



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

PMT- 594 – Trabalho de Formatura II

**Termo-análise de misturas poliméricas
de poliestireno e copolímero tribloco de
estireno- butadieno- estireno**

Aluno : Augusto Teruo Morita

Orientadora : Profa. Dra. Nicole Raymonde Demarquette

Dezembro de 1999

Agradecimentos

À minha família.

À Profª. Dra. Nicole Raymonde Demarquette pela orientação.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório pela possibilidade da utilização do DSC.

Ao Prof. Dr. Aldo Felix Craievich pela possibilidade de utilização do SAXS.

À FAPESP pelo seu apoio financeiro nesta pesquisa.

À SHELL S.A. pelo fornecimento do material utilizado nesta pesquisa.

Ao IPT pela realização das análises de GPC.

Aos técnicos do PMT – EPUSP, Marcinha, Danilo e Lívio.

Aos amigos do PMT – EPUSP, Priscila, Sara, Paulo “Peri”, Emerson “Yô-Yô”, José “Zé Gotão”, Adriana, Ocicleide, Renato “Donatello”, Ing e Alexandre, pelo seu auxílio e orientação.

Ao pessoal do Laboratório de Plásticos e Borrachas do IPT, Selma, Evelyne, Nina, Giselle e Kellen.

Índice

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

I Introdução	1
1.1 . Generalidades	1
1.2 . Objetivos e etapas do trabalho	3
1.3 . Organização do Trabalho	3
II Revisão Bibliográfica	4
2.1 . Estudo da miscibilidade e morfologia de misturas poliméricas	4
2.1.1 . Avaliação compatibilidade através da análise térmica	4
2.1.1.1 . Transições Térmicas	4
2.1.1.2 . Avaliação compatibilidade através das temperaturas de transição vítrea	10
2.1.2 . SAXS (Espalhamento de Raios-x a Baixo Ângulo)	11
2.1.3 . TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão)	14
2.2 . Estudo da morfologia e miscibilidade de SBS e das suas misturas poliméricas com PS	15
2.2.1 . Morfologia do SBS	15
2.2.2 . Morfologia e miscibilidade das misturas de SBS com PS	17
2.2.2.1 . Revisão da Termodinâmica	17
2.3 . Calorimetria Diferencial de Varredura	20
2.3.1 . O aparelho DSC	21
III . Materiais utilizados e métodos	23
3.1 . Materiais utilizados	23
3.2 . Preparação das amostras	24
3.3 . Análise Calorimétrica	24
3.4 . SAXS	27
3.4.1 . Preparação da amostra para SAXS	27
3.4.2 . Análise de SAXS	28
IV . Resultados obtidos	29
4.1 . Termograma típico obtido	30
4.2 . Efeito do tempo de secagem	31
4.3 . Efeito da massa molar – entrelaçamento	33
4.4 . Misturas hPS/SBS1102 dissolvidos em THF	34
4.5 . Misturas hPS/SBS1102 dissolvidos em tolueno	37
4.6 . Misturas hPS/SBS1101 dissolvidos em THF	38
4.7 . Análise de espalhamento de raios-x a baixo ângulo	39
V . Discussão	40
Considerações gerais – Análise Térmica	40
Efeito do solvente utilizado para dissolução	41
Determinação do parâmetro empírico de miscibilidade	44
Análise de espalhamento de raios-x a baixo ângulo	45
VI . Conclusão	49
VII . Referências Bibliográficas	50
Anexo 1 - Determinação do parâmetro empírico k de Utracki.....	52

