



## ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS BLENDE DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) E POLIVINILPIRROLIDONA (PVA/PVP) ATRAVÉS DO DSC MODULADO

Cleide Maria Leite de Souza<sup>1</sup> e Maria Isabel Felisberti<sup>2</sup>

1. Departamento de Química – UFPI – Teresina, PI – CEP 64049-550.

2. Instituto de Química – UNICAMP - Campinas, SP - Cx.Postal 6154 - CEP 13083-970.

### Abstract

Modulated DSC is a new technique which applies a modulated temperature to the conventional heating of a differential scanning calorimetry. The resultant heat-flow signal is decomposed in total, reversible and non-reversible heat-flow through mathematical treatment. Three experimental variables are used in modulation: heating rate, amplitude of modulation and frequency of modulation. The aim of this work is to evaluate the effect of experimental variables, as the modulation amplitude; frequency and heating rate, the hydrolysis degree of PVA and the molar weight of PVP in the behavior of blends of poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone)(PVA/PVP).

### PALAVRAS -CHAVE

DSC Modulado; variáveis de modulação; blendas poliméricas

### INTRODUÇÃO

Uma variação na calorimetria diferencial de varredura foi introduzida nos últimos anos por Reading<sup>1</sup>, a qual combina uma rampa de aquecimento linear com uma rampa de aquecimento do tipo senoidal. Um conjunto de sinais são obtidos de forma direta, como o da capacidade calorífica, permitindo, portanto, a obtenção de resultados mais precisos.

O tratamento matemático adequado dos dados possibilita a decomposição do fluxo de calor em duas componentes: (1) fluxo de calor irreversível associado à componente cinética e (2) fluxo de calor reversível associado à componente termodinâmica. Esta modulação da temperatura no DSC é possível combinando-se três parâmetros experimentais: taxa de aquecimento, amplitude de modulação e frequência de modulação. A separação dos fenômenos reversíveis dos irreversíveis é dependente das condições experimentais utilizadas. A separação destes fenômenos tem ajudado na interpretação do comportamento de muitos sistemas<sup>2,3</sup>.

As blendas foram sintetizadas variando-se o grau de hidrólise do PVA ( 87,8% e 99%, com massa molar média ponderada de 127.000 g/mol e 124.000 g/mol, respectivamente ) e a massa molar do PVP (  $M_w=10.000$  g/mol e  $M_w=360.000$  g/mol ). Blendas contendo 60% de PVA e 40% de PVP foram analisadas em um MDSC 2910-TA Instruments, sendo variada sistematicamente a taxa de aquecimento, a amplitude de modulação e a frequência de modulação. Para a calibração da temperatura e da capacidade calorífica foram usados índio e safira, respectivamente.

Como primeira etapa deste trabalho a rampa de aquecimento foi sistematicamente variada e a amplitude e frequência de modulação foram mantidas fixas. Em uma outra etapa foram mantidas fixas a rampa de aquecimento e a frequência de modulação.

Na figura 1 são apresentadas as curvas de capacidade calorífica em função da temperatura para as blendas 6PVA99/PVP10 e 6PVA99/PVP360 variando-se a taxa de aquecimento. Observou-se que as rampas de 3 e 5°C/min apresentaram uma melhor definição da transição vítrea, quando a amplitude de modulação foi igual a 2°C e o período de modulação de 60s.

A figura 2 apresenta o sinal da capacidade calorífica para as blendas 6PVA99/PVP10 e 6PVA99/PVP360 sendo observado o aparecimento de pequenos picos na região de transição vítrea, quando foram utilizados baixos valores de amplitude de modulação, indicando que o tempo do experimento não se adequou ao tempo de

relaxação da blenda. Para amplitudes de modulação maiores que 1.0 °C observa-se uma maior definição da transição vítrea, sendo a amplitude de modulação igual a 1.7 °C a condição onde o valor de  $\Delta C_p$  na  $T_g$  apresentou o valor máximo. O mesmo comportamento foi observado tanto para rampa de aquecimento igual a 5°C/min, como para 3°C/min, indicando que a rampa de aquecimento tem menor influência do que a amplitude de modulação, sobre a resolução da transição vítrea.

A temperatura de transição vítrea e a variação de capacidade calorífica ( $\Delta C_p$ ) associada à transição são dependentes das condições de modulação da temperatura e das características intrínsecas do material, tais como o grau de hidrólise do PVA e a massa molar do PVP, que afetam a cristalinidade e o tempo de relaxação, respectivamente. Estes resultados mostram que as condições experimentais em ensaios de DSC modulado devem ser escolhidos com critério.

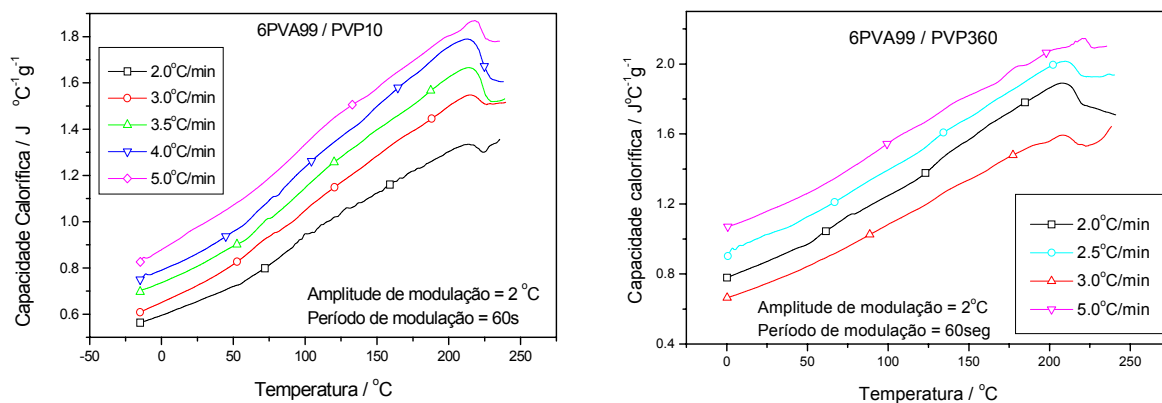


Figura 1. Sinal da capacidade calorífica versus temperatura para as blends 6PVA99/PVP10 e 6PVA99/PVP360, variando-se a rampa de aquecimento.

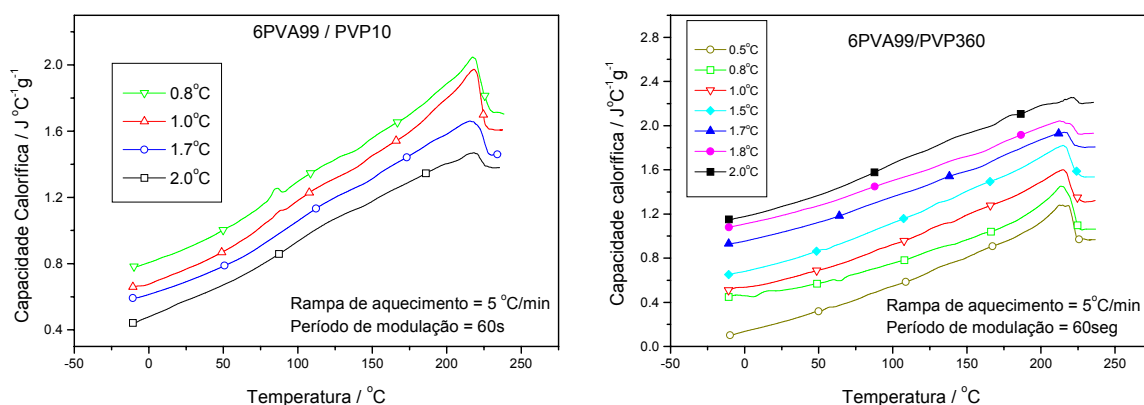


Figura 2. Sinal da capacidade calorífica versus temperatura para as blends 6PVA99/PVP10 e 6PVA99/PVP360, variando-se a amplitude de modulação.

## REFERÊNCIAS:

1. Reading, M, Elliot, D., Hill, V. L., *J. Therm. Anal.*, **40**, 949-955( 1993 ).
2. Song, M., Hammiche, A., Pollock, H.M., Hourston, D.J., Reading, M. *Polymer.*, **36**, 17, 3313-33116( 1995 ).
3. Song, M., Hammiche, A., Pollock, H.M., Hourston, D.J., Reading, M. *Polymer.*, **37**, 25, 5661-5665( 1995 ).

## AGRADECIMENTOS:

A CAPES, CNPQ e FAPESP pelo suporte financeiro.