

ARTUR SANTORO JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DO COPOLÍMERO EM BLOCO
POLI (ESTIRENO-CO-BUTADIENO)**

Trabalho de formatura
apresentado
à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

São Paulo
2002

ARTUR SANTORO JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-
QUÍMICAS DO COPOLÍMERO EM BLOCO
POLI (ESTIRENO-CO-BUTADIENO)**

Trabalho de formatura apresentado
à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Área:
Engenharia de Materiais

Orientadora:
Prof^a Dra.
Wang Shu Hui

São Paulo
2002

AGRADECIMENTOS

A orientadora Profa. Dra. Wang Shu Hui pela oportunidade oferecida de conhecer e trabalhar na área de pesquisas.

Ao amigo José Carlos Moreira pela colaboração e incentivo.

A CNPq pelo financiamento do projeto.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para o desenvolvimento desse trabalho.

RESUMO

Atualmente, há um grande interesse tanto no meio acadêmico como industrial na área de copolímeros diblocos devido a morfologia e propriedades físicas e mecânicas exibidas por esses materiais. A imiscibilidade dos blocos resulta em separação de fases e formação de nanoestrutura heterogênea que é dependente do volume de cada um dos blocos.

Neste trabalho foi estudado o copolímero dibloco poli (estireno-co-butadieno), sendo 30% poliestireno e 70% polibutadieno. Foram induzidas diferentes morfologias em filmes do copolímero através de três diferentes solventes, tetrahidrofurano, clorofórmio e heptano, e diferentes concentrações de copolímero. As amostras foram analisadas através das técnicas de DMTA, DSC e MEV, e os resultados foram analisados de modo a observar a relação entre morfologia e as propriedades mecânicas. As amostras preparadas com heptano apresentaram um “damping” de energia dez vezes maior que as obtidas pelos outros dois solventes.

ABSTRACT

There is a great interest in diblock copolymers from both academic and industrial areas, due to the unique morphologies and chemical and mechanical properties exhibited by these materials in the bulk state. The immiscibility of the blocks results in phase separation and the formation of a nanostructured heterophase morphology, dependent on the volume ratio of the two blocks.

In this work, a diblock copolymer poly(styrene-co-butadiene), comprised by 30% of polystyrene and 70% of polybutadiene was studied. Different morphologies in the copolymer films were induced by three different solvents, tetrahydrofuran, chloroform and heptane, and different concentrations of the copolymer. The samples were evaluated by DMTA, DSC and MEV techniques, and the observed results revealed a correlation among solvent, morphology and mechanical properties. The samples prepared from heptane presented a damping energy ten times higher than those from other solvents.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
1.1	INTRODUÇÃO A COPOLÍMEROS EM BLOCO	5
1.1.1	<i>Conceito de Elastômeros Termoplásticos</i>	5
1.1.2	<i>Tipos de Arquitetura de Copolímeros em Bloco</i>	6
1.1.3	<i>Morfologia de Copolímeros em Bloco</i>	8
1.2	INTERFASE E FORMAÇÃO DE DOMÍNIOS	11
1.3	COPOLÍMEROS EM BLOCO BASEADOS EM POLIESTIRENO E POLIBUTADIENO.....	12
1.3.1	<i>Produção</i>	14
1.3.2	<i>Propriedades</i>	14
1.3.3	<i>Aplicações</i>	15
1.4	CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO	16
1.4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	16
1.4.2	<i>Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)</i>	17
1.4.3	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	18
1.5	CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA.....	18
1.5.1	<i>Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR)</i>	18
2	OBJETIVOS	20
3	DIFICULDADES ENCONTRADAS.....	21
3.1	MATÉRIA- PRIMA.....	21
3.2	MONTAGEM DO LABORATÓRIO	21
3.3	UTILIZAÇÃO DE EQUIPAMENTOS.....	21
4	METODOLOGIA	22
4.1	MATERIAIS UTILIZADOS	22
4.2	PARTE EXPERIMENTAL	23
4.2.1	<i>Preparação dos filmes</i>	23
4.2.2	<i>Reação de Epoxidação</i>	24
4.3	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E DA ESTRUTURA QUÍMICA	25
4.3.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	26
4.3.2	<i>Ensaio de Análise Térmica Dinâmico - Mecânico (DMTA)</i>	26

4.3.3	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	27
4.3.4	<i>Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i>	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	PREPARAÇÃO DOS FILMES.....	28
5.2	REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO	29
5.3	CARACTERIZAÇÃO DA MORFOLOGIA E DA ESTRUTURA QUÍMICA	30
5.3.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho</i>	30
5.3.2	<i>Ensaio de Análise Térmica Dinâmico - Mecânico (DMTA)</i>	38
5.3.3	<i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	52
5.3.4	<i>Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)</i>	53
6	CONCLUSÕES	56
7	REFERÊNCIAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: transição sob o efeito da temperatura	6
Figura 2: arquitetura de alguns copolímeros em bloco.	7
Figura 3: morfologias de copolímeros em bloco.....	9
Figura 4: Poliestireno-bloco-poli-butadieno-bloco-poliestireno (SBS), dependência da morfologia do copolímero tribloco na composição.	10
Figura 5: arquitetura molecular de um copolímero tribloco de fase separada. cada tipo de resíduos de bloco em diferentes fases. domínios esféricos numa matriz são ilustrados.....	11
Figura 6: mostra a fase de poliestireno em domínios esféricos dispersos em uma matriz elastomérica.	13
Figura 7: variação do módulo de flexão com a temperatura. mostra algumas transições do copolímero.	15
Figura 8: esquema da reação de epoxidação.....	24
Figura 9: espectro de infravermelho do solvente tetrahidrofurano (THF).	30
Figura 10: espectro de infravermelho do solvente heptano.....	31
Figura 11: espectro de infravermelho do solvente clorofórmio.	31
Figura 12: espectro de infravermelho do copolímero poli(estireno-co-butadieno).	32
Figura 13: espectro de infravermelho do material poliestireno.....	32
Figura 14: espectro de infravermelho do material polibutadieno.....	33
Figura 15: espectro de infravermelho da amostra 5% copolímero + 95% heptano.....	33
Figura 16: espectro de infravermelho da amostra 10% copolímero + 90% heptano.....	34
Figura 17: espectro de infravermelho da amostra 5% copolímero + 95% THF.....	34
Figura 18: espectro de infravermelho da amostra 10% copolímero + 90% THF.....	35
Figura 19: espectro de infravermelho da amostra 5% copolímero + 95% clorofórmio.	36
Figura 20: espectro de infravermelho da amostra 10% copolímero + 90% clorofórmio	36
Figura 21: espectros de infravermelho: (a) primeira tentativa de modificação do copolímero	
(b) segunda tentativa de modificação.....	37
Figura 22: amostra 5% copolímero + 95% heptano (a) gráfico do módulo de elasticidade <i>versus</i> temperatura	
(b) gráfico do módulo de perda de energia <i>versus</i> temperatura.....	
(c) gráfico do \tan_{δ} <i>versus</i> temperatura	39
Figura 23: amostra 10% copolímero + 90% heptano (a) gráfico do módulo de elasticidade <i>versus</i> temperatura	
(b) gráfico do módulo de perda de energia <i>versus</i> temperatura.....	
(c) gráfico do \tan_{δ} <i>versus</i> temperatura	41
Figura 24: amostra 5% copolímero + 95% THF (a) gráfico do módulo de elasticidade <i>versus</i> temperatura (b)	
gráfico do módulo de perda de energia <i>versus</i> temperatura	
(c) gráfico do \tan_{δ} <i>versus</i> temperatura	43
Figura 25: amostra 10% copolímero + 90% THF (a) gráfico do módulo de elasticidade <i>versus</i> temperatura	
(b) gráfico do módulo de perda de energia <i>versus</i> temperatura.....	
(c) gráfico do \tan_{δ} <i>versus</i> temperatura	45
Figura 26: amostra 5% copolímero + 95% clorofórmio (a) gráfico do módulo de elasticidade <i>versus</i> temperatura	
(b) gráfico do módulo de perda de energia <i>versus</i> temperatura.....	
(c) gráfico do \tan_{δ} <i>versus</i> temperatura	47
Figura 27: amostra 10% copolímero + 90% clorofórmio (a) gráfico do módulo de elasticidade <i>versus</i> temperatura	
(b) gráfico do módulo de perda de energia <i>versus</i> temperatura.....	
(c) gráfico do \tan_{δ} <i>versus</i> temperatura	49
Figura 28: curvas de DSC (a) relativo ao bloco de PB (b) relativo ao bloco de PS.....	52
Figura 29: amostra 5% copolímero + 95% THF (a) aumento 12.000x (b) aumento 350x.....	53
Figura 30: amostra 10% copolímero + 90% THF. Aumento 6500x.....	54
Figura 31: amostra 5% copolímero + 95% clorofórmio (a) aumento 6500x (b) aumento 2500x.....	54
Figura 32: amostra 10% copolímero + 90% clorofórmio (a) aumento 5000x (b) aumento 8000x.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: descrição dos materiais utilizados (continuação).....	22
Tabela 2: solventes e não-solventes para o poli(butadieno) e o poli(estireno).....	28
Tabela 3: cálculo das áreas abaixo da curva fornecida pelo gráfico módulo de perda de energia versus temperatura.....	50
Tabela 4: cálculo da área do segundo pico existente na amostra 10% copolímero + 90% thf.....	51

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica uma breve introdução a copolímeros em bloco e a utilização de diferentes técnicas de caracterização morfológica e de estrutura química é apresentada.

1.1 Introdução a Copolímeros em Bloco

As nanoestruturas auto-organizadas de polímeros podem ser obtidas simplesmente pela combinação de cadeias de polímeros num copolímero em bloco. Com estes materiais singulares, a engenharia de macromoléculas pode combinar polímeros distintos para gerar materiais com propriedades físicas definidas. Por exemplo, um copolímero em bloco que contem domínios vítreos e cristalinos numa matriz borrachosa pode ser auto-organizada. Em virtude das cadeias poliméricas estarem ligadas uma as outras não ocorrerá separação de fase macroscópica e uma organização estrutural aparecerá em domínios com periodicidade de aproximadamente 1-100 nm, seja no estado fundido, sólido ou solução micelar.

Os copolímeros em bloco são amplamente utilizados na indústria. No estado sólido e borrachoso eles são utilizados como elastômeros termoplásticos com aplicações tais como modificação de impacto, compatibilização e auto-adesivo [12-14]. Em solução, suas propriedades surfactantes são exploradas em detergentes, aditivos de óleos, solubilizantes, espessantes e agentes de dispersão [15-16].

1.1.1 Conceito de Elastômeros Termoplásticos

Os elastômeros termoplásticos (TPEs) são materiais compostos de blocos “rígidos” e “flexíveis” que apresentam separação de fases. Os blocos flexíveis são usualmente os de maior fração volumétrica e são elastoméricos. Os blocos rígidos podem ser vítreos ou cristalinos. Em temperatura ambiente, estes blocos rígidos formam ligações cruzadas de natureza física mantendo o material elástico junto. Em temperatura um pouco mais alta, estes blocos rígidos podem atingir suas temperaturas de transição vítrea ou de fusão. Então, a força que mantém as

ligações cruzadas de natureza física dos blocos rígidos é diminuída, e o material pode fluir. Desta maneira, sob aquecimento, o material é reversivelmente transformado de um elastômero a um termoplástico fundido (Figura 1) e, por isso, a utilização do termo elastômero termoplástico. É preciso salientar que os elastômeros termoplásticos são um campo muito mais amplo do que aquele diretamente relacionado com copolímeros em bloco.

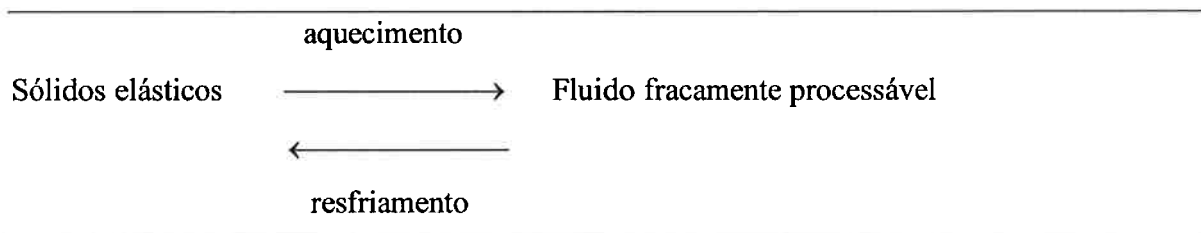


FIGURA 1: TRANSIÇÃO SOB O EFEITO DA TEMPERATURA

Da mesma maneira que os elastômeros formados, quimicamente, por ligações cruzadas devem ter duas ou mais ligações cruzadas por cadeia para exibir propriedades elastoméricas, os elastômeros termoplásticos devem conter ao menos dois blocos rígidos.

1.1.2 Tipos de Arquitetura de Copolímeros em Bloco

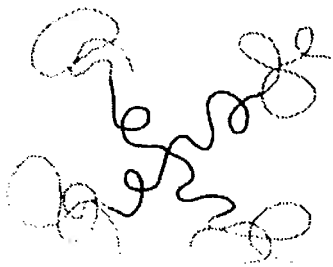
A arquitetura dos copolímeros em bloco pode ser controlada pelo procedimento de síntese e é possível preparar diblocos, triblocos, blocos do tipo estrela e copolímeros grafitizados. Estes copolímeros em bloco são ilustrados na Figura 2.



Dibloco



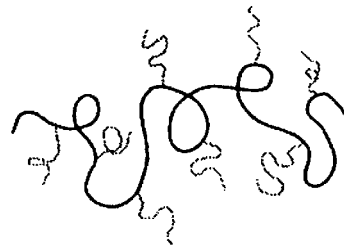
Tribloco



Bloco Tipo Estrela de Quatro Pontas



Multibloco Randômico



COPOLÍMERO GRAFITIZADO

COPOLÍMEROS EM BLOCO

FIGURA 2: ARQUITETURA DE ALGUNS COPOLÍMEROS EM BLOCO.

De uma forma geral, todos os copolímeros em bloco são termoplásticos em comportamento uma vez que eles podem fluir sob aquecimento e quase todos exibem separação de fase se as massas molares são altas o suficiente, isto é, um bloco é imiscível no outro. Este é um aspecto importante para o desenvolvimento adequado de blendas poliméricas formadas por polímeros imiscíveis, compatibilizados por copolímeros em bloco. Neste caso, os copolímeros em bloco apresentam os segmentos de cadeias compatíveis com os componentes da blenda, o que, freqüentemente, significa uma interfase maior e uma maior compatibilidade entre as fases imiscíveis. Nos copolímeros em bloco, os tamanhos de domínio

são limitados pelo tamanho dos blocos uma vez que todas as cadeias devem ter um ou mais meros na interfase.

Os copolímeros em bloco são freqüentemente elastoméricos formando elastômeros flexíveis ou fibras elastoméricas. Na maioria dos casos, os blocos flexíveis são polímeros amorfos com temperaturas de transição vítrea baixa.

Com o advento dos métodos de polimerização “viva” - aniônica, catiônica e radical livre - alguns tipos de copolímeros diblocos puderam ser feitos com distribuições de massas molares estreitas (MWDs) e quase perfeitos, com arquiteturas reproduzíveis. Os materiais originais desta natureza foram os copolímeros diblocos e triblocos compostos de estireno e butadieno, primeiramente sintetizado por volta de 1960 [17-19]. A história e o desenvolvimento de copolímeros em bloco são discutidos em detalhes por Legge *et al.* [20]. A síntese de copolímeros em bloco, de estireno e butadieno e monômeros relacionados, foi possível de ser feita pela descoberta de Swarc e colaboradores em 1956 através da polimerização aniônica “viva” [21-22].

Os copolímeros em bloco são, freqüentemente, regulares em estrutura quando utilizados no estado puro, e formam uma classe de materiais altamente distintos.

1.1.3 Morfologia de Copolímeros em Bloco

Similar às blendas poliméricas os copolímeros em bloco apresentam separação de fases. Entretanto, a maior diferença entre as blendas poliméricas e os copolímeros em blocos é que as cadeias, no último, estão quimicamente ligadas umas as outras. Isto restringe o tamanho dos domínios e produz domínios com morfologias que dependem primeiramente do comprimento relativo dos blocos.

A maioria dos copolímeros em bloco apresenta separação de fase como as blendas. Entretanto, as ligações dos blocos limitam o tamanho dos domínios em relação ao comprimento molecular dos blocos. Se os blocos são de tamanhos uniformes, isto é, apresentam comprimentos de bloco monodispersos, os domínios de fase podem ser surpreendentemente uniforme em aparência e regularmente espaçados.

A Figura 3 mostra as morfologias para copolímeros em bloco contendo somente dois diferentes tipos de bloco ou copolímeros diblocos.

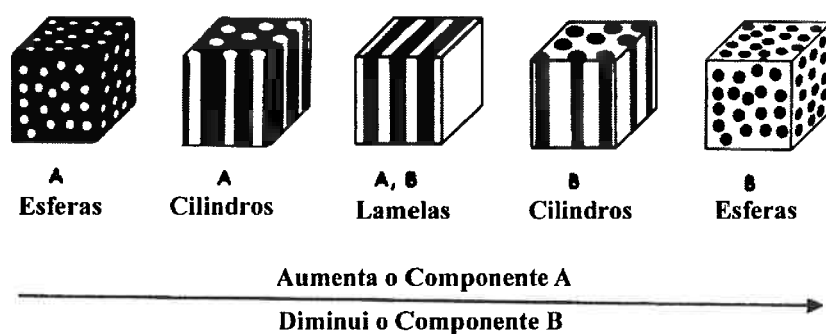


FIGURA 3: MORFOLOGIAS DE COPOLÍMEROS EM BLOCO, ILUSTRANDO A TRANSFORMAÇÃO DE ESFERAS PARA CILINDROS PARA LAMELAS E RETORNANDO PARA CILINDROS E ESFERAS DA MORFOLOGIA INVERSA COMO RAZÃO DA VARIAÇÃO DOS DOIS BLOCOS.

Estas morfologias foram modeladas por Molau [23]. A aparência altamente regular dos domínios é salientada por esta figura, e também a inversão da morfologia com composição antes da linha de composição 50/50. A organização dos domínios aumenta sempre dentro das estruturas, semelhante aos cristais, com o aumento do número de blocos no mesmo polímero.

1.1.3.1 Exemplos de Morfologias em Copolímeros em Bloco

As morfologias típicas de copolímeros em bloco são ilustradas na Figura 4 [24] obtidas por microscopia de transmissão. Cada uma destas figuras é de poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poliestireno (SBS), onde a porção de dieno foi tingida com tetraóxido de ósmio (OsO₄). As amostras de copolímeros em bloco foram preparadas em solução e o solvente (tolueno) foi removido por evaporação. Três morfologias foram observadas: estruturas esféricas, cilíndricas e lamelares dependendo dos comprimentos dos blocos. As seqüências absolutas de grau de polimerização são 720-350-720 (SBS-1), 1840-2450-1840 (SBS-3) e 740-2240-740 (SBS-5).

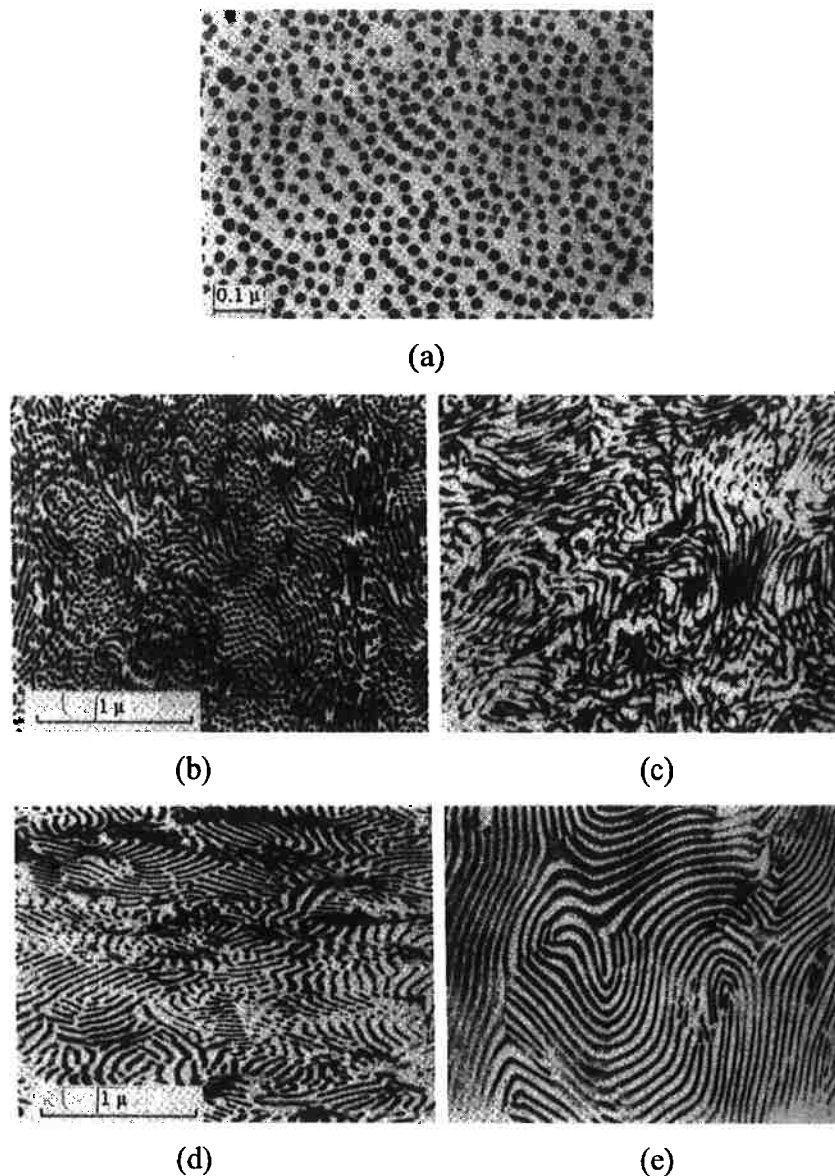


FIGURA 4: POLIESTIRENO-BLOCO-POIBUTADIENO-BLOCO-POLIESTIRENO (SBS), DEPENDÊNCIA DA MORFOLOGIA DO COPOLÍMERO TRIBLOCO NA COMPOSIÇÃO. (A) SBS-1, 20% B, (B, C) SBS-3, 40% B, CORTES VERTICAL E HORIZONTAL, RESPECTIVAMENTE, (D, E) SBS-5, 60% B, CORTES VERTICAL E HORIZONTAL, RESPECTIVAMENTE. FILMES DE POLÍMEROS PREPARADOS EM SOLUÇÃO (TOLUENO), CORTE PARA APROXIMADAMENTE 600 ÂNGSTRONS, E TINGIDO COM TETRAÓXIDO DE ÓSMIO. INTERPRETAÇÃO: SBS-1 FORMA DOMÍNIOS ESFÉRICOS DE B, SBS-3 FORMA DOMÍNIOS CILÍNDRICOS DE B E SBS-5 FORMA LAMELAS ALTERNADAS.

Com SBS-1 (20% de butadieno), padrões similares foram observados em ambas seções normais e paralelas à direção do filme. Isto indica a presença de domínios esféricos (Figura 4a). As seções normais e paralelas são mostradas para SBS-3 (40% de butadieno) nas Figuras

4b e 4c. Como mostrado na Figura 4b parece ser ambas cilíndricas e esféricas. A Figura 4c, do mesmo material, mostra somente domínios cilíndricos. O material apresenta uma morfologia cilíndrica orientada no plano do filme. Com SBS-5 (60% de butadieno) as seções normais e paralelas mostram a formação de lamelas alternadas. Micrografias eletrônicas similares têm sido freqüentemente observadas [22].

1.2 Interfase e Formação de Domínios

Do ponto de vista molecular, a morfologia pode ser representada por cadeias caminhando de domínio a domínio e cada tipo de domínio contendo, primeiramente, um tipo de cadeia; vide Figura 5. Aqui, um copolímero tribloco, talvez SBS, é ilustrado com os domínios esféricos contendo os blocos de poliestireno, e a matriz contendo os blocos de polibutadieno, no centro.

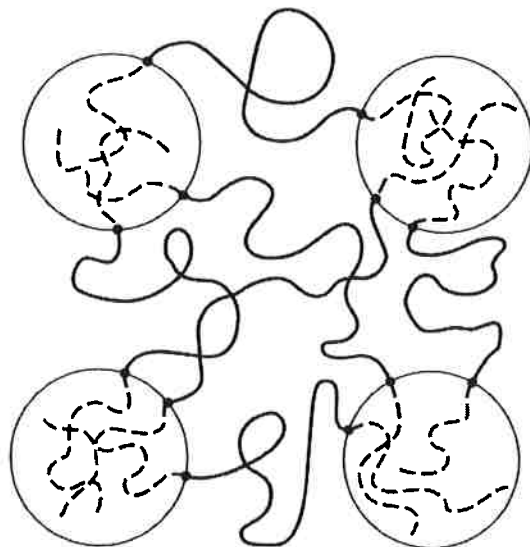


FIGURA 5: ARQUITETURA MOLECULAR DE UM COPOLÍMERO TRIBLOCO DE FASE SEPARADA. CADA TIPO DE RESÍDUOS DE BLOCO EM DIFERENTES FASES. DOMÍNIOS ESFÉRICOS NUMA MATRIZ SÃO ILUSTRADOS.

O tamanho dos domínios e, conseqüentemente, suas áreas de superfície de interfase são controladas pelos comprimentos (massas molares) dos blocos individuais. Atualmente, é conhecido que o tamanho dos domínios também dependem das dimensões da interfase.

Entretanto, equações aproximadas de tamanho de domínios em função da massa molar das cadeias poliméricas foram desenvolvidas por Meier [29-30].

Por causa das ligações de vários blocos num copolímero em bloco, estes materiais são significativamente mais miscíveis do que suas blendas poliméricas similares de mesma massa molar por bloco. Isto resulta numa região de interfase mais ampla do que na blenda polimérica correspondente. Como os domínios nos copolímeros em bloco são usualmente menores do que os domínios presentes na maioria das blendas poliméricas, uma fração volumétrica proporcionalmente muito maior do material é ocupada por material na interfase.

Há dois efeitos imediatos:

- (i) O comportamento mecânico, particularmente \tan_{δ} em função da temperatura, é modificado.
- (ii) As termodinâmicas e, em particular, os cálculos de entropia serão alterados pelos maiores volumes de interfase.

Há dois modelos básicos desenvolvidos para tratar a espessura de interfase. Um é chamado de modelo de cadeia confinada desenvolvida, primeiramente, por Meier [29] e então modificada e estendida por ele e seus colaboradores [31].

1.3 Copolímeros em Bloco Baseados em Poliestireno e Polibutadieno

Eles são baseados em simples moléculas como o copolímero A-B, onde A é um segmento de poliestireno e B um segmento elastomérico, como o polibutadieno. Se a proporção elastomérica for maior que a de poliestireno, os copolímeros devem ter uma morfologia similar ao mostrado na Figura 6. A figura mostra fases separadas onde o poliestireno se encontra em regiões esféricas, domínios, dispersos em uma fase elastomérica contínua.

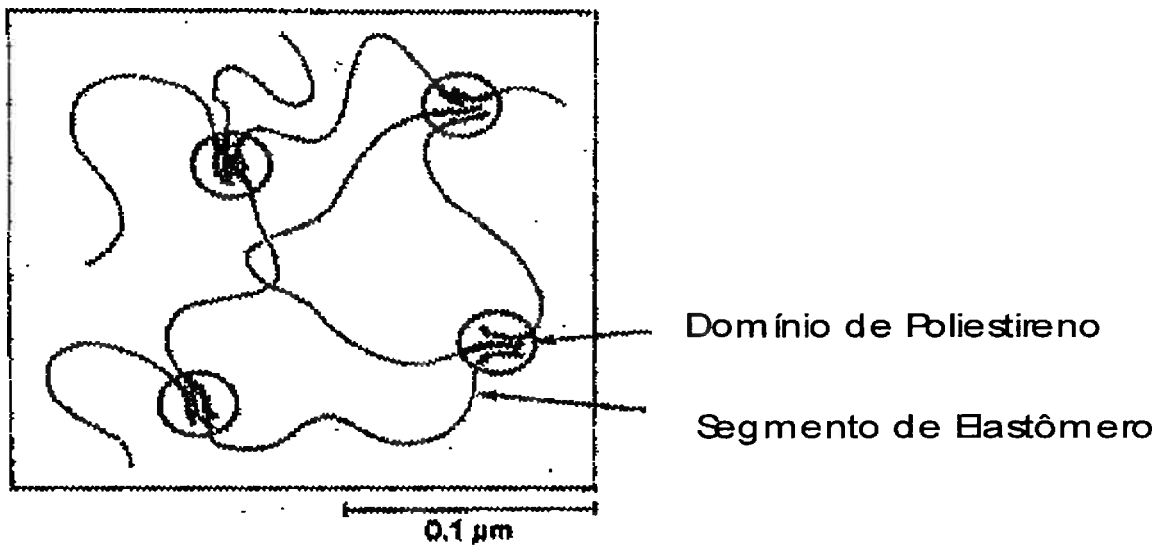


FIGURA 6: MOSTRA A FASE DE POLIESTIRENO EM DOMÍNIOS ESFÉRICOS DISPERSOS EM UMA MATRIZ ELASTOMÉRICA.

Copolímeros em bloco de estireno-butadieno, do tipo SBS, pertencem a uma classe importante dos materiais poliméricos conhecida como termoplástico elastomérico (TPE). Estes compostos apresentam propriedades típicas dos elastômeros como elasticidade, resiliência, entre outros, sem a necessidade de vulcanização. Desta forma, eles podem ser processados e reciclados como um termoplástico convencional. Entretanto, devido à presença de segmentos insaturados oriundos do polibutadieno, a resistência ao envelhecimento não é boa. Para melhorar esta propriedade e ampliar o leque de aplicações, foram desenvolvidos vários estudos que incluem, entre outros, o decréscimo no conteúdo de ligações duplas através de técnicas de hidrogenação, detalhado em [2].

A grande diferença entre estes materiais e os outros elastômeros termoplásticos é que ambas as fases, tanto a rígida quanto a elastomérica, são amorfas.

1.3.1 Produção

Estes copolímeros são produzidos por polimerização aniônica [8-11]. Alguns métodos de produção desses materiais são apresentados na referência [7].

1.3.2 Propriedades

Os elastômeros termoplásticos apresentam sistemas de duas fases, os quais mostram muitas características individuais dos polímeros que compõe as fases. Por exemplo, o copolímero poli(estireno-co-butadieno) apresenta duas transições vítreas, uma do polibutadieno e a outra do poliestireno.

Em temperaturas muito baixas, ambas as fases do copolímero são rígidas e frágeis, entretanto, com o aumento da temperatura a fase elastomérica torna-se flexível. Nesta etapa, tem-se início a uma faixa de temperatura em que os módulos de perda e de elasticidade ficam praticamente constantes e esta região é conhecida como "platô borrachoso" [7]. Finalmente, com o aumento da temperatura, a fase rígida também se torna flexível e a partir deste ponto o elastômero termoplástico torna-se fluido. Como pode ser visto na Figura 7.

Uma outra propriedade importante nos elastômeros termoplásticos é que os domínios perdem sua intensidade quando o material é aquecido ou dissolvido em solventes, mas quando o material é resfriado ou o solvente é evaporado, este recupera suas propriedades originais.

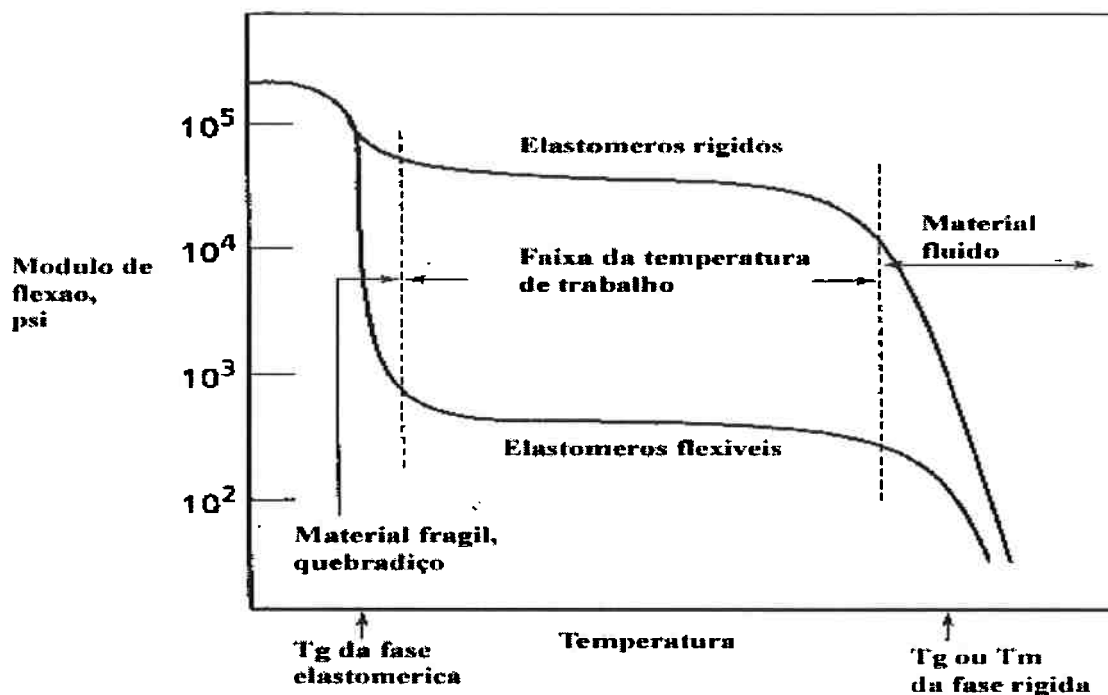


FIGURA 7: VARIAÇÃO DO MÓDULO DE FLEXÃO COM A TEMPERATURA. MOSTRA ALGUMAS TRANSIÇÕES DO COPOLÍMERO.

1.3.3 Aplicações

Os copolímeros em bloco possuem uma ampla faixa de aplicações devido às combinações de fase rígida e elastomérica do material. A presença destas diferentes fases provoca, por exemplo, mudanças na solubilidade do material.

Recentemente, uma das maiores aplicações dos copolímeros em bloco é em adesivos, selantes e revestimentos. Eles também podem ser adicionados em resinas e óleos para melhorar propriedades como a adesão.

Uma outra aplicação importante que está sendo muito estudada é em blendas poliméricas como agentes modificadores de interface. Isto porque esses copolímeros são compatíveis com uma larga faixa de polímeros. Um exemplo pode ser visto na referência [5], onde é estudado a variação da mistura de copolímeros de poli(estireno-co-butadieno) como compatibilizantes em blendas de poliestireno-polibutadieno.

Comercialmente, o copolímero tribloco de poli(estireno-co-butadieno-co-estireno) é o mais utilizado pelas indústrias de plástico. Entretanto, o copolímero dibloco de poli(estireno-co-butadieno) ainda é pouco conhecido no mercado, sendo por isso objeto de estudo.

1.4 Caracterização de Copolímeros em Bloco

1.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nesta técnica, os elétrons são acelerados numa coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas sob tensões (1 a 30 kV). Estas lentes obrigam um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Ångstrons de diâmetro) a atingir a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura quadrada similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar mais aumentada. Os elétrons emitidos atingem um coletor e a corrente resultante é amplificada e utilizada para modular o brilho do tubo de raios catódicos. Os tempos associados com a emissão e coleta dos elétrons, comparada com o tempo de varredura, são desprezíveis, havendo assim uma correspondência entre o elétron coletado de um ponto particular da amostra e o brilho do mesmo ponto na tela do tubo.

O limite de resolução do MEV [26] é pelo menos de uma ordem de grandeza melhor do que o do microscópio óptico (MO) e um pouco mais que uma ordem de grandeza pior do que a do microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto, em MO a profundidade de foco decresce sensivelmente para aumentos crescentes e em MET só com o auxílio de réplicas podem-se analisar superfícies, com MEV qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor.

As aplicações típicas incluem estudos de dispersões de pigmentos em tintas, revestimentos de rupturas, observação de separação de domínios e tamanhos de fase em sistemas poliméricos, limites de fase em blendas imiscíveis, estrutura de célula de polímeros espumantes e deficiência em adesão, entre outras.

1.4.2 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) é o termo mais freqüentemente aplicado à técnica em que o módulo dinâmico e de amortecimento de uma substância são medidos sobre uma carga oscilatória como uma função da temperatura e freqüência quando a substância é submetida a um programa de controle de temperatura. Esta técnica é utilizada por pesquisadores e engenheiros para investigar as propriedades reológicas, transições vítreas e fenômenos mecânicos em materiais poliméricos.

Este ensaio indica como o material se comporta em situações onde há alternância entre esforço e repouso. A quantidade de deformação resultante da tensão aplicada fornece informações a respeito da dureza e capacidade de amortecimento do material. Além disso, pode-se obter informações estruturais. Quando a tensão varia de forma harmônica em função do tempo, a deformação também variará harmonicamente. Em um material idealmente elástico a tensão e a deformação estariam em fase, em um material puramente viscoso a tensão e a deformação estariam defasados em 90° . Assim o ângulo de perda, δ , indica o grau de afastamento dos comportamentos elástico e viscoso ideais.

Durante o esforço, parte da energia é armazenada e parte é irreversivelmente perdida. O módulo de elasticidade (E') indica a capacidade de recuperação do esforço sofrido pelo material, e o módulo de perda de energia (E'') a parte perdida. Em linhas gerais quanto maior E' maior a rigidez do material.

O indicador mais sensível de movimentação molecular, entre todos os tipos de movimentos moleculares mostrados por um polímero no estado sólido, é o amortecimento. O módulo de perda de energia (E'') é diretamente proporcional ao calor dissipado por ciclo e a área abaixo da curva de módulo de perda de energia *versus* temperatura é a quantidade medida do comportamento de amortecimento[42] e pode ser relacionada com muitas transições, tais como, processo de relaxação, heterogeneidades estruturais e a morfologia das fases presentes. Existem muitas literaturas publicadas [32-41] que interpretam a grandeza $\tan \delta$ (E'/E'') *versus* temperatura, em uma análise dinâmico-mecânica, como a capacidade de amortecimento, mas esta interpretação tem recebido muitas críticas e a integração da área abaixo da curva do módulo de perda de energia (E'') *versus* temperatura tem sido sugerida como a quantidade medida de capacidade de amortecimento por muitos autores [37-41],

sustentado pelo fato de o módulo de perda de energia ser diretamente proporcional ao calor dissipado por ciclo da deformação dinâmica.

A baixas temperaturas a maioria dos materiais é rígida, com alto módulo de armazenagem (E') e baixa capacidade de amortecimento. Com o aquecimento, ocorre a transição vítrea e as cadeias poliméricas passam a ter maior mobilidade. Este aumento da mobilidade da cadeia causa um aumento no valor de (E'') que pode ser associado com a energia dissipada pela transição.

Diversos fatores afetam a forma da curva de (E'), tais como: presença de cargas, nós nas cadeias poliméricas, ligações entre cadeias e cristalinidade. Isto se reflete diretamente na relação (E')/ (E''), que expressa a tangente do ângulo de perda ($\tan \delta$). Assim, pode-se determinar as temperaturas de transições vítreas (T_g), além de se obter informações sobre a estrutura do material.

1.4.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica é utilizada para investigar as propriedades térmicas de materiais poliméricos tais como capacidade calorífica, calor de transição, calor de reação e temperaturas de transição (temperaturas de transição vítrea e de fusão). Ela mede a diferença em quantidade de energia de uma substância e um material de referência que estão submetidos a um programa de controle de temperatura. Uma transição de fase é indicada por um pico endotérmico ou exotérmico que se origina da mudança de quantidade de energia fornecida para a amostra. A grande vantagem desta técnica é a velocidade.

1.5 Caracterização da Estrutura Química

1.5.1 Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) é uma antiga e familiar amiga dos químicos orgânicos e poliméricos. Esta técnica envolve os níveis de energia vibracionais de uma molécula, mas, freqüentemente, somente fornece parte do espectro vibracional. Os outros modos vibracionais aparecem no espectro Raman. A espectroscopia de infravermelho (FTIR)

pode ser usada para caracterizar materiais poliméricos em diferentes níveis de complexidade. O FTIR é uma técnica rápida e um método fácil para identificação qualitativa dos principais componentes. A utilização de frequências de grupo e padrões distintivos na região de “impressão digital” do espectro ajuda a identificar a amostra polimérica. O FTIR também pode ser utilizado para caracterizar a estrutura de materiais poliméricos, isto é, a composição química da cadeia polimérica e a distribuição das unidades individuais [28].

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da morfologia nas propriedades físicas e mecânicas do copolímero dibloco poli(estireno-co-butadieno) em diferentes solventes.

3 DIFICULDADES ENCONTRADAS

3.1 Matéria- Prima

A matéria-prima para a realização do projeto foi importada, e a demora nos processos de importação realizada pela universidade atrasou o andamento do trabalho.

3.2 Montagem do Laboratório

Em 10 de setembro de 2001 foi inaugurado o Laboratório de Macromoléculas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Este espaço foi adquirido graças aos esforços da professora Dra. Wang Shu Hui.

Com a montagem do laboratório o trabalho foi facilitado, pois os equipamentos e aparelhos destinados à pesquisa em polímeros foram centralizados.

3.3 Utilização de equipamentos

Foram encontradas dificuldades, principalmente na finalização dos trabalhos, com relação à utilização dos equipamentos como o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e o Infravermelho (FTIR). Havia filas para a realização dos ensaios e também houve problemas técnicos nos equipamentos, o que acarretou em atrasos nos resultados do trabalho.

4 METODOLOGIA

Primeiramente é apresentada a tabela de materiais utilizados para a preparação das amostras. Depois a parte experimental envolvendo a preparação dos filmes finos e a reação de epoxidação do copolímero também são apresentadas. Por fim, os métodos empregados na caracterização da estrutura química, da morfologia e das propriedades físicas e mecânicas do copolímero foram descritos.

A escolha dos solventes utilizados neste trabalho foi baseada na tabela fornecida pela referência [3], na qual são fornecidos os solventes e os não-solventes para cada polímero. Isto foi feito com a finalidade de se induzir diferentes graus de separação de fase no copolímero dibloco poli(estireno-co-butadieno).

4.1 Materiais utilizados

A tabela 1 apresenta a descrição dos materiais utilizados neste trabalho.

TABELA 1: DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

Material Utilizado	Dosagem	Massa Molecular (MM)	Fornecedor
Peróxido de Hidrogênio, H ₂ O ₂ , P.A.	50%	34,01	LabSynth
Ácido Fórmico, HCOOH, P.A.	88%	46,03	REAGEN
Clorofórmio, CHCl ₃ , P.A.	99%	119,38	CAAL

TABELA 1: DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS (CONTINUAÇÃO)

Material Utilizado	Dosagem	Massa Molecular (MM)	Fornecedor
N-metil-2-pirrolidona, C ₅ H ₉ NO, P.A.	—	99,13	LabSynth
Tetrahydrofurano, THF, C ₄ H ₈ O, P.A.	99,5%	72,11	CAAL
Heptano, P.A., C ₇ H ₁₆	99%	100,29	CAAL
Hidróxido de Sódio, P.A., NaOH	97%	40,00	Dinâmica
Copolímero poli(estireno-co-butadieno)	30% estireno 80% dibloco	—	Aldrich
Álcool Metílico, Metanol, P.A. - A.C.S. CH ₃ OH	99,80%	32,04	LabSynth
Tetróxido de Ósmio, OsO ₄	2,5%	—	Aldrich

4.2 Parte experimental

4.2.1 Preparação dos filmes

Nesse trabalho foram feitos filmes finos do copolímero de poli(estireno-co-butadieno) nos solventes clorofórmio, heptano e tetrahydrofurano(THF), nas proporções de 5% e de 10%

Após a dissolução completa do copolímero, a solução foi mantida sob agitação durante uma hora em um agitador magnético para a sua homogeneização a temperatura ambiente.

A reação de epoxidação foi feita, primeiramente, com a adição lenta de 1,6 ml de ácido fórmico (2) e, em seguida, 12,8 ml de peróxido de hidrogênio (3), sob agitação constante durante 24 horas mantendo-se o sistema reacional fechado a temperatura ambiente. Para verificar se a reação de epoxidação foi efetiva, retirou-se uma alíquota da mistura reacional que foi depositada sob uma lâmina de vidro e esta mergulhada em metanol para a precipitação do copolímero.

O filme do copolímero formado, após a precipitação, foi colocado em uma estufa de ventilação forçada durante 3 horas à temperatura de 60°C. Isto foi feito para eliminar totalmente o solvente e a umidade que poderia estar presente na amostra.

A eficiência do método de epoxidação utilizado neste trabalho foi verificado através da análise espectroscópica na região do infravermelho da amostra do copolímero epoxidado (4). Após a verificação de que a reação de epoxidação ocorreu, seria adicionado à mistura reacional NaOH 5N para a neutralização do ácido fórmico.

Além disso, a fim de se melhorar a eficiência da reação de epoxidação alguns parâmetros da metodologia empregada acima foram alterados. Entre eles podemos citar: temperatura, quantidade de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação. Neste caso, a temperatura utilizada durante a reação foi de 60°C, a quantidade peróxido de hidrogênio foi de 32,8 ml e o tempo de reação passou de 24 para 48 horas.

4.3 Caracterização da Morfologia e da Estrutura Química

Para que fossem possíveis a caracterização da morfologia e a caracterização da estrutura química das amostras preparadas, foram realizados ensaios de Análise Térmica Dinâmica - Mecânica (DMTA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Os procedimentos utilizados para a realização desses ensaios estão descritos abaixo.

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

Os ensaios de infravermelho foram realizados em um espectrofotômetro Nicolet do Laboratório de Processos Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Os espectros de infravermelho das amostras do copolímero de poli(estireno-co-butadieno), modificados e não modificados, foram realizados através de filmes finos sobre uma placa de KBr.

4.3.2 Ensaio de Análise Térmica Dinâmico - Mecânico (DMTA)

Neste trabalho, os ensaios realizados de Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) dos filmes obtidos foram feitos no Laboratório de Macromoléculas no Departamento de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP (PMT-EPUSP) em um equipamento DMTA V – Rheometric Scientific. Este experimento tem o objetivo de observar a variação das propriedades físicas e mecânicas com a morfologia nos diversos sistemas poliméricos preparados.

Os filmes estudados foram cortados de maneira a se enquadrarem no porta – amostra utilizado neste ensaio. Em seguida, foi realizada a calibração do equipamento. Foram fornecidos os parâmetros no qual o trabalho foi realizado. Estes foram:

- Frequência oscilatória → *10 Hz* ;
- Intervalo de temperatura → *de -150 °C a 150 °C* ;
- Intervalo para coletar dados → *10 segundos*;
- rampa de temperatura → *2 °C/min*.

Após verificar se as variáveis de calibração estavam dentro dos limites aceitáveis, iniciou-se o ensaio.

Para o estudo do gráfico de módulo de perda de energia *versus* temperatura, onde se necessitou integrar a área abaixo dos picos formados pela curva, foram criadas linhas de base para estes picos.

4.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A amostra de copolímero dibloco poli (estireno-co-butadieno) foi caracterizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) conforme recomendações da norma ASTM E 1356-91. Foi utilizada amostra selada em cadinho de alumínio. A amostra tinha uma massa de aproximadamente 15 mg. A alumina foi utilizada como material de referência. Conforme recomendações do manual da SHIMADZU, utilizou-se o dobro de massa de alumina em relação a amostra do copolímero. Foi utilizada sempre uma atmosfera de hélio com um fluxo de 20 ml/min. A calibração periódica foi feita com Índio (156,6°C) e Chumbo (327,3°C). O ciclo térmico foi realizado conforme as normas ASTM. A taxa de aquecimento utilizada neste trabalho foi de 20°C/min.

4.3.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Para a observação da morfologia dos filmes finos do copolímero estudado foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura XL 30 - Philips, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

Primeiramente foi cortado um pequeno pedaço do filme, de forma a se adequar ao porta - amostras do equipamento. Então, foi realizada a fratura criogênica do material, com auxílio de nitrogênio líquido. As amostras fraturadas foram coladas nos porta - amostras de modo que a fratura ficasse voltada para o lado de cima. Além disso, os filmes finos fraturados foram colocados dentro de um béquer juntamente com Tetraóxido de Ósmio (OsO_4). O béquer foi mantido fechado à temperatura ambiente durante 50 minutos. Este processo teve o objetivo de corar as secções fraturadas com vapores de OsO_4 . Desta maneira, pretendeu-se que o OsO_4 reagisse seletivamente com as ligações oleofínicas, sendo então possível distinguir os domínios de polibutadieno dos domínios de poliestireno. Em seguida, as amostras foram submetidas a um banho de ouro e finalmente levadas ao MEV para a observação da morfologia.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparação dos Filmes

Na tabela 2 encontram-se os solventes e os não solventes do polibutadieno e do poliestireno, respectivamente, conforme referência [3].

TABELA 2: SOLVENTES E NÃO-SOLVENTES PARA O POLI(BUTADIENO) E O POLI(ESTIRENO)

Polímero	Solventes	Não-solventes
Poli(butadieno)	THF, hidrocarbonetos, cetonas superiores, ésteres alifáticos superiores	Álcool, cetonas e ésteres inferiores, soluções hipocloradas, nitrometano, ácidos e alcalinos diluídos, água, propionitrila
Poli(estireno)	Ciclohexano (entre 35°C), ciclohexano/acetona, benzeno, etilbenzeno, fenol/acetona, THF, dioxano, metil etil cetona, etil acetato, glicol formal, dimetil, ciclohexanona, ftalato, 1-nitropropano, disulfeto de carbono, hidrocarbonetos alifáticos clorados inferiores, tributilfosfato,	Hidrocarbonetos saturados, álcools, fenol, diols, éter dietil, éter glicol, acetona, ácido acético, tri(cloroetil)fosfato, 4-tetrafluorbenzeno (abaixo de 10°C), isobutil ftalato, tricresol fosfato

Foram utilizados três solventes, para induzir diferentes graus de separação de fase no copolímero poli(estireno-co-butadieno). São eles: Tetrahydrofurano (THF), Heptano e Clorofórmio. Baseado na Tabela 2, observa-se que o THF dissolve tanto o poli(estireno) quanto o poli(butadieno). Já o heptano é solvente para o poli(butadieno) e não-solvente para o poli(estireno), enquanto o clorofórmio dissolve o poli(estireno) devido a polaridade

apresentada pela ressonância das duplas ligações existentes no anel aromático da cadeia do estireno e não dissolve o butadieno, pois este não apresenta polaridade.

Os filmes obtidos para análise apresentavam as seguintes características:

- ausência de bolhas;
- espessura da ordem de 0,2 mm.

Neste trabalho os filmes estudados são nomeados de acordo com a quantidade do copolímero poli(estireno-co-butadieno) existente e a quantidade de solvente utilizada para a dissolução do material. Exemplo: o filme formado com 5% de material e 95% do solvente THF é nomeado como "5% copolímero + 95% THF", mesmo sabendo que o solvente foi evaporado.

5.2 Reação de Epoxidação

As tentativas de modificar o copolímero poli(estireno-co-butadieno) abrindo as duplas ligações existentes nas moléculas de butadieno e adicionando um átomo de oxigênio ao copolímero não foram bem sucedidas.

Através da caracterização por infravermelho (FTIR) não foi observada a banda relativa as novas ligações C — O que deveriam surgir no espectro. Essas bandas estariam na faixa de frequência 1250 cm^{-1} (estiramento simétrico), $950\text{-}810\text{ cm}^{-1}$ (estiramento assimétrico), $840\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ (banda de $12\text{ }\mu\text{m}$), e $3050\text{-}2990\text{ cm}^{-1}$ (estiramento de CH do anel oxirano)[43].

Na Figura 21 se encontram os espectros das duas tentativas de epoxidação onde é visto que o oxigênio não foi inserido na estrutura química do material.

A terceira tentativa de modificação não foi analisada por espectroscopia de infravermelho devido a problemas técnicos no equipamento de FTIR.

Alguns aspectos que podem ter prejudicado a eficiência do experimento, fazendo com que não se concretiza-se, estão descritos abaixo.

- Foram observadas bolhas na superfície da solução logo após a adição de ácido fórmico e do peróxido de hidrogênio e, isto pode ter sido ocasionado pela evaporação do oxigênio fornecido pelo peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que deveria ter se fixado na estrutura do copolímero. Esta formação de bolhas deveu-se à agitação constante em que a solução estava submetida.

- O ácido fórmico pode não ter agido com a eficiência que era esperada, abrindo uma pequena quantidade de duplas ligações das moléculas de butadieno, o que acarretou um rendimento mínimo, não constatado pelo FTIR.

5.3 Caracterização da Morfologia e da Estrutura Química

5.3.1 Espectroscopia de Infravermelho

Primeiramente são apresentados espectros de infravermelho dos solventes puros; Tetrahydrofurano (THF), Heptano e o Clorofórmio, seguidos do espectro do copolímero poli(estireno-co-butadieno) também puro. Para efeito de possíveis comparações os espectros de infravermelho do poliestireno e do polibutadieno também são apresentados. Finalmente, os espectros fornecidos pelas amostras preparadas são mostrados.

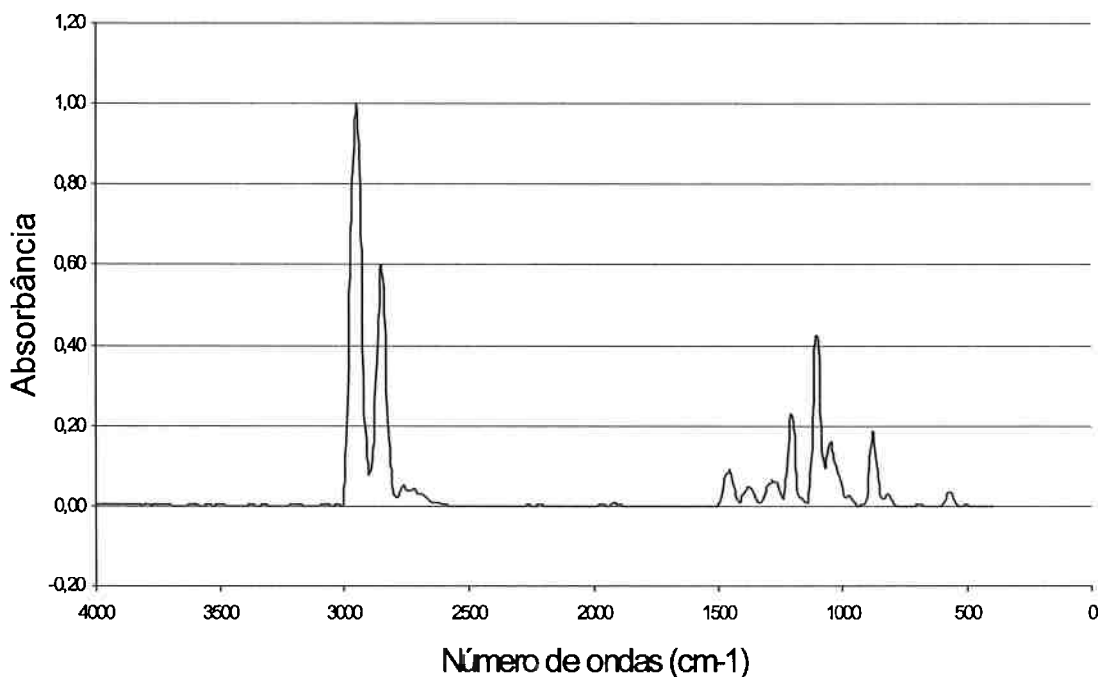


FIGURA 9: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO SOLVENTE TETRAHIDROFURANO (THF).

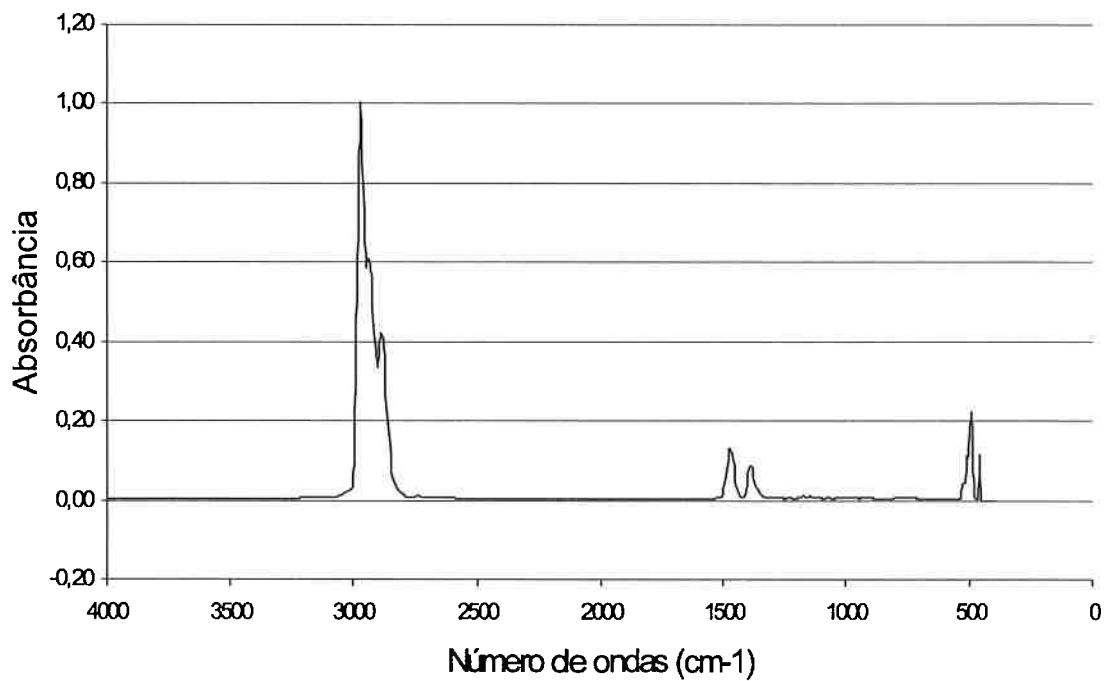


FIGURA 10: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO SOLVENTE HEPTANO.

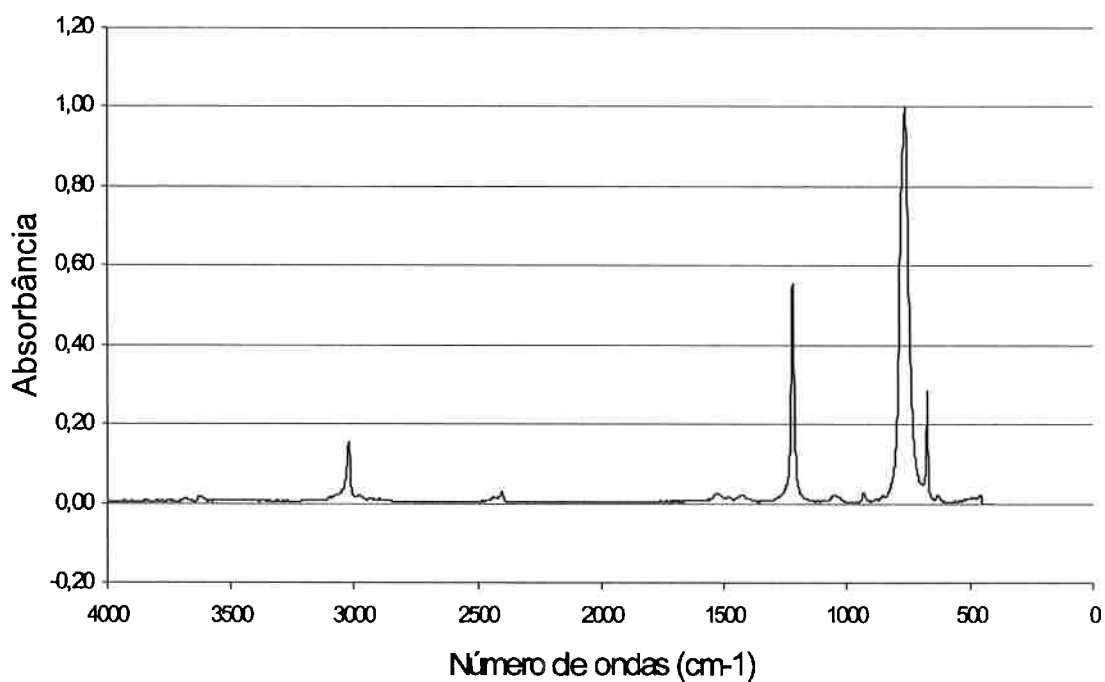


FIGURA 11: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO SOLVENTE CLOROFÓRMIO.

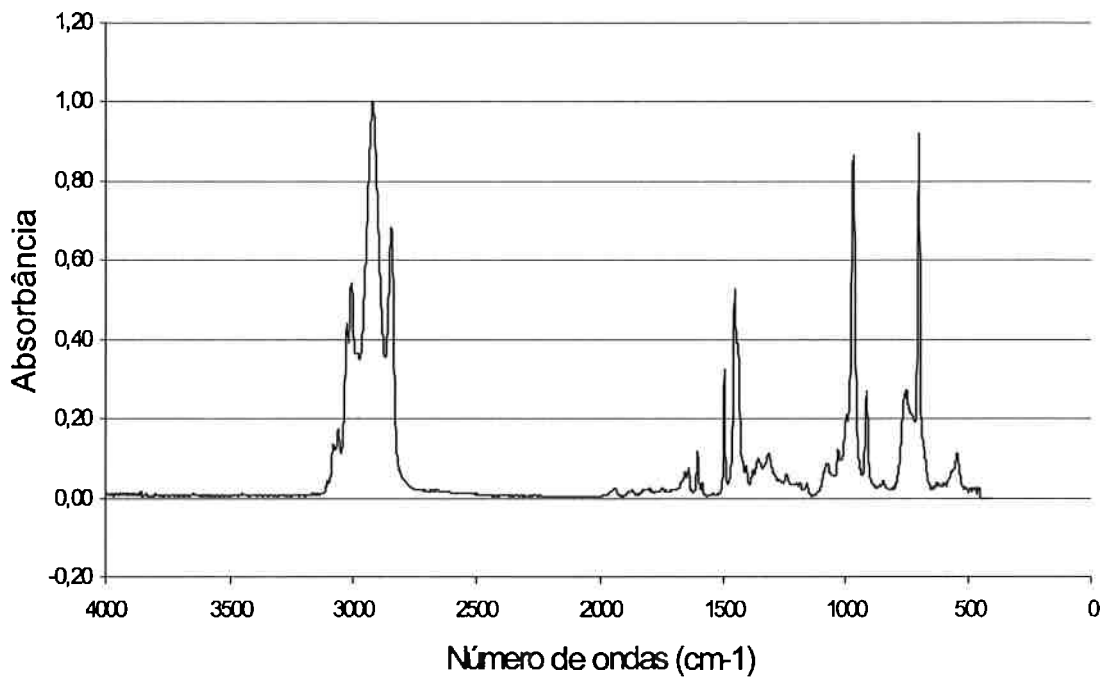


FIGURA 12: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO COPOLÍMERO POLI(ESTIRENO-CO-BUTADIENO).

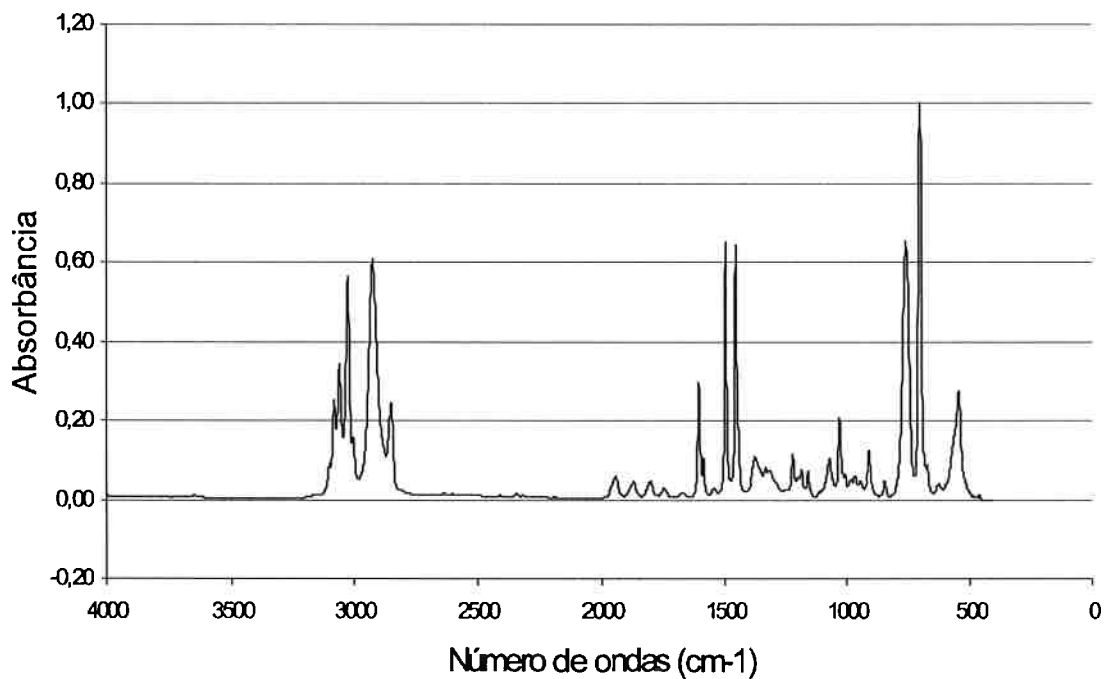


FIGURA 13: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO MATERIAL POLIESTIRENO.

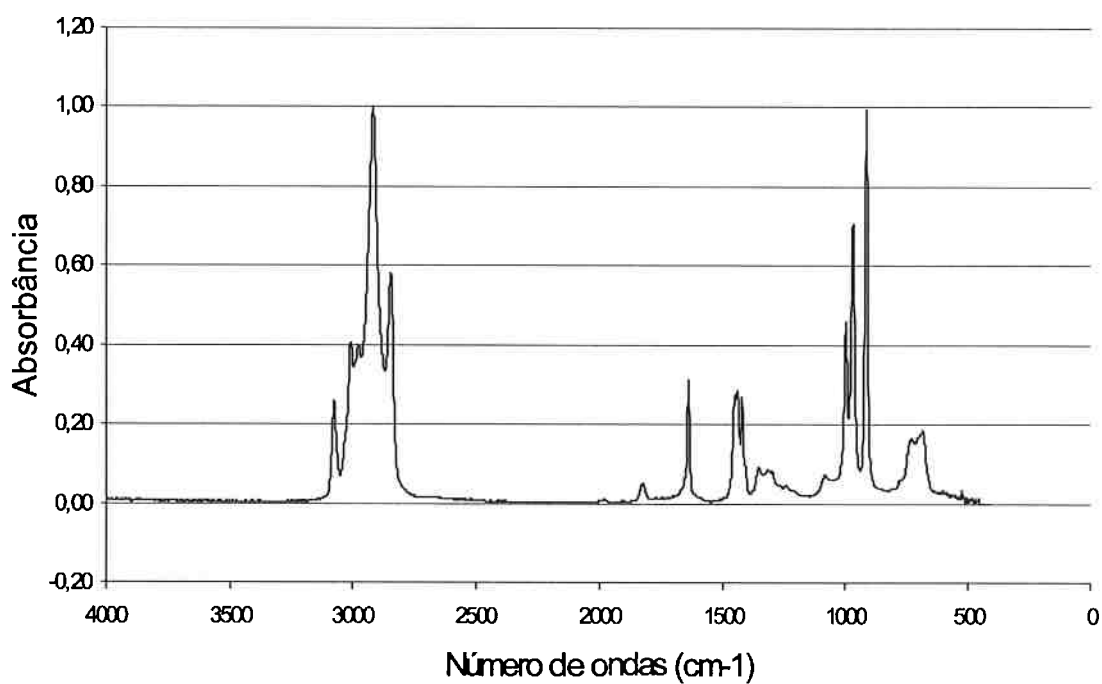


FIGURA 14: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO MATERIAL POLIBUTADIENO.

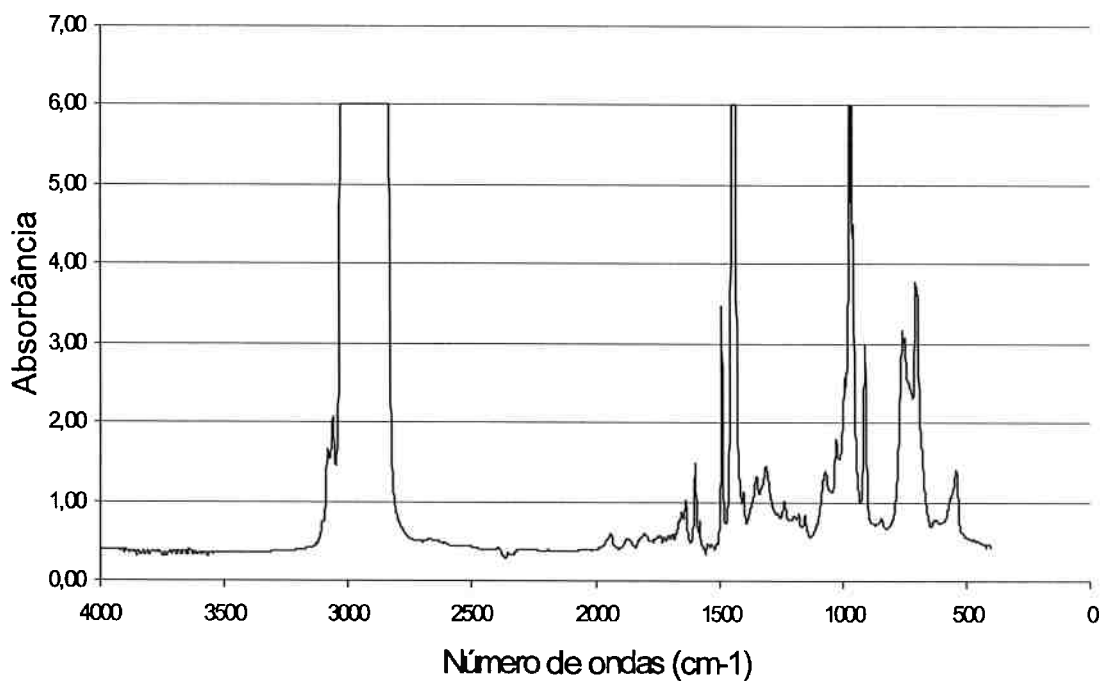


FIGURA 15: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 5% COPOLÍMERO + 95% HEPTANO.

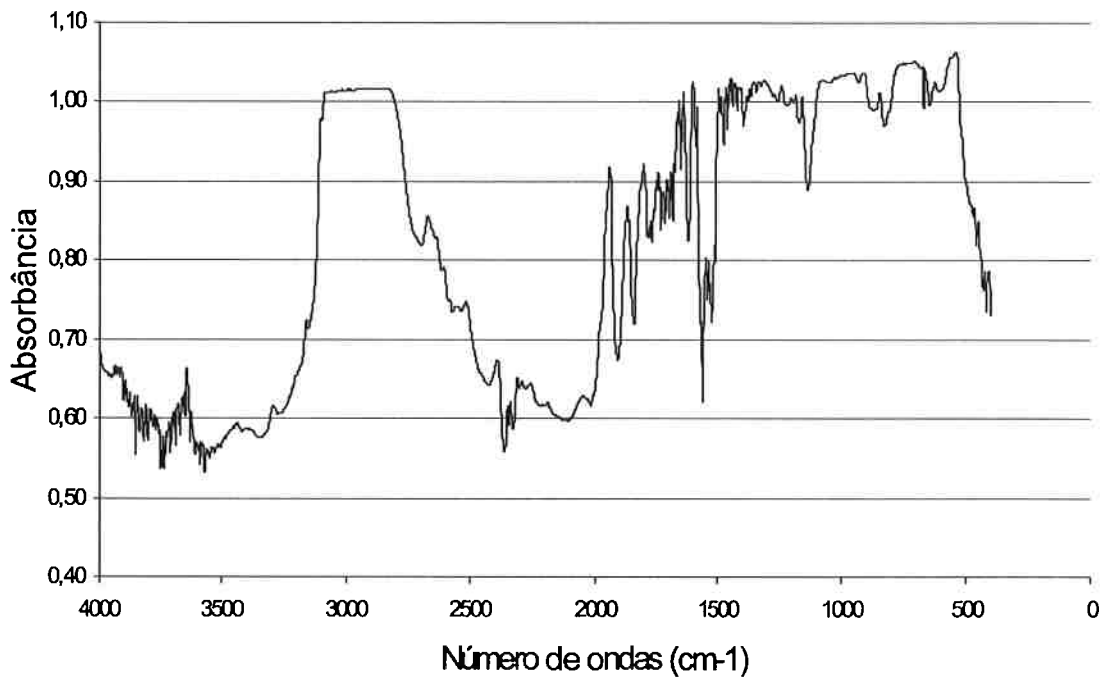


FIGURA 16: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% HEPTANO.

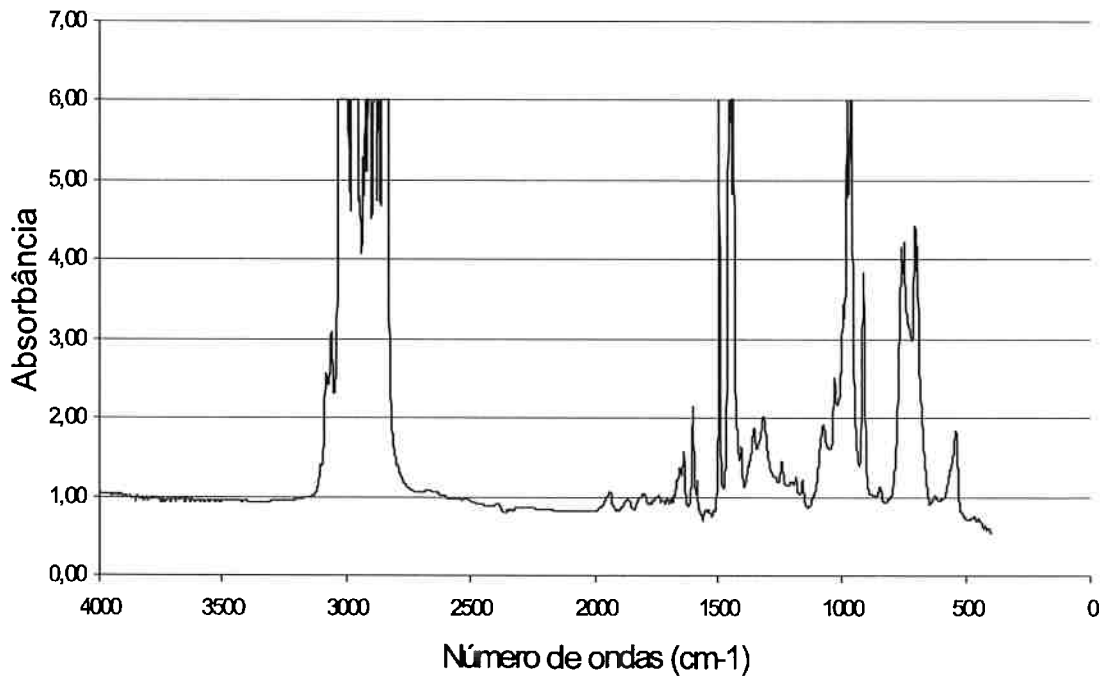


FIGURA 17: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 5% COPOLÍMERO + 95% THF.

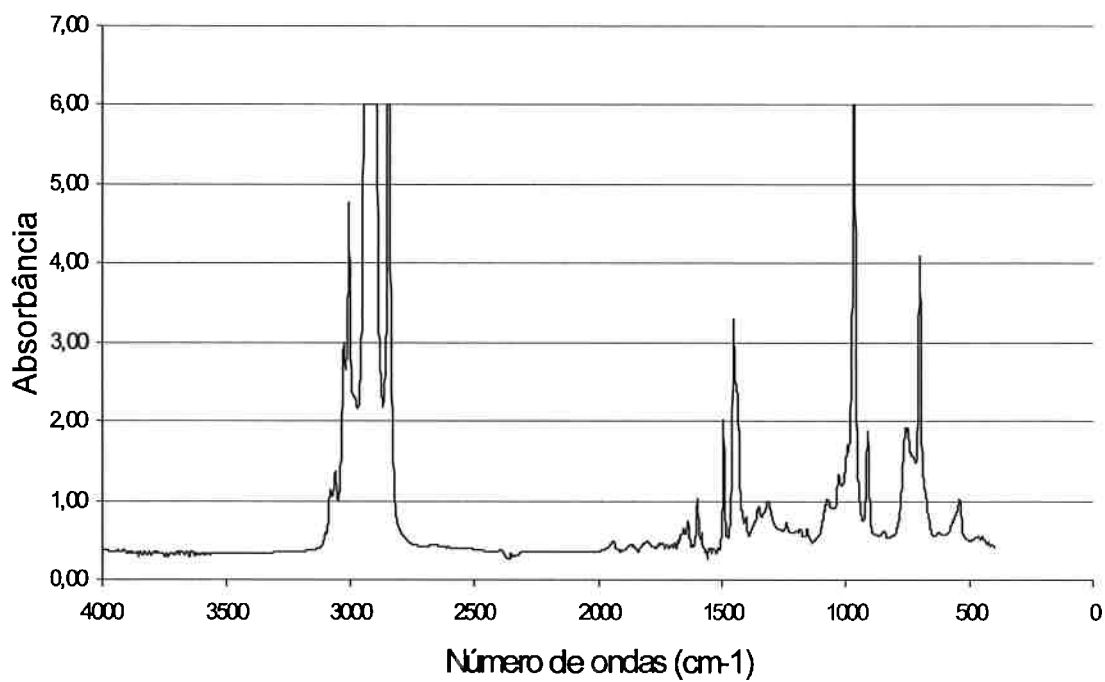


FIGURA 18: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% THF.

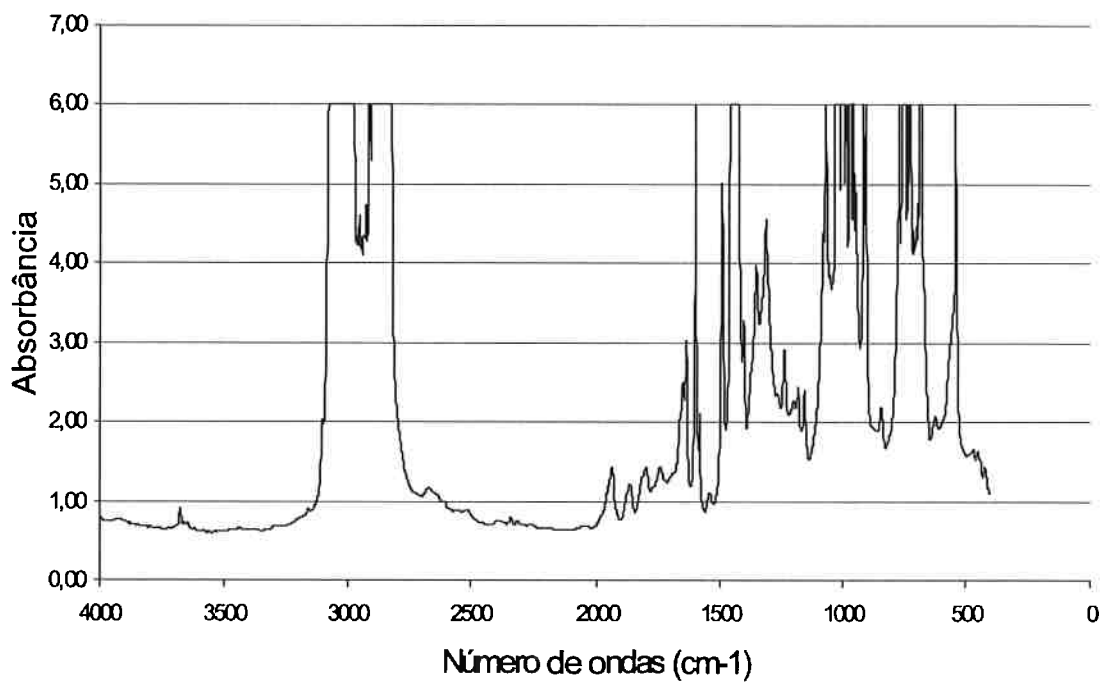


FIGURA 19: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 5% COPOLÍMERO + 95% CLOROFÓRMIO.

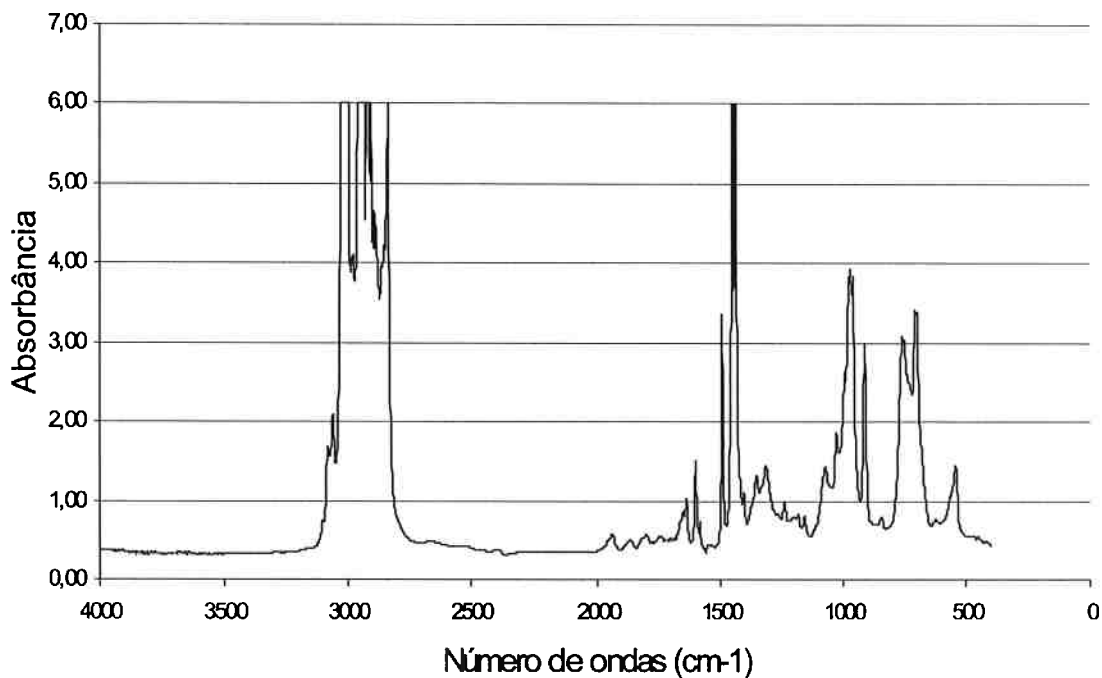
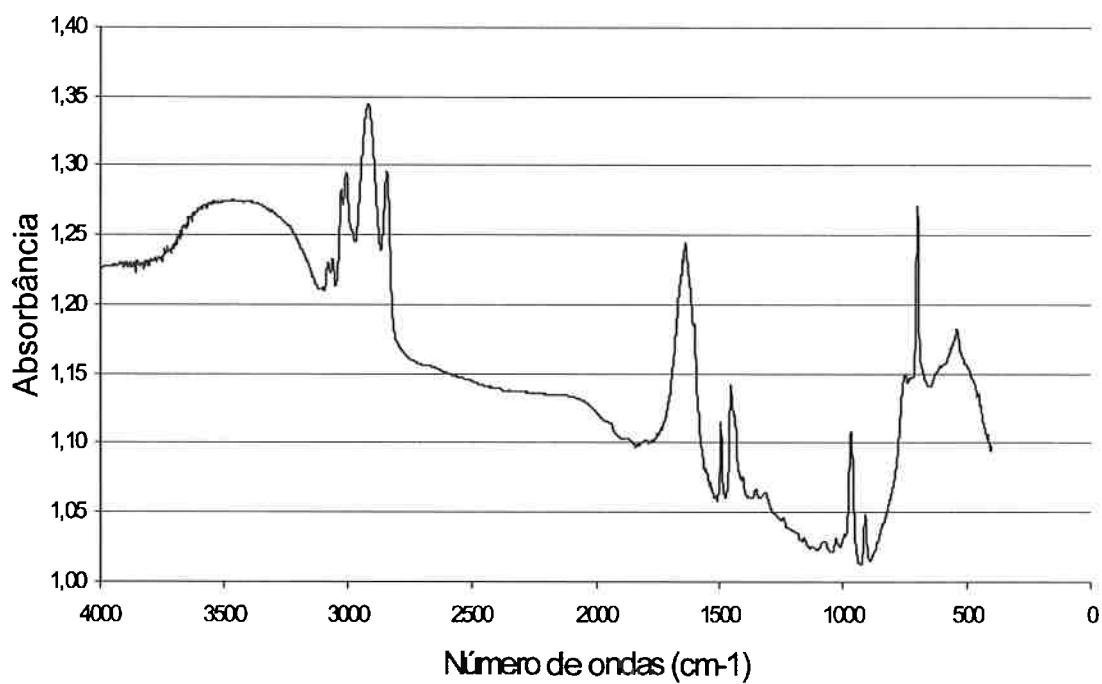
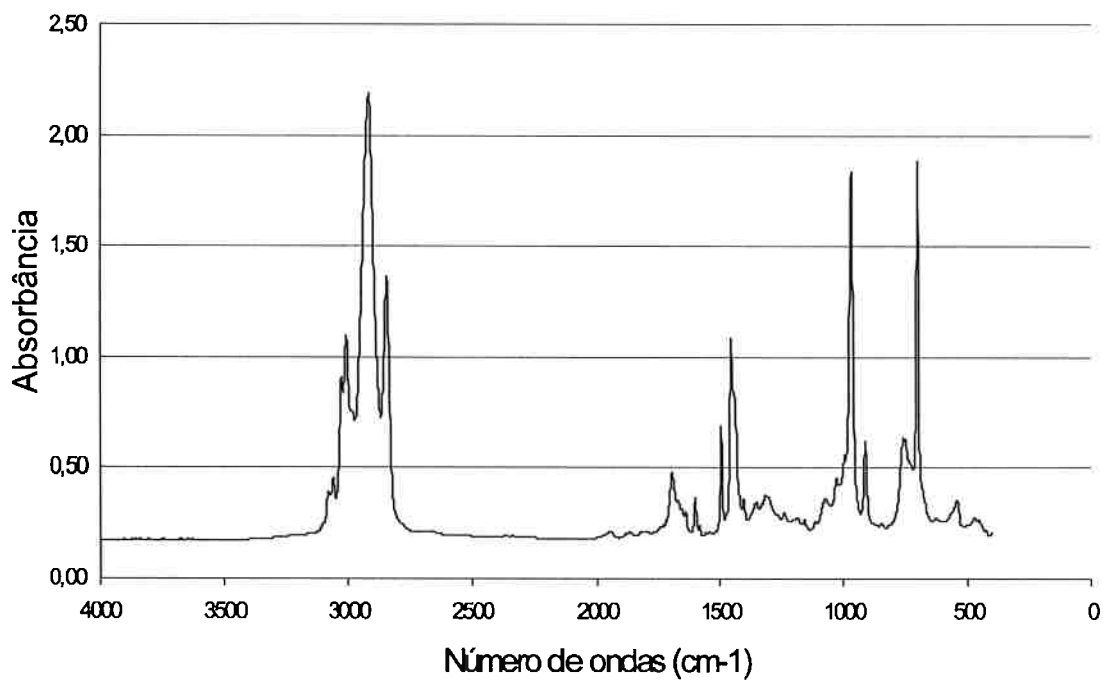


FIGURA 20: ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% CLOROFÓRMIO



(a)



(b)

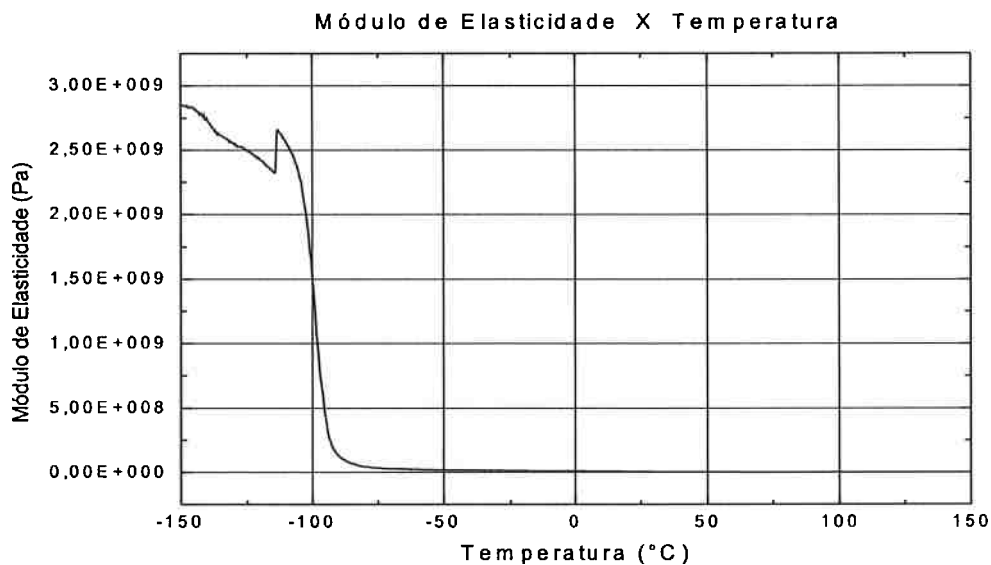
FIGURA 21: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO: (A) PRIMEIRA TENTATIVA DE MODIFICAÇÃO DO COPOLÍMERO (B) SEGUNDA TENTATIVA DE MODIFICAÇÃO.

Pode ser observado que os espectros das amostras saturaram, isto é, estouraram a escala da absorbância. Isto foi provocado pela transparência não ideal dos filmes formados e pela espessura dos filmes, ou seja, filmes mais finos formariam espectros mais limpos. Este fato não foi considerado determinante já que o objetivo deste ensaio era mostrar as bandas de absorção das amostras, e estas são mostradas.

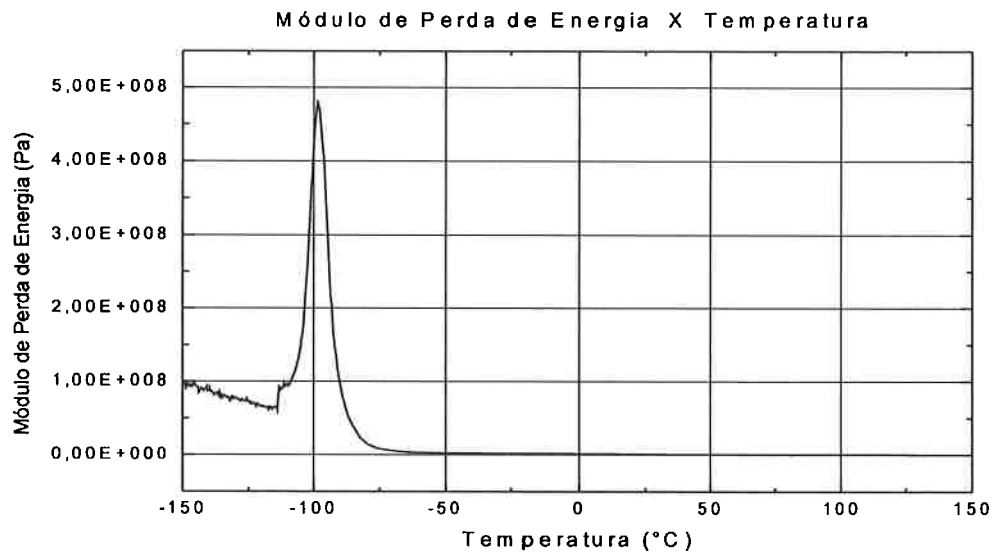
5.3.2 Ensaio de Análise Térmica Dinâmico - Mecânico (DMTA)

Neste tópico encontram-se os gráficos de Análise Térmica Dinâmica-Mecânica de todas as amostras. Em seguida, na Tabela 3, são apresentadas as características dos picos encontrados na curva de módulo de perda de energia *versus* temperatura. Nota-se que a área do pico, apresentado na Tabela 3, é considerada a quantidade medida do comportamento de amortecimento do material.

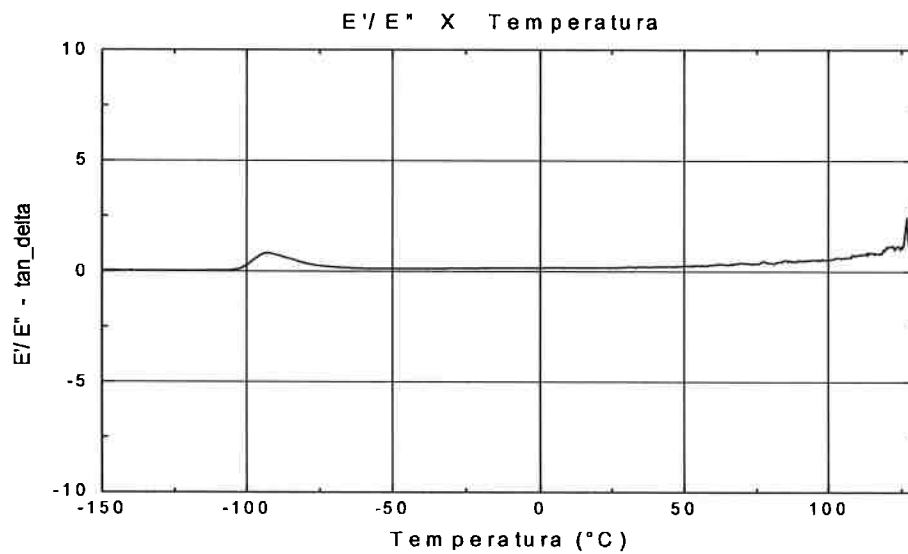
5.3.2.1 Amostras de heptano



(a)

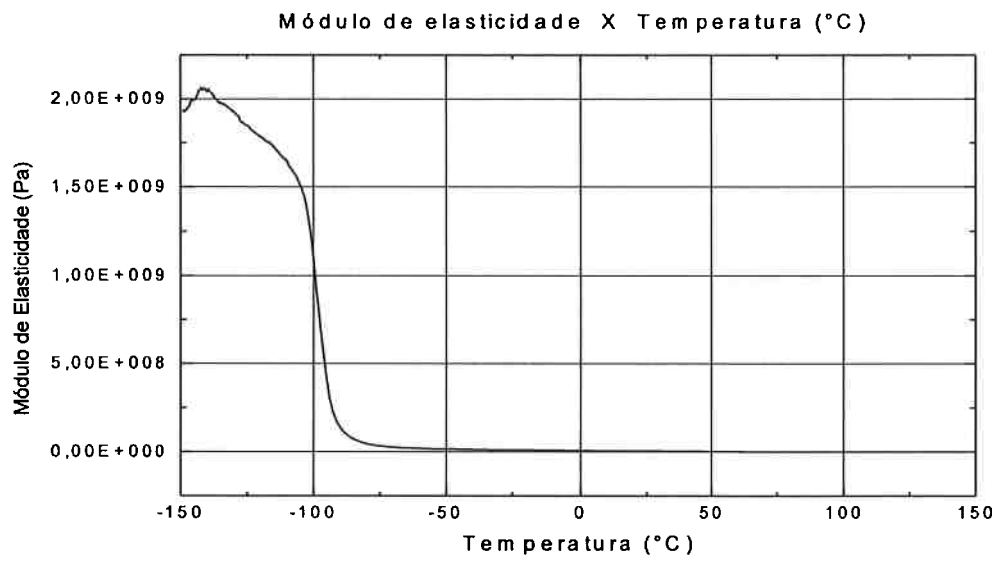


(b)

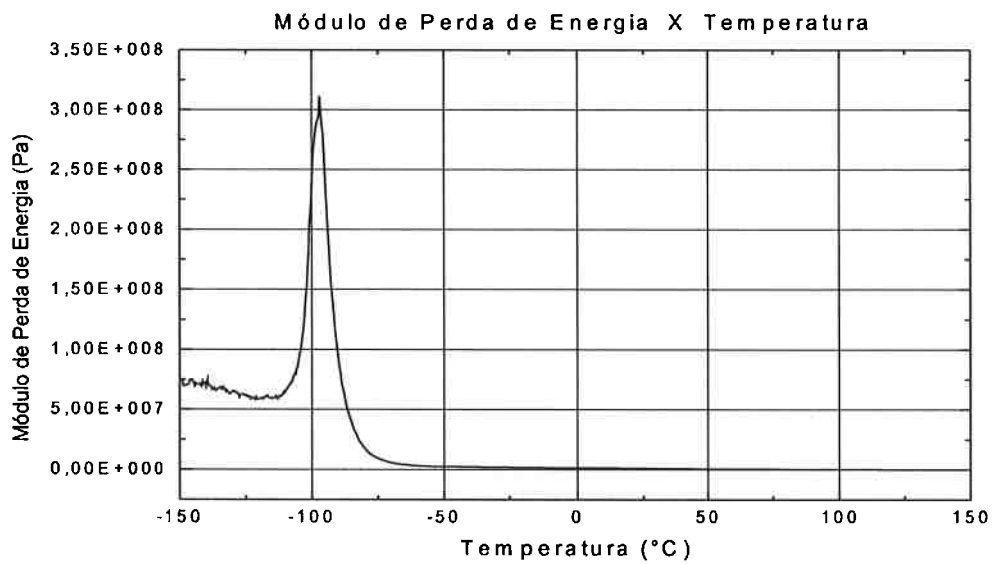


(c)

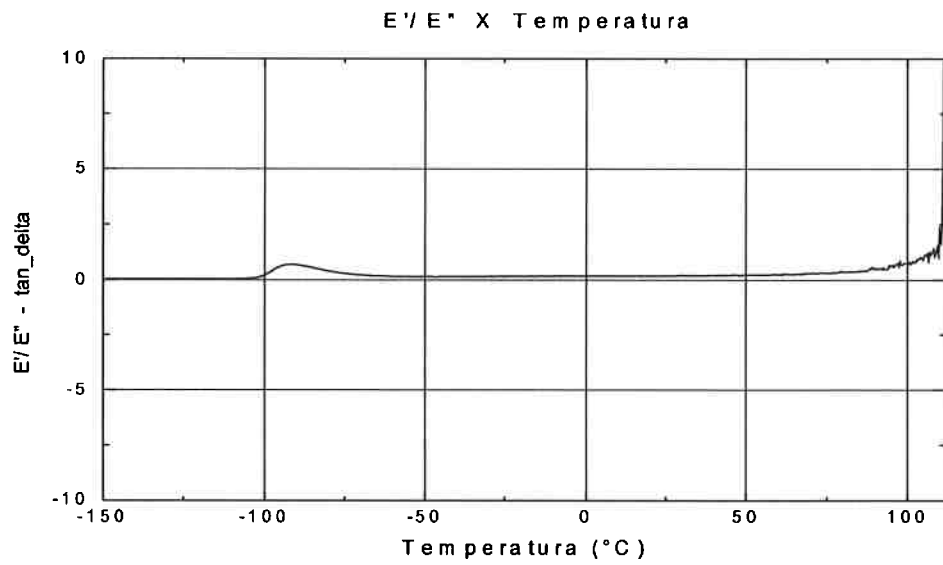
FIGURA 22: AMOSTRA 5% COPOLÍMERO + 95% HEPTANO (A) GRÁFICO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE *VERSUS* TEMPERATURA (B) GRÁFICO DO MÓDULO DE PERDA DE ENERGIA *VERSUS* TEMPERATURA (C) GRÁFICO DO TAN_DELTA *VERSUS* TEMPERATURA



(a)



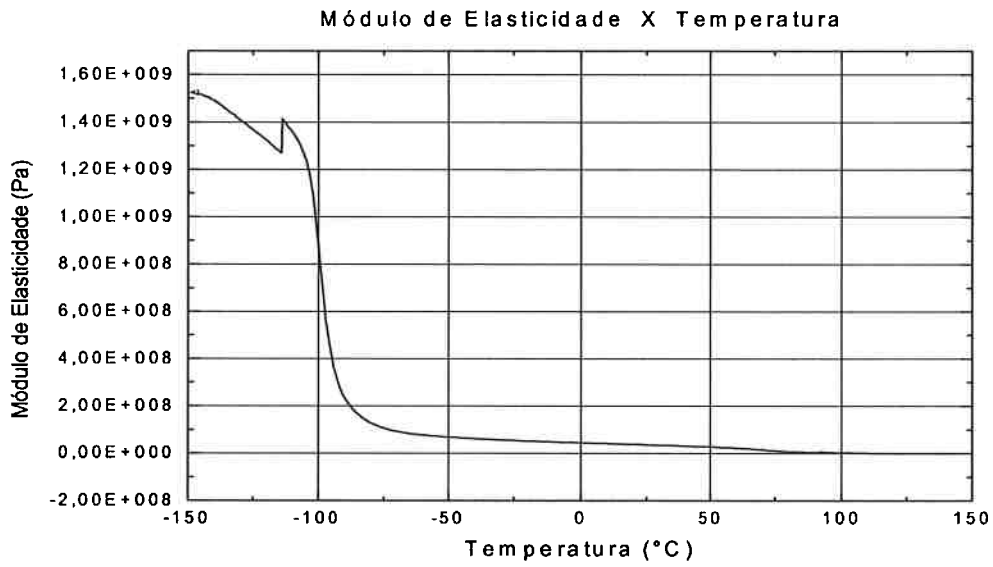
(b)



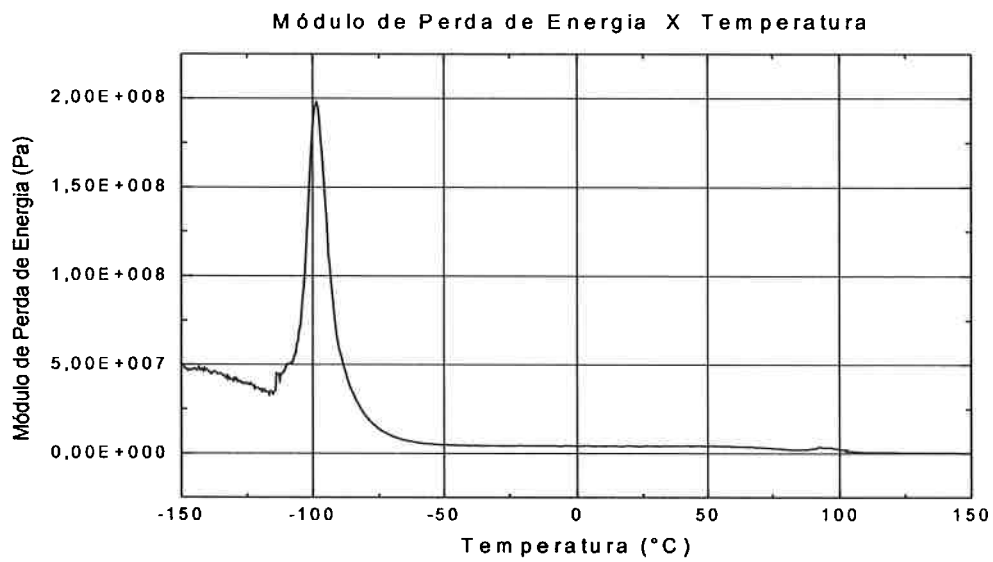
(c)

FIGURA 23: AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% HEPTANO (A) GRÁFICO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE *VERSUS* TEMPERATURA (B) GRÁFICO DO MÓDULO DE PERDA DE ENERGIA *VERSUS* TEMPERATURA (C) GRÁFICO DO TAN_DELTA *VERSUS* TEMPERATURA

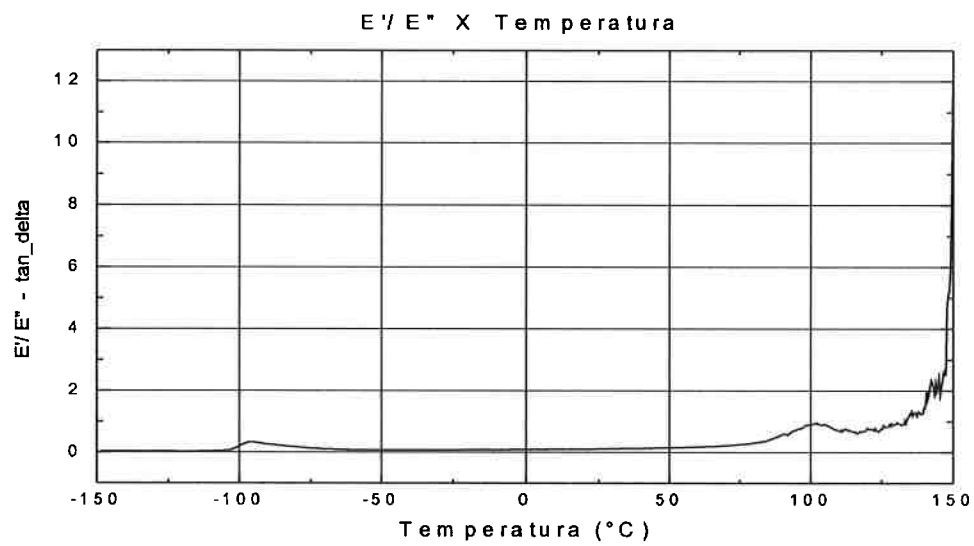
5.3.2.2 Amostras de THF



(a)

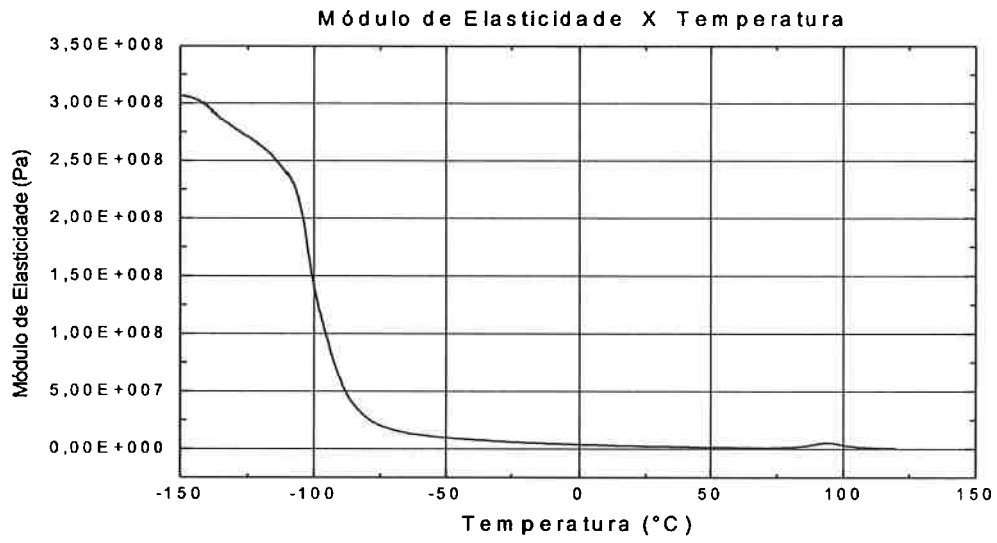


(b)

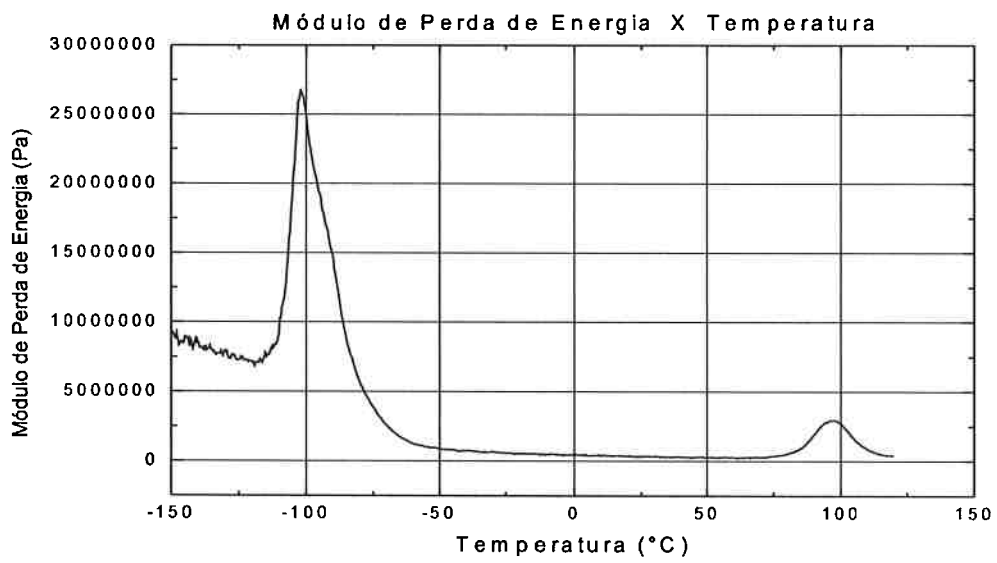


(c)

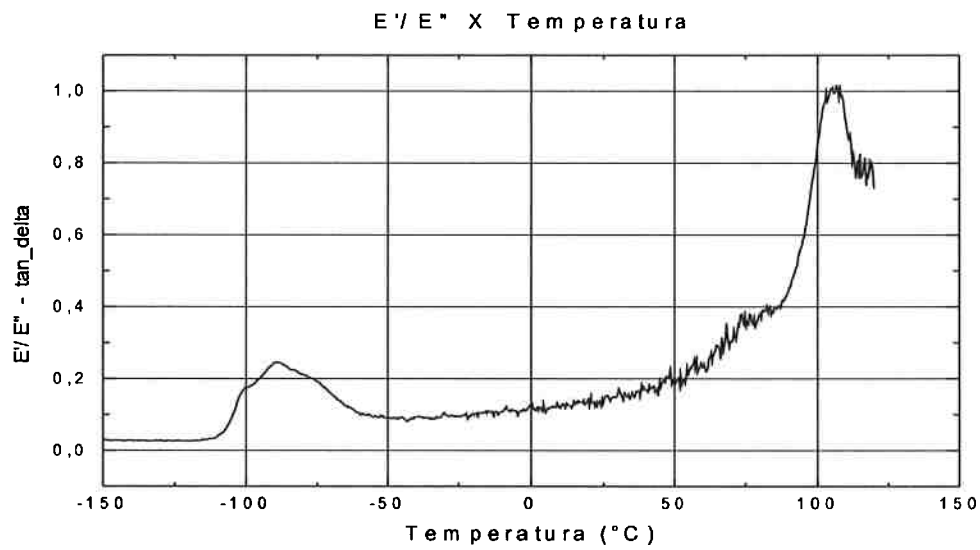
FIGURA 24: AMOSTRA 5% COPOLÍMERO + 95% THF (A) GRÁFICO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE *VERSUS* TEMPERATURA (B) GRÁFICO DO MÓDULO DE PERDA DE ENERGIA *VERSUS* TEMPERATURA (C) GRÁFICO DO TAN_DELTA *VERSUS* TEMPERATURA



(a)



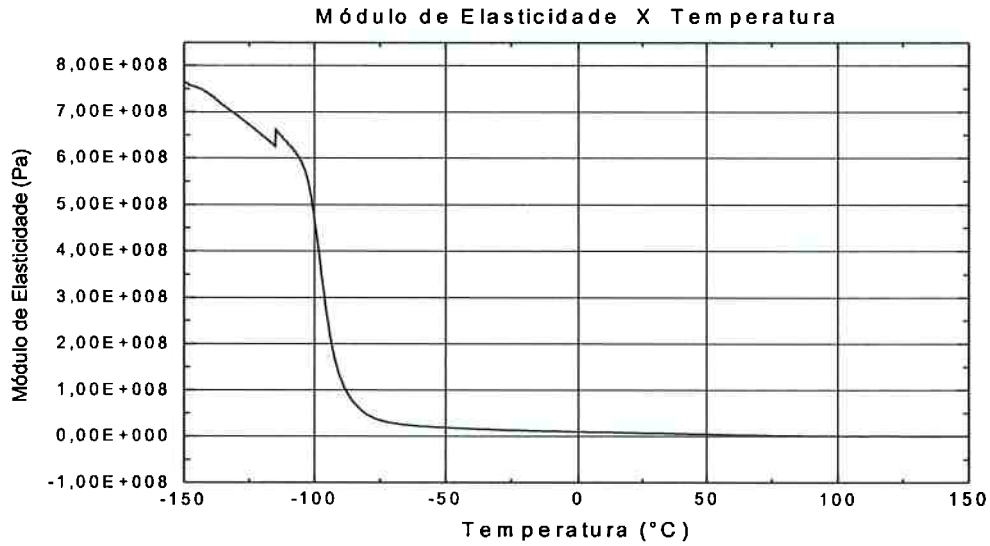
(b)



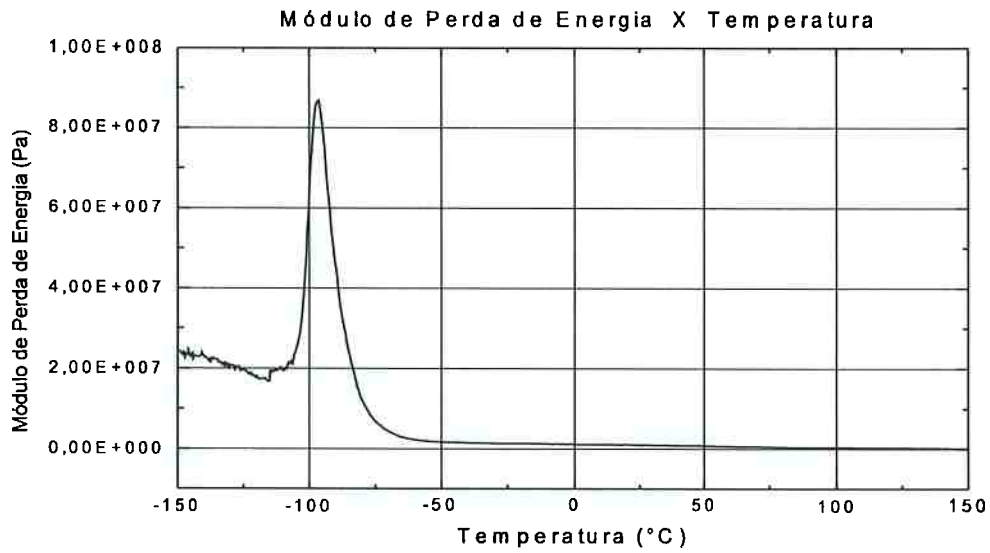
(c)

FIGURA 25: AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% THF (A) GRÁFICO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE *VERSUS* TEMPERATURA (B) GRÁFICO DO MÓDULO DE PERDA DE ENERGIA *VERSUS* TEMPERATURA (C) GRÁFICO DO TAN_DELTA *VERSUS* TEMPERATURA

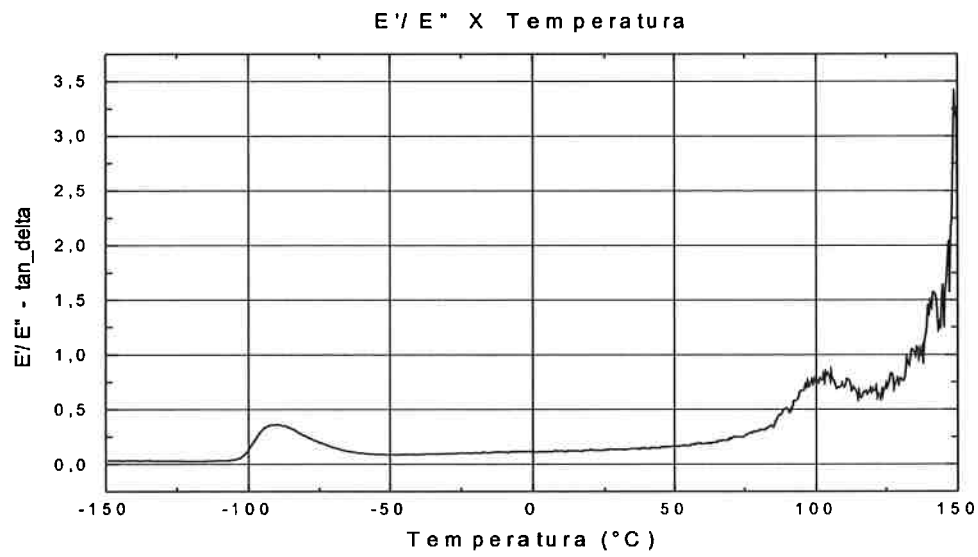
5.3.2.3 Amostras de clorofórmio



(a)

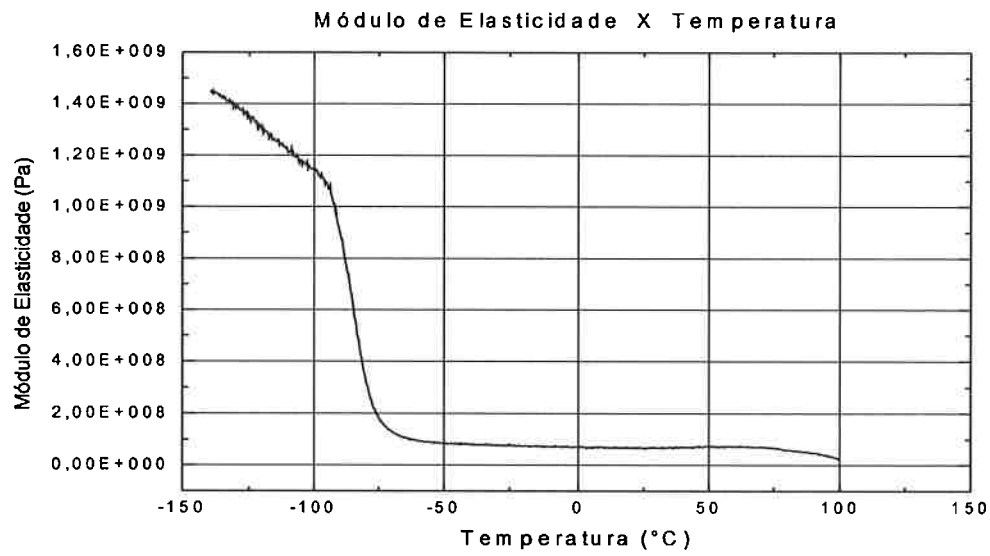


(b)

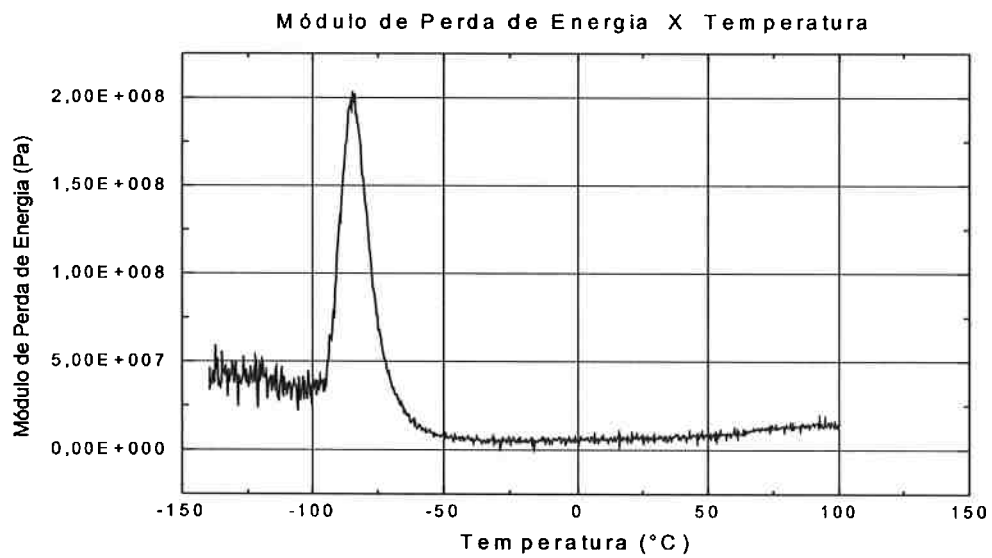


(c)

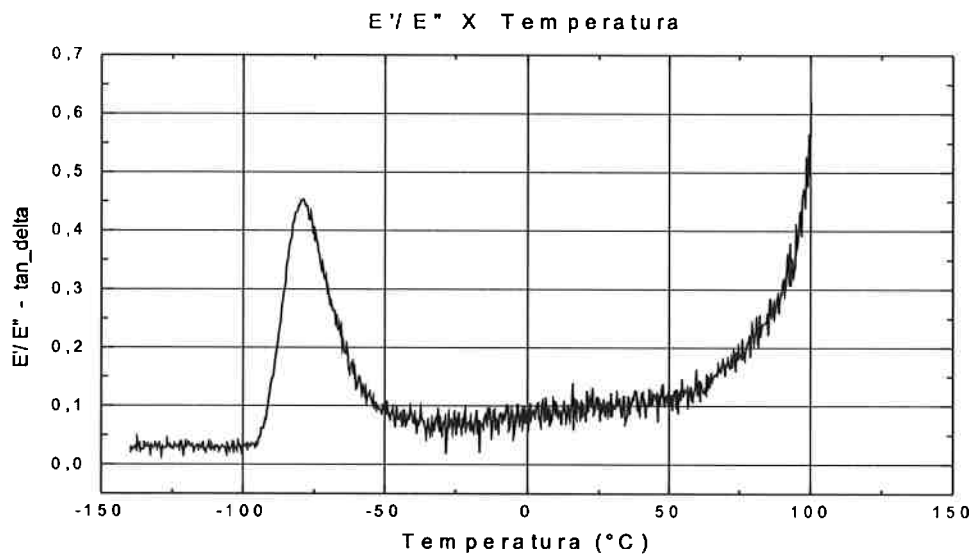
FIGURA 26: AMOSTRA 5% COPOLÍMERO + 95% CLOROFÓRMIO (A) GRÁFICO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE *VERSUS* TEMPERATURA (B) GRÁFICO DO MÓDULO DE PERDA DE ENERGIA *VERSUS* TEMPERATURA (C) GRÁFICO DO TAN_DELTA *VERSUS* TEMPERATURA



(a)



(b)



(c)

FIGURA 27: AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% CLOROFÓRMIO (A) GRÁFICO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE *VERSUS* TEMPERATURA (B) GRÁFICO DO MÓDULO DE PERDA DE ENERGIA *VERSUS* TEMPERATURA (C) GRÁFICO DO TAN_DELTA *VERSUS* TEMPERATURA

**TABELA 3: CÁLCULO DAS ÁREAS ABAIXO DA CURVA FORNECIDA PELO GRÁFICO
MÓDULO DE PERDA DE ENERGIA *VERSUS* TEMPERATURA.**

Amostra	Temperatura do pico	Área do pico	Altura do pico
5% copolímero + 95% heptano	-98,56	3,38117E9	4,00092E8
10% copolímero + 90% heptano	-97,03	2,28612E9	2,5936E8
5% copolímero + 95% clorofórmio	-96,34	7,07058E8	6,74802E7
10% copolímero + 90% clorofórmio	-84,78	9,66787E8	7,86288E7
5% copolímero + 95% THF	-98,56	1,42251E9	1,54153E8
10% copolímero + 90% THF	-102,15	2,56432E8	1,81068E7

Neste ensaio de DMTA constatou-se que, com exceção da amostra 10% copolímero + 90% THF, os materiais analisados não apresentaram duas fases, somente a elastomérica, pois as curvas do módulo de perda de energia *versus* temperatura não mostraram o pico relativo ao poliestireno. Na Figura 24b são observadas duas fases, a elastomérica e a rígida, pois se observa a existência de dois picos na curva módulo de perda de energia *versus* temperatura. Este segundo pico deve-se a segunda transição vítrea da amostra, que apresenta uma pequena capacidade de amortecimento conforme a quantidade medida através da área abaixo do respectivo pico. Os dados desse pico se encontram na tabela 4.

TABELA 4: CÁLCULO DA ÁREA DO SEGUNDO PICO EXISTENTE NA AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% THF.

Amostra	Temperatura do pico	Área do pico	Altura do pico
10% copolímero + 90% THF (2º pico)	97,38	3,88848E7	2,42709E6

Com base na Tabela 3 é constatado que para diferentes solventes e diferentes concentrações de material a capacidade de amortecimento sofre alteração. Os filmes que utilizaram o heptano como solvente foram os que apresentaram maiores capacidades de amortecimento para a fase elastomérica em relação aos outros, sendo que a amostra de 5% copolímero + 95% heptano teve esta propriedade um pouco maior que a amostra 10% copolímero + 90% heptano. O filme de 5% copolímero + 95% THF tem a terceira maior capacidade de amortecimento sendo seguido pelas amostras 10% copolímero + 90% clorofórmio e a 5% copolímero + 95% clorofórmio, respectivamente. O filme de 10% copolímero + 90% THF apresentou a menor capacidade de armazenamento, mas foi o único que apresentou duas áreas de amortecimento, uma para cada fase do copolímero, e as duas áreas apresentadas por esta amostra somada são 2,953168E8, que continua sendo o menor valor.

O heptano é um solvente seletivo para a fase elastomérica, o polibutadieno, e as amostras dissolvidas nele apresentaram as maiores capacidades de amortecimento e nestas amostras a fase rígida não foi observada. O clorofórmio é um bom solvente para o poliestireno, mas na análise de DMTA, os filmes que utilizaram este solvente não apresentaram a curva relativa à fase rígida, mostrou somente as curvas relativas ao polibutadieno e os menores valores para a capacidade de amortecimento. O THF dissolve os dois monômeros do copolímero, mas somente a amostra 10% copolímero + 90% THF apresentou a separação das duas fases.

Nas figuras 22a, 24a e 26a, ocorreu um “deslizamento” do filme no equipamento e este fato pode ser observado nos gráficos na temperatura aproximadamente de -115°C, onde há uma descontinuidade da curva do módulo de elasticidade. Esse deslize não influenciou nos resultados no decorrer do ensaio.

As amostras que utilizaram o solvente clorofórmio, Figuras 26 e 27, ocorreu a quebra dos filmes próximo à temperatura da transição vítrea do poliestireno. O motivo do ocorrido se deve à espessura dos filmes que foi menor que a ideal para a realização dos ensaios. Isso não acarretou problemas ao estudo dos gráficos, sendo que somente prejudicou a visualização da faixa da temperatura de transição vítrea do poliestireno, que poderia ter sido confirmada com o ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), experimento este que não fez parte deste projeto.