Lista de figuras

Figura 1.1 . Copolímero em bloco e Copolímero grafitizado na interface da mistura	2
Figura 1.2 . Coalescência diminuída em misturas poliméricas devido a presença de um copolímero em bloco ou grafitizado na interface entre os dois polímeros	2
Figura 2.1 . Representação esquemática da mudança de volume específico em função da temperatura	5
Figura 2.2 . Lacunas e átomos ou cadeias e vazios movimentando-se	7
Figura 2.3 . Representação esquemática da variação do volume molar com a temperatura para várias velocidades de resfriamento	8
Figura 2.5 . Curvas esquemáticas mostrando a variação do volume (V), coeficiente volumétrico de compressibilidade (α), entalpia (H) e capacidade calorífica (C_p) para reações de primeira ordem	9
Figura 2.6 . Curvas esquemáticas mostrando a variação do volume (V), coeficiente volumétrico de compressibilidade (α), entalpia (H) e capacidade calorífica (C_p) para reações de segunda ordem	10
Figura 2.7 . Diagrama esquemático de SAXS	12
Figura 2.8 . difratograma de copolímero dibloco estireno-butadieno (52 % PS em peso) exibindo uma morfologia lamelar	13
Figura 2.9 . difratograma de copolímero dibloco estireno-butadieno (38 % PS em peso) exibindo uma morfologia de cilindros dentro da matriz	14
Figura 2.10 . Diagrama esquemático do funcionamento do TEM	14
Figura 2.11 . Diferentes tipos de morfologia de copolímeros em bloco	15
Figura 2.12 . Série de micrografias eletrônicas obtida por TEM exibindo as diferentes micro-estruturas obtidas com a utilização dos solventes: (a) tolueno, (b) MEK e (c) heptano	17
Figura 2.13 . Representação esquemática do DSC de compensação de força e do DSC de fluxo de calor	21
Figura 2.14 . Curva esquemática obtida por DSC, mostrando a Transição Vitrea (T_g), um pico de cristalização (T_c) e também um pico de fusão (T_m) do PET-co-OB	22
Figura 3.1 . Aparelho de análise térmica DSC-50 e acessório LTC-50 para resfriamento criogênico	25
Figura 3.2 . Representação esquemática do ciclo térmico utilizado para temperaturas acima da ambiente	26
Figura 3.3 . Representação esquemática do ciclo térmico utilizado para temperaturas abaixo da ambiente	26
Figura 4.1 . Termograma da mistura polimérica PS3700/SBS 1102 (20% PS) dissolvida em THF, mostrando a T_g referente aos grupamentos PB	30
Figura 4.2 . Termograma da mistura polimérica PS114200/SBS 1102 (100% PS) dissolvida em THF, mostrando a T_g referente aos grupamentos PS	30
Figura 4.3 . Efeito do tempo de secagem	31
Figura 4.4 . Efeito de entrelaçamento sobre a T_g	33
Figura 4.5 . T_g 's superiores das misturas PS/SBS1102 dissolvidas em THF, para M_n do hPS igual à 3.700 g/mol, 18.700, 44.000 g/mol e 679.000 g/mol	34
Figura 4.6 . comparação entre as misturas PS679000/SBS1102 e PS340000/SBS1102, ambas com 40% de hPS em peso. Note a separação de fases para a mistura PS340000/1102 dissolvida com THF	35
Figura 4.7 . T_g 's superiores das misturas PS/SBS1102 dissolvidas em THF, para M_n do hPS igual à 114.200 g/mol, 340.000 g/mol	35
Figura 4.8 . Largura das T_g 's das misturas hPS/SBS1102 dissolvidos em THF	36
Figura 4.9 . T_g 's superiores das misturas PS/SBS1102 dissolvidas em tolueno, para M_n do hPS igual à 2.400 g/mol, 18.700 g/mol e 44.000 g/mol	37
Figura 4.10 . Largura das T_g 's das misturas hPS/SBS1102 dissolvidos em tolueno	37
Figura 4.11 . T_g 's superiores das misturas PS/SBS1101 dissolvidas em THF para M_n do hPS igual a 2.400 g/mol, 14.000, 44.000 g/mol e 114.200 g/mol	38
Figura 4.12 . Largura das T_g 's das misturas hPS/SBS1101 dissolvidos em THF	38
Figura 4.13 . Padrões de espalhamento para amostras SBS1, SBS2, SBS3 e SBS4	39
Figura 5.1 . T_g 's superiores das misturas hPS/SBS1102 do (a) grupo 1, (b) grupo 2 e (c) grupo 3.	42
Figura 5.2 . Largura das T_g 's superiores das misturas hPS/SBS1102 do (a) grupo 1, (b) grupo 2 e (c) grupo 3	43
Figura 5.3 . Comparação entre amostras SBS1 e SBS2 – influência do tratamento térmico	46

<i>Figura 5.4 . Comparação entre amostras SBS2 e SBS3 – influência do solvente</i>	47
<i>Figura 5.5 . Comparação entre SBS1 e SBS4 – influência da adição do PS homopolímero</i>	47

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1 . Morfologia de copolímeros em bloco de SBS</i>	16
<i>Tabela 3.1 . Polímeros utilizados e suas características</i>	23
<i>Tabela 4.1 . Resultados obtidos para amostras de $M_n=340.000$ g/mol antes e depois da secagem</i>	32
<i>Tabela 4.2 . Transições Vitreas antes e depois do período de secagem para $M_n = 340.000$ g/mol após o período de secagem</i>	32
<i>Tabela 4.3 . Tg inferior de misturas PS/SBS1102 com diversos hPS de diferentes pesos moleculares</i>	36
<i>Tabela 5.1 . Misturas utilizadas para estudo do efeito do solvente utilizado para dissolução</i>	42
<i>Tabela 5.2 . Parâmetros de solubilidade dos polímeros e solventes usados neste trabalho</i>	44
<i>Tabela 5.3 . Ajuste do parâmetro k as Tg's superiores das misturas</i>	45

Resumo

Neste trabalho foi realizado o estudo da compatibilidade entre o homopolímero de poliestireno (PS) e o copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS). Foi utilizada a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para análise da compatibilidade. Através da análise das temperaturas de transições vítrea das misturas foi possível determinar que, entre outras coisas, as misturas estudadas foram um sistema imiscível em todas as composições e que o homopolímero adicionado pode se solubilizar de maneira homogