou-se que os valores de viscosidade intrínseca apresentaram uma tendência à redução na solução de isopropanol, à medida que o teor EG aumentou, indicando conformações mais encolhidas, em comparação ao PPG puro. Isso não seria esperado justamente pelo fato de o isopropanol ser o solvente mais polar e

supostamente apresentar mais afinidade pelo segmento EG. Esse efeito de redução foi observado também na mistura THF/ isopropanol.

A tendência a um efeito oposto foi mostrada pelas soluções em THF, tolueno e na mistura de ambos, com um aumento na viscosidade à medida que os segmentos mais polares se apresentaram em maior quantidade.

Esses resultados podem ser uma indicação de que a polaridade dos segmentos EG, no teor apresentado, não influenciaram significativamente a polaridade global da cadeia, mantendo o copolímero com características mais apolares. Nesse caso, a redução na viscosidade em isopropanol e na mistura dele com THF é explicada.

Outro fator de influência para o aumento da viscosidade da amostra com teor de 25% de EG em relação à amostra com 7%, desconsiderando agora o fator polaridade, reside no fato de a massa molar da amostra 25% ser maior (2350 e 1850 g/mol, respectivamente para 25 e 7 % de EG.)

#### 4.3.1.1 Resumo da influência das características estruturais dos polióis nos valores de viscosidades

As Figuras 32 a 36 apresentam a relação entre os valores da viscosidade intrínseca de Huggins versus o percentual de EG nas amostras, para as soluções de isopropanol, THF, tolueno, THF/ isopropanol e THF/ tolueno, respectivamente.

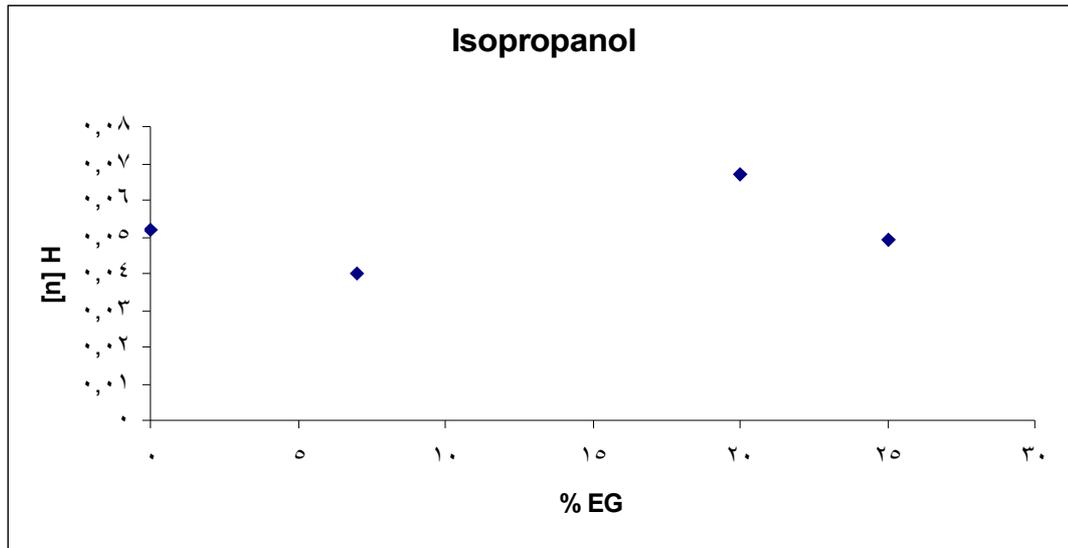


Figura 32 - Tendência de comportamento para soluções em isopropanol

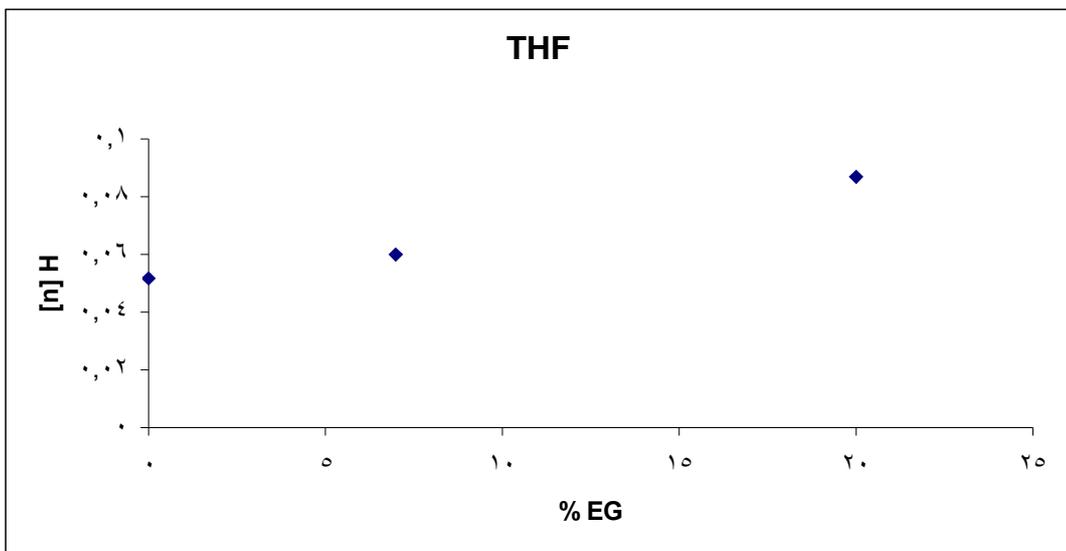


Figura 33 - Tendência de comportamento para soluções em THF

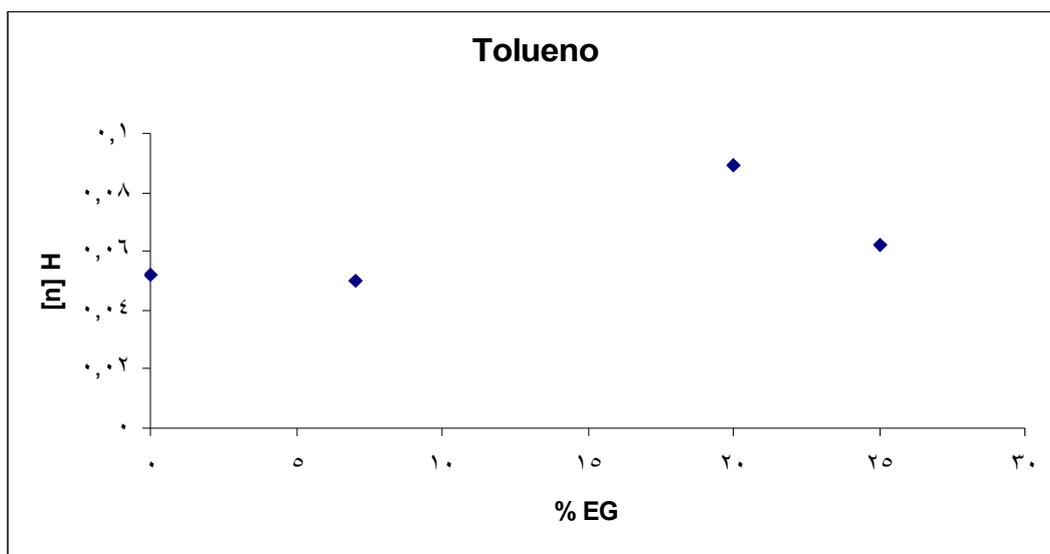
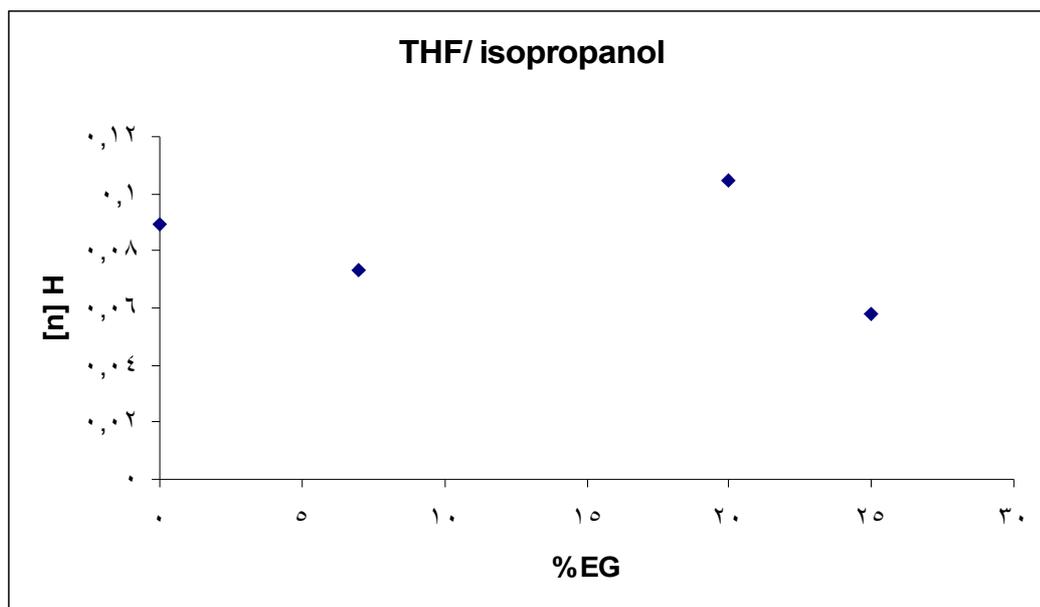


Figura 34 - Tendência de comportamento para soluções em tolueno

Figura 35 - Tendência de comportamento para soluções na mistura THF/  
isopropanol

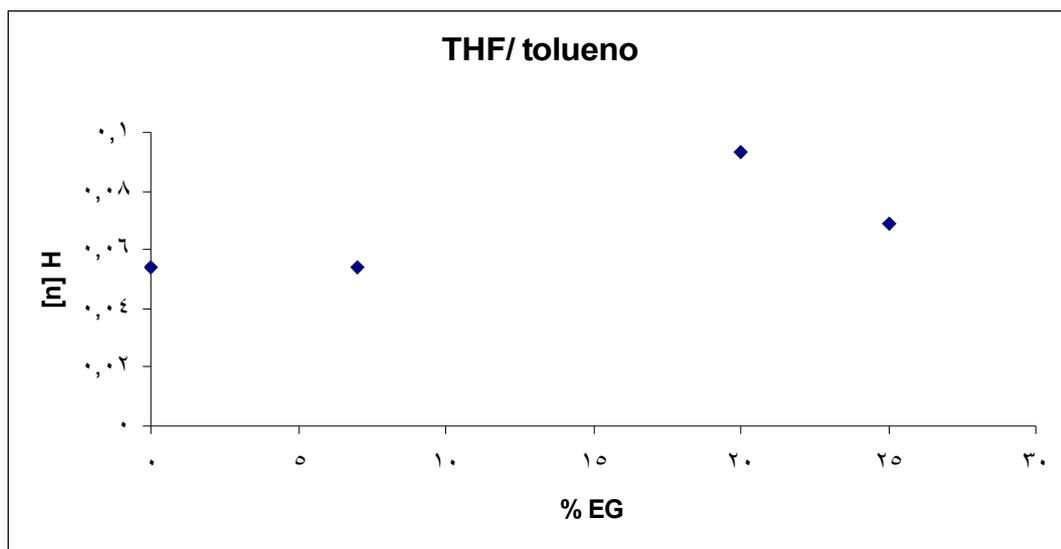


Figura 36 - Tendência de comportamento para soluções na mistura THF/ tolueno

Pode-se observar nitidamente, pelos gráficos, que, em todos os sistemas poliól-solvente estudados, a amostra de maior massa molar apresentou os maiores valores de viscosidade intrínseca, independente da qualidade do solvente.

#### 4.3.2 Constantes viscosimétricas

As Tabelas 27 a 29 mostram as constantes viscosimétricas obtidas a partir das equações de Huggins ( $K_H$ ), Kraemer ( $K_K$ ) e Schulz-Blaschke ( $K_{SB}$ ) obtidas para as soluções dos polióis em isopropanol, THF e tolueno, respectivamente. As Tabelas 30 e 31 apresentam os dados obtidos nas misturas THF/ isopropanol e THF/ tolueno, respectivamente.

Tabela 27 - Constantes viscosimétricas para as soluções de polióis em isopropanol

Amostra	$K_H$	$K_K$	$K_{SB}$	$K_H + K_K$
(0% EG)	0,440	0	0,380	0,440
(7% EG)	0,750	0	0,593	0,750
(20% EG)	0,533	0	0,346	0,533
(25% EG)	0,499	0	0,413	0,499

Tabela 28 - Constantes viscosimétricas para as soluções de polióis em THF

Amostra	$K_H$	$K_K$	$K_{SB}$	$K_H + K_K$
(0% EG)	0,590	0	0,440	0,590
(7% EG)	0,500	0	0,380	0,500
(20% EG)	0,630	0	0,400	0,630

Tabela 29 - Constantes viscosimétricas para as soluções de polióis em tolueno

Amostra	$K_H$	$K_K$	$K_{SB}$	$K_H + K_K$
(0% EG)	0,481	0	0,390	0,481
(7% EG)	0,600	0	0,451	0,600
(20% EG)	0,582	0	0,399	0,582
(25% EG)	0,684	0	0,474	0,684

Tabela 30 - Constantes viscosimétricas para as amostras diluídas na mistura THF/ isopropanol

Amostra	$K_H$	$K_K$	$K_{SB}$	$K_H + K_K$
(0% EG)	-0,275	0,491	-0,361	0,216
(7% EG)	0,056	0,374	0,062	0,430
(20% EG)	0,236	0,198	0,179	0,434
(25% EG)	0,628	0	0,474	0,464

Tabela 31 - Constantes viscosimétricas para as amostras diluídas na mistura THF/ tolueno

Amostra	$K_H$	$K_K$	$K_{SB}$	$K_H + K_K$
(0% EG)	0,408	0	0,329	0,408
(7% EG)	0,509	0	0,397	0,509
(20% EG)	0,437	0,101	0,296	0,538
(25% EG)	0,379	0	0,296	0,379

Conforme mencionado na Revisão Bibliográfica desta Dissertação, valores de constante de Huggins menores do que 0,5 e negativos para a constante de Kraemer indicam bons solventes (DELPECH & OLIVEIRA, 2005; DELPECH et al, 2002; DELPECH,1990). Os resultados indicam, de uma forma geral, que os solventes puros e misturas se apresentaram no limite entre o bom e o mau solvente.

Pode-se também observar que a soma  $K_H + K_K$  apresentou, como uma tendência, resultados na faixa de 0,5. Isso é uma forma de validar o emprego das equações de Solomon-Ciuta e Deb-Chanterjee, que foram deduzidas a partir dessa premissa (DELPECH & OLIVEIRA, 2005; DELPECH et al, 2002; DELPECH,1990).

#### 4.3.3 Escolha da melhor equação para a determinação por um único ponto

Tomando como base a equação de Huggins, mais empregada nos cálculos viscosimétricos (DELPECH,1990), foi feita uma análise do desvio dos valores das outras equações empregadas em relação a essa equação. Esse procedimento é uma forma de indicar a equação mais adequada para o cálculo por um único ponto, ou seja, aquela que apresentar a menor diferença nos valores de viscosidade intrínseca em relação à equação de Huggins. (DELPECH & OLIVEIRA, 2005; DELPECH et al, 2002; DELPECH,1990)

As Tabelas 32 a 36 mostram os valores dos desvios encontrados para as viscosidades intrínsecas calculadas por extrapolação para as equações de Kraemer e Schulz-Blaschke, e por um único ponto, para as equações de Schulz-Blaschke, Solomon-Ciuta e Deb-Chanterjee, em relação à equação de Huggins.

Tabela 32 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em isopropanol

Amostra	K	SB	SB <sup>a</sup>	SC <sup>a</sup>	DC <sup>a</sup>
(0% EG)	-1,92	0	3,85	3,85	3,85
(7% EG)	0	0	4,00	6,00	4,00
(20% EG)	0	2,25	6,74	5,62	8,99
(25% EG)	1,61	1,61	8,06	6,45	9,68

a-Valores obtidos por um único ponto

$$\Delta \% = [100 ([\eta]/ [\eta]_{H})] - 100$$

Tabela 33 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em THF

Amostra	K	SB	SB <sup>a</sup>	SC <sup>a</sup>	DC <sup>a</sup>
(0% EG)	0	1,92	0	3,84	-5,76
(7% EG)	-1,67	1,67	1,67	1,67	1,67
(20% EG)	3,44	4,59	6,89	6,89	8,04

a-Valores obtidos por um único ponto

$$\Delta \% = [100 ([\eta] / [\eta]_{H})] - 100$$

Tabela 34 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em tolueno

Amostra	K	SB	SB <sup>a</sup>	SC <sup>a</sup>	DC <sup>a</sup>
(0% EG)	-1,92	0	1,92	3,85	-3,85
(7% EG)	5,00	2,50	5,00	5,00	10,00
(20% EG)	0	2,99	2,99	2,99	5,97
(25% EG)	0	0	0	0	-4,08

a-Valores obtidos por um único ponto

$$\Delta \% = [100 ([\eta] / [\eta]_{H})] - 100$$

Tabela 35 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em THF/ isopropanol

Amostra	K	SB	SB <sup>a</sup>	SC <sup>a</sup>	DC <sup>a</sup>
(0% EG)	-6,74	2,25	-16,85	-16,85	-14,60
(7% EG)	0	0	-6,85	-6,85	-4,11
(20% EG)	0,95	2,25	-1,90	-1,90	0
(25% EG)	1,72	1,72	5,17	5,17	6,90

a-Valores obtidos por um único ponto

$$\Delta \% = [100 ([\eta] / [\eta]_H) - 100]$$

Tabela 36 - Diferenças percentuais ( $\Delta\%$ ) obtidas para os valores de viscosidade intrínseca calculado por extrapolação gráfica, nas diluições em THF/ tolueno

Amostra	K	SB	SB <sup>a</sup>	SC <sup>a</sup>	DC <sup>a</sup>
(0% EG)	-1,85	1,85	1,85	0	1,85
(7% EG)	0	1,85	3,70	3,70	7,40
(20% EG)	1,07	3,22	4,30	4,30	6,45
(25% EG)	-4,35	1,45	1,45	1,45	2,90

a-Valores obtidos por um único ponto

$$\Delta \% = [100 ([\eta] / [\eta]_H) - 100]$$

De uma forma geral, os valores obtidos por meio da Equação de Debye-Hückel foram os que apresentaram maior erro percentual em praticamente todas as amostras, indicando ser a equação menos adequada.

A Equação de Schulz-Blaschke foi a que apresentou, para o cálculo por um único ponto, menor desvio percentual dos valores de viscosidade intrínseca em relação à equação de Huggins, empregando o valor de  $K_{SB} = 0,28$ . Esse valor não foi observado nas medidas por extrapolação gráfica, que variaram de 0,3 a 0,6. No

entanto se mostrou adequado no cálculo por um único ponto, validando sua aplicação também para esses sistemas.

## 5 CONCLUSÕES

1. Foi verificado, por termogravimetria, que a estabilidade, frente à degradação térmica, dos polióis aumentou com o aumento da proporção de segmentos de poli(glicol etilênico) (EG), independentemente da massa molar do polímero.
2. A concentração de 7% (v/v), empregada nas soluções das amostras de poli(glicol propilênico) (PPG) e dos copolímeros à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico) (EG-b-PG), se mostrou adequada e dentro do regime newtoniano, nos solventes estudados, ou seja, isopropanol, tetra-hidrofurano (THF) e tolueno, e nas misturas THF/ isopropanol e THF/ tolueno.
3. Os valores de viscosidade intrínseca sugeriram que a presença do segmento com características mais polares, à base de poli(glicol etilênico) (EG), não influenciou, de forma significativa, os valores de viscosidade intrínseca em meios mais polares, como no isopropanol. O caráter que os copolímeros apresentaram tendeu ao apolar, mesmo aquele que apresentou maior teor de segmentos polares (EG).
4. Os valores das constantes de Huggins ( $K_H$ ) e Kraemer ( $K_K$ ) indicaram que, tanto os solventes puros, com as misturas se apresentaram no limite entre o bom e o mau solvente.
5. A soma  $K_H + K_K$  apresentou, como uma tendência, resultados na faixa de 0,5, o que validou o emprego das equações de Solomon-Ciuta e Deb-Chanterjee para o cálculo por um único ponto.
6. A equação de Schulz-Blaschke se mostrou a mais adequada para a determinação da viscosidade intrínseca por um único ponto, promovendo o menor desvio percentual dos valores de viscosidade intrínseca em relação à equação de Huggins.
7. O valor da constante de Schulz-Blaschke igual a 0,28, citado na literatura como adequado para muitos sistemas polímero-solvente, em uma dada temperatura, se mostrou também adequado para os polióis nos solventes puros e misturas de solventes estudados nesta Dissertação.

## SUGESTÕES

1. Fazer um estudo viscosimétrico com copolímeros graftizados à base de poli(glicol etilênico) e poli(glicol propilênico), com variação no teor de segmentos, nos mesmos solventes e misturas empregados nesta Dissertação.
2. Estudar o comportamento físico-químico, por viscosimetria, de estruturas como a do copolímero em bloco à base de PEG-b-PPG-b-PEG, citado na literatura.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABDEL-AZIM, A. A. A.; ATTA, A. M.; FARAHAT, M. S.; BOUTROS, W. Y. Determination of intrinsic viscosity of polymeric compounds through a single specific viscosity determination. **Polymer**, n. 39, p. 26, 1998.

ABUIN, E.; LISSI, E.; GARGALLO, L.; RADIC, D. Macromoléculas en solución. **Unesco**, Santiago, 1987

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS MECÂNICAS. (ABECM). Apresenta informações sobre reologia. Disponível em: [www.reologiabrazil.Incc.br/reologia.htm](http://www.reologiabrazil.Incc.br/reologia.htm) Acesso em: 15 nov. 2006.

BARANOV, V. G.; FRENKEL, S. YA.; AGRANOVA, S. A. **Vysokomol. Soedin**, v. 29B, n.10, p. 745-750, 1987.

BILLMEYER, F. **Textbook of polymer science**. 3<sup>rd</sup> ed. Singapore: John Wiley and Sons, Inc., 1984.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. Concentration dependence of the viscosity of dilute polymer solutions: Huggins and Schulz-Blaschke coefficients. **Polymer Handbook**. 3<sup>rd</sup> ed. New York: John Wiley and Sons, 1989.

BRINKMAN, H. The viscosity of concentrated suspensions and solutions. **J. Chem. Phys.**, n. 20, p. 571, 1952.

CALLET, F. **Influence de la structure, de la conformation e des traitemants post fermentation sur lês propriétés du xanthane en solution**. 1987. Tese (Doutorado) - Université Scientifique Technologique et Médicale de Genoble.

CHEE, K. A novel approach to viscosimetric parameters of polymers solutions. **J. Appl. Polym. Sci.**, n. 23, p. 1639, 1979.

CHEE, K. Estimation of molecular weight averages from intrinsic viscosity. **J. Appl. Polym. Sci.**, n. 30, p.1359, 1985.

CORRADINI, E.; RUBIRA, A. F.; MUNIZ, E. C. Miscibility of PVC/ EVA hydrolysed blends by viscosimetric microscopic and thermal analysis. **Eur Polym J**, n. 33, p. 1651, 1997.

CRAGG, L.; BIGELOW, C. The viscosity slope constant  $k'$  – ternary systems: polymer-polymer-solvent. **J. Polym. Sci.**, n. 16, p. 177, 1955.

CRAGG, L.; SONES. R. Viscosity slope constant  $k'$  and its variation with molecular weight and temperature. **J. Polym. Sci.**, n. 9, p. 585, 1952.

DELPECH, M. C.; OLIVEIRA, C. M. F. Viscosimetric study of poly(methyl methacrylate-g-propylene oxide) and respective homopolymers. **Polymer Testing**, n. 24, p. 381, 2005.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; HABIBE, M. E. S. Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of commercial samples, **Polymer Testing**, n. 21, p. 155, 2002.

DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; HABIBE, M. E. S. Viscometry study of ethylene–cyclic olefin copolymers, **Polymer Testing**, n. 21, p. 411. 2002.

DELPECH, M. C. **Propriedades de poli(metacrilato de metila-g-óxido de propileno) em solução**. 1990. 240f. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Heloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

EIRICH, F.; RISEMAN, J. Some remarks on the first interaction coefficient of the viscosity-concentration equation. **J. Polym. Sci.**, n. 4, p.417, 1949.

ELIAS, H. Macromolecules – Structure and properties. **Plenum Press**, New York, 1977.

FETTES, E.M. **Chemical reactions of Polymers**, New York, Interscience: 1964.

GILLESPIE, T. The use of viscosity to assess molecular entanglement in dilute polymer solutions. **J. Polym. Sci.**, Part C, n. 3, p. 31, 1964.

GILLESPIE, T. The effect of aggregation and particle size distribution on the viscosity of newtonian suspensions. **J.Col. Int. Sci.**, n. 94, p. 166–167 1983.

GRAESSLEY, W. W. **Adv Polym Sci**, n. 16, p. 1, 1974.

GUDIAH, S.; KAPUR, S. L. Polymer solutions, IV. Anomalous viscosity behavior of polystyrene and polymethyl acrylate solutions of high dilutions. **Macromol Chem**, n. 42, p. 127, 1969.

HARDING, S. E. The intrinsic viscosity of biological macromolecules. Progress in measurement, interpretation and application to structure in dilute solution. **Prog. Biophys. Molec. Biol.**, n. 68, p. 207-262, 1997.

HIEMENZ, P. **Polymer chemistry. The basic concepts**. New York, Marcel Dekker, Inc., 1984.

HUGGINS, M. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence of concentration. **J. Am. Chem. Soc.**, n. 64, p. 2716, 1942.

INAGAKI, H.; SUZUKI, H.; KURATA, M. **J. Polym. Sci.**, C15, p. 409, 1966.

KAINTHAN, R. K.; MULIAWAN, E. B.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; BROOKS D. E. Synthesis, Characterization, and Viscoelastic Properties of High Molecular Weight Hyperbranched Polyglycerols. **Macromolecules**, n. 39, p. 7708, 2006.

KOZICKI, W.; KUANG, P. Q. **Can. J. Chem. Eng.**, n. 74, p. 429, 1996.

KRAEMER, E. Molecular weights of celluloses. **Ind. Eng. Chem.**, n. 30, p. 1200, 1938.

KRASOVSKII, A. N.; MNATSAKANOV, S. S.; GUSEVA, E. G.; ANDREEVA, A. I.; MARYANINA, E. V.; USTINOVA, L. N. **Russian J. Appl. Chem.**, n. 66, p. 671, 1993.

KRIGBAUM, W.; WALL, F. Viscosity of binary polymer mixtures. **J. Polym. Sci.**, n. 5, p. 505, 1949.

LAROUSSE. **Dicionário da língua portuguesa**. Editora Nova Cultural Ltda, São Paulo, 1992.

LENK, R. **Polymer Rheology**. London, Applied Science Publishers LTD., 1978.

LOPES, F., **Fenômenos de transporte**. Salvador: Ao Livro Técnico Científico, 1998.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-Papers, 2001.

MACEDO, H. **Dicionário de física**. Rio de Janeiro: Editora Nova Fronteira, 1976.

MADORSKY, S. L.; STRAUS, S.: Thermal degradation of polyethylene oxide and polypropylene oxide. **J. Polym. Sci.**, p. 183, 1959.

MARON, S.; REZNIK, R. J. A new method for determination of the intrinsic viscosity. **Polym. Sci.**, A-2, n. 7, p. 309, 1969.

MC CAFFERY, E. **Laboratory preparation for macromolecular chemistry**. New York, Mc Graw Hill Book Company, 1970.

MELLO, I. L.; DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; ALBINO, F. F. M. Viscosimetric study of high-*cis* polybutadiene in toluene solution. **J. Bras. Chem. Soc.**, n. 1, v.17, 2006.

MELLO, I. L.; DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B.; ALBINO, F. F. M.; SANTOS, S. M. Viscosimetric study of high-*cis* polybutadiene in cyclohexane solution at 30 °C **Polymer Bulletin**, n. 55, p. 115, 2005.

MITCHELL, J. R. Rheology of polysaccharide solutions and gels. **Polysaccharides in food**, London: Ed. Mitchell, J. R., 1979.

MORAWETZ, H. **Polymers. The theory and growth of a science**. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985, p. 106.

MUTHUKUMAR, M.; FREED, K. Huggins coefficient for polymer solutions with excluded volume. **Macromolecules**, n.5, p. 899, 1977.

NETTO, L. F. Feira de Ciências. Apresenta informações sobre física. Disponível em:<[www.feiradeciencias.com.br/sala07/07](http://www.feiradeciencias.com.br/sala07/07)> Acesso em: 15 nov. 2006.

NYSTRÖM, B.; ROOTS, J. Scaling concepts in the interpretation of diffusion and sedimentation phenomena in semidilute polymer and polyelectrolyte solutions. **Prog Polym Sci.**, n. 8, p. 333, 1982.