5.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 28 encontram-se os gráficos plotados a partir dos dados do ensaio de DSC. Em (a) pode-se observar a transição vítrea do bloco de polibutadieno, no 1º ciclo de aquecimento, enquanto em (b) é mostrado o pico relativo a transição vítrea do bloco de poliestireno, obtido no 2º ciclo de aquecimento.

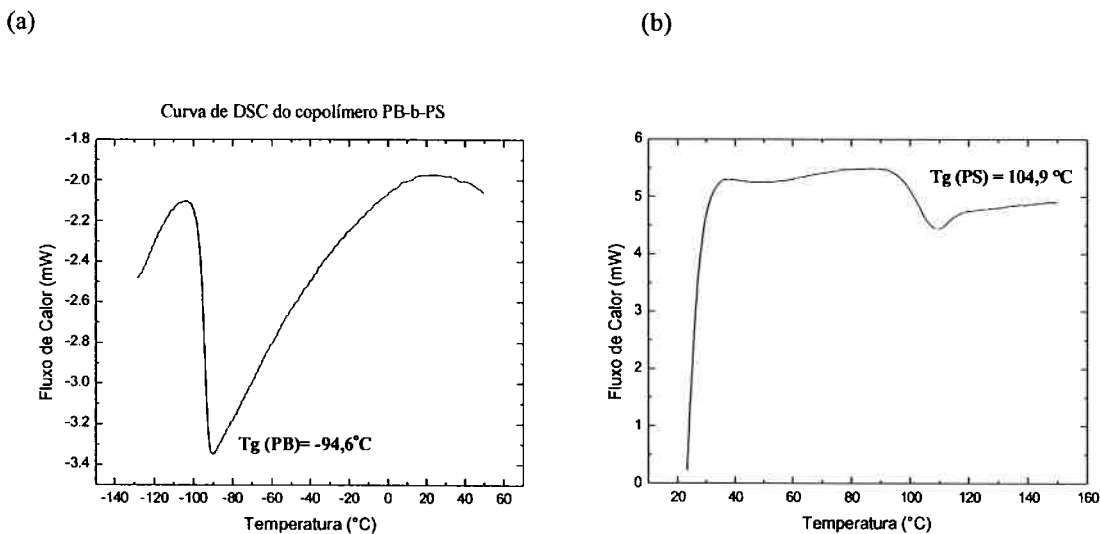


FIGURA 28: CURVAS DE DSC (A)RELATIVO AO BLOCO DE PB (B)RELATIVO AO BLOCO DE PS

Esse comportamento é similar àqueles observados para os homopolímeros de polibutadieno (-102°C"trans" ; -58°C"cis") e poliestireno (100 a 105°C) da literatura[3]. Nenhuma outra transição foi observada.

5.3.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As fotos obtidas no MEV são apresentadas em seguida.

Não foi possível apresentar as fotos das amostras que utilizaram o solvente heptano. Isto provavelmente aconteceu devido à má condutibilidade elétrica do material, ou seja, o banho de ouro sobre o material não funcionou, em consequência não foi possível ter uma imagem das duas amostras que utilizaram o heptano como solvente.

Os filmes que foram "tingidos" com o tetraóxido de ósmio foram estudados e apresentaram resultado insatisfatório, semelhante as fotos 30, 31 e 32.

5.3.4.1 Amostras de THF

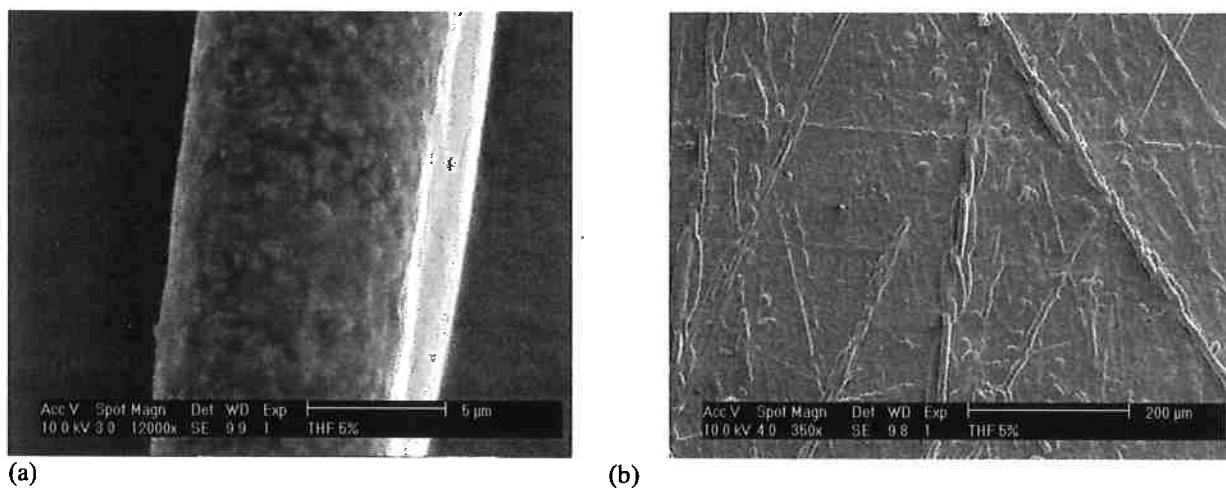


FIGURA 29: AMOSTRA 5% COPOLÍMERO + 95% THF (A) AUMENTO 12.000X (B) AUMENTO 350X.

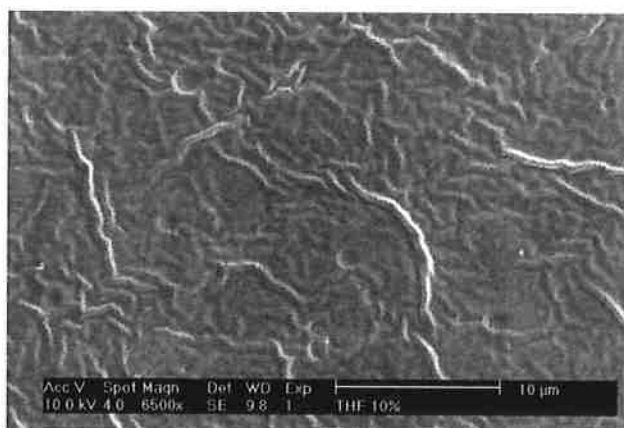
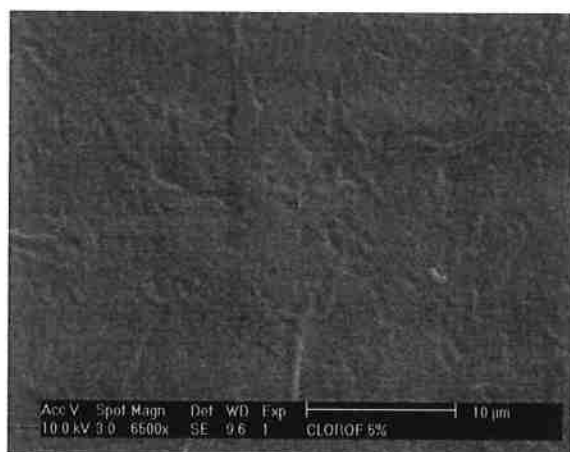
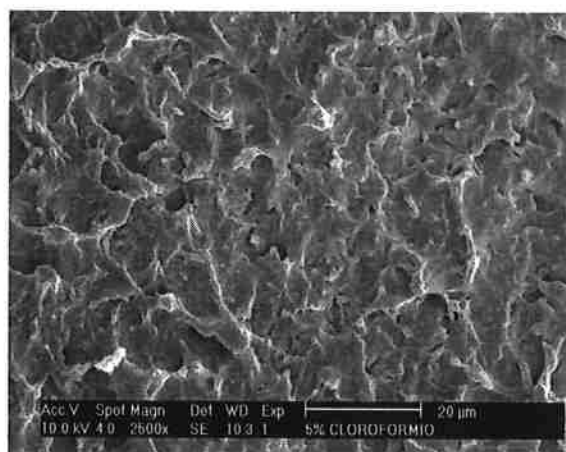


FIGURA 30: AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% THF. AUMENTO 6500X.

5.3.4.2 Amostras de clorofórmio

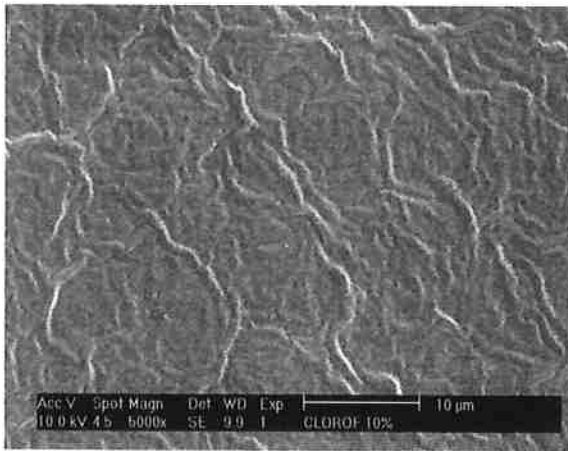


(a)



(b)

FIGURA 31: AMOSTRA 5% COPOLÍMERO + 95% CLOROFÓRMIO (A) AUMENTO 6500X (B) AUMENTO 2500X.



(a)



(b)

FIGURA 32: AMOSTRA 10% COPOLÍMERO + 90% CLOROFÓRMIO (A) AUMENTO 5000X (B) AUMENTO 8000X.

As fotos do MEV apresentadas neste trabalho não foram consideradas satisfatórias, elas não ajudaram a tirar conclusões sobre a morfologia dos materiais analisados.

6 CONCLUSÕES

Os filmes formados a partir de diferentes solventes e diferentes concentrações do copolímero poli(estireno-co-butadieno) apresentaram capacidades de amortecimento diferentes, portanto o solvente e a concentração do material provocaram comportamentos mecânicos distintos.

Pela análise de DMTA foi constatado que não houve a separação de fases que era esperada. Com exceção do filme de 10% copolímero + 90% THF, todos os outros mostraram apenas a fase elastomérica, a que está em maior quantidade no material analisado.

O copolímero poli(estireno-co-butadieno) utilizado neste trabalho (30% estireno, 80% dibloco) apresenta um índice de fluidez de 10g /10 min e viscosidade (Brookfield, 25% em tolueno, 25°C) 8,5 poise e esses dados apontam para um material de massa molecular baixa. Por isso, a separação de fase deste material é muito difícil, pois o bloco de poliestireno fica camuflado no bloco de polibutadieno, explicando porque em 5 das 6 amostras a fase rígida não foi observada nas análises.

As amostras que foram obtidas a partir do mesmo solvente, mudando apenas a concentração do material, as capacidades de amortecimento apresentaram valores próximos, da mesma ordem de grandeza. Já para amostras que foram confeccionadas com solventes diferentes apresentaram valores bem diferentes. Portanto o solvente é um fator fundamental para modificar a capacidade de amortecimento do material. A amostra que utilizou o solvente seletivo para a fase elastomérica do copolímero poli(estireno-co-butadieno) proporcionou uma maior capacidade de amortecimento, isto é, maior capacidade de dissipação mecânica, enquanto que a amostra que foi formada com solvente seletivo para a fase rígida apresenta menor capacidade de amortecimento, portanto pior capacidade de dissipação mecânica.

A amostra 10% copolímero + 90% THF apresentou a menor capacidade de amortecimento e mostrou separação de fases, portanto a separação das fases influenciou na capacidade de amortecimento do material, prejudicando esta propriedade.

Todas as amostras apresentaram duas transições vítreas sendo a primeira devida a fase elastomérica, ao polibutadieno ($T_g \cong -90^\circ\text{C}$), e a segunda devido a fase rígida, o poliestireno

($T_g \cong 105^\circ\text{C}$). As faixas de temperatura das duas transições, em todas as amostras, estão de acordo com a esperada [7].

Não foi possível relacionar as propriedades mecânicas e a estrutura química das amostras com suas respectivas morfologias, pois as fotos obtidas no MEV não apresentaram clareza suficiente para analisá-las.

7 REFERÊNCIAS

1. ITTNER, C. A.; NUNES, S. P.; GONÇALVES, M. C.; **Estudo da Morfologia de Blendas de Copolímero Tribloco Poli(Estireno-*b*-Butadieno-*b*-Estireno) (SBS) e Homopolímero Poli(Vinil Metil Éter) (PVME)** 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, 1997. 75p.
2. ALVES, F. F.; SOARES B. G.; **Compatibilização Reativa de EVA com Copolímeros em Bloco de Estireno-Butadieno** 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, 1997. 97p.
3. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; **Polymer Handbook** Third edition, 1989.
4. WANG, S. H.; ZAWADZKI, S.; AKCELRUD, L.; **Morphology and Damping Behavior of Polyurethane/PMMA Simultaneous Interpenetrating Networks** Materials Research, 2001 vol. 4, nº . 1-6p.
5. CAVANAUGH, T. J.; BUTTLE, K.; TURNER, J. N.; NAUMAN, E. B.; **The Study of Various Styrene-Butadiene Copolymers as Compatibilisers in Bulk Blends of Polystyrene / Polybutadiene**, Elsevier, New York, 1998.
6. HAMLEY, I. W.; **The Physics of Block Copolymers**, Oxford Science Publications 1998.
7. HOLDEN, G.; **Thermoplastic Elastomers and their Applications** em Applied Polymer Science 21st Century, editors Craver, C. D.; Carraher Jr., C. E.; Elsevier, 2000. 231p.
8. DREYFUSS, P.; FETTERS, L. J.; HANSEN D. R.; **Rubber Chem. Technol.** **53**, 1980. 738p.
9. MORTON, M.; **Anionic Polymerization: Principles and Practice**, Academic Press, New York, NY, 1983.
10. HSIEH, H. L.; QUIRK, R. P.; **Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications**, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, 1993.
11. SZWARC, M.; LEVY, M.; MILKOVICH, R.; **J. Am. Chem. Soc.** **78**, 1956. 2656p.
12. GOODMAN, I.; **Developments in Block Copolymers**, Vol. 1, Applied Science, London, 1982.

13. GOODMAN, I.; **Developments in Block Copolymers**, Vol. 2, Applied Science, London, 1985.
14. RIESS, G.; HURTREZ, G.; BAHADUR, P; **Block Copolymers. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering** Vol. 2, Wiley, New York, 1985.
15. NACE, V. M.; **Nonionic Surfactants. Polyoxyalkylene Block Copolymers** Surfactant Science Series, Marcel Dekker, New York, 1996.
16. SCHMOLKA, I. R.; **Polyoxiamers in the Pharmaceutical Industry. In Polymers for Controlled Drug Delivery** CRC Press, Boston, 1991.
17. BAILEY, J. T.; apresentado na **ACS Rubber Division**, 22 de Outubro, 1965.
18. BAILEY, J. T.; **Rubber Age** 1966. 69p.
19. HOLDEN, G.; BISHOP, E. T.; LEGGE, N. R.; **J. Polym. Sci.**, 26C 1969.37 p.
20. LEGGE, N. R.; HOLDEN, G.; SCHROEDER, H. E.; **Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review** Hanser, Munich, 1987.
21. SZWARC, M.; LEVY, M.; MILKOVICH, R.; **J. Am. Chem Soc.** 78, 1956, 2656p.
22. SZWARC, M.; **Nature**, 178, 1956. 1168p.
23. MOLAU, G. E.; **Block Copolymers**, Aggarwal, S. L.; Plenum, New York, 1970.
24. MORTON, M.; FETTERS, L. J.; **German Offen.** 1971.
25. MATSUO, M.; **jpn. plastics**, 2, 6 1968.
26. RABEK, J. F.; **Experimental Methods in Polymer Chemistry**, Wiley-Interscience, New York, 1980.
27. MATSUO, M.; **Jpn. Plastics**, 2, 6 1968.
28. KROSCWITZ, J. I.; **Polymers: Polymer Characterization and Analysis**, Wiley, New York, 1990.
29. MEIER, D. J.; **J. Polym. Sci.**, 26C, 1969, 81p.
30. MEIER, D. J.; **Polym. Prepr.**, 11, 1970. 400p.
31. HASHIMOTO, T.; SHIBAYAMA, M.; KAWAI, H.; MEIER, D. J.; **Macromolecules**, 18, 1855, 1985.
32. KIM, K. R.; AN, J. H.; CHO, K. W.; PARK, C. E.; **J. Appl. Polym. Sci.**, v.47, 1993, 305-322p.
33. PENG, W.; LI, S.; **J. Appl. Polym. Sci.**, v.58, 1995, 967-971p.
34. YU, X.; GAO, G.; WANG, J.; LI, F.; TANG, X.; **Polym. Int.**, v.48, 1999, 805-810p.

35. PATRI, M.; SAMUI, A.; DEB, P. C.; **J. Appl. Polym. Sci.**, v.48, 1993, 1709-1716p.
36. TUNG, C. J.; HSU, T. C. J.; **J. Appl. Polym. Sci.**, v.46, 1992, 1759-1773p.
37. FAY, J. J.; MURPHY, C. J.; THOMAS, D. A.; SPERLING, L. H.; **Polym. Eng. Sci.** v. 31, 1991, 1731-1741p.
38. CHEN, Q.; GE, H.; CHEN, D.; HE, M.; YU, X.; **J. Appl. Polym. Sci.** v.54, 1994, 1191-1197p.
39. HOURSTON, D.; SCHÄFER, F. U.; **J. Appl. Polym. Sci.**, v.62, 1996, 2025-2037p.
40. HU, R.; DIMONIE, V. L.; EL-AASSER, M. S.; PEARSON, R. A.; HILTNER, A.; MYLONAKIS, S. G.; SPERLING, L. H.; **J. Polym. Sci. B: Polym. Phys**, v.35, 1997, 1501-1514p.
41. CHERN, Y. C.; TSENG, S. M.; HSIEH, K. H.; **J. Appl. Polym. Sci.** v.74, 1999, 328-335p.
42. CHANG, M. C. O.; THOMAS, D. A.; SPERLING, L. H.; **J. Polym. Sci.: Part B; Polym. Phys** v.26, 1988, 1627-1640 p.
43. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds** John Wiley and Sons, USA, 1981, 442 p.