ÖHRN, O.E. **J Polym Sci.**, n. 17, p. 137, 1955.

ÖHRN, O.E. Entgegnung zur vorstehenden publikation von H. Umstätter: " Zur frage der sog." adsorptionsfehler " inder kapillarviskosimetrie". **Macromol Chem**, n. 25, p. 205, 1958.

OLIVEIRA, C. M. F.; ANDRADE, C. T.; DELPECH, M. C. Properties of poy(methyl methacrylate-g-polypropylene oxide) in solution. **Polymer Bulletin**, n. 26, p. 657, 1991.

PALIT, S.; COLOMBO, G.; MARK, H. Osmotic, viscosimetric and turbidity studies of polystyrene in mixed solvents. **J. Polym. Sci.**, n. 6, p. 295, 1951.

PEETERS, F.; STAVERMAN, A. Huggins coefficients in heterodisperse solutions of macromolecules. **Macromolecules**, n.10, p. 1164, 1977.

PEPPER, D. C.; RUTHERFORD, P. P. **J Polym Sci**, n. 35, p. 299, 1959,

PINTO, M. R. Departamento de físico-química. **Viscosidade de soluções diluídas de polímeros**. Campinas, 1997. 15p.

RABEK, J. **Experimental methods in polymer chemistry. Physical principles and applications**. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1980.

RAM MOHAN RAO, M. V.; YASSEN, M., **J. Appl. Polym. Sci.**, n. 31, p. 2501. 1986.

RAM, A. High shear viscosimetry. In: EIRICH, F. **Rheology. Theory and applications**. New York: Academic Press, 1967, v. 4, p. 253.

RUDIN, A.; STRATHDEE, G.; EDEY, W. Practical estimation of dilute solution parameters. **J. Appl. Polym. Sci.**, n. 17, p. 3085, 1973.

SANTOS, C. C.; DELPECH, M. C.; COUTINHO, F. M. B. Thermal and mechanical profile of cast film from waterborne polyurethanes based on polyether block copolymers, **J Mat Sci.**, v.44, p. 1317, 2009.

SAKAI, T. Extrapolation procedures for intrinsic viscosity and for Huggins constant. **J. Polym. Sci.**, A-2, n. 6, p. 1969, 1968.

SCHOFF, C. K. Concentration dependence of the viscosity of dilute polymer solutions: Huggins and Schulz-Blaschke constants: **Polymer Handbook**. New York: John Wiley and Sons, 1999.

STOCKMAYER, W. H.; FIXMAN, M. **J Polym Sci**, C1, p. 137., 1963.

SUN, Z.; WANG, W.; FENG, Z. Criterion of polymer-polymer miscibility determined by viscometry. **Eur Polym J.**, n. 28, p. 1259, 1992.

TAGER, A. **Physical chemistry of polymers**. Moscow: Mir Publishers, 1972.

VAN KREVELEN, D. **Properties of polymers – Correlations with chemical structure**. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1972.

VAN OENE, K.; CRAGG, H. Shear dependence of the reduced viscosity-concentration slope constant. **J. Polym. Sci.**, n. 57, p. 209, 1962.

VILAR, W. D. **Química e Tecnologia de Polímeros**, São Paulo: Pronor, 3ª ed, 2004.

VILAR, W. D. **Poliuretanos – História e análise de mercado**, Informativo CRQ-IV – Edição set/out, 2005.

VOLLMERT, B. **Polymer chemistry**. New York: Springer-Verlag, USA, 1973.

WANG, T. L.; HSIEH T.H. **Effect of polyol structure and molecular weight on the thermal stability of segmented poly(urethaneureas)**. Polymer Degradation and stability. v. 55, n 1, p.95, 1997.

YAMAKAWA, H. **Modern theory of polymer solutions**. New York: Harper and Row Publishers, 1971, p. 1, 257.

ZHOU, H.; XIANG, M. L.; CHEN, W. J.; JIANG, M. The effects of hydrogen bonding on the miscibility, complexation and crystallization in blends of crystalline and amorphous components. **Macromol Chem Phys**, n. 198, p. 809, 1997.

ZIMM, B. The normal-coordinate method for polymer chains in dilute solution. In: EIRICH, F. **Rheology. Theory and applications**. New York: Academic Press, 1960.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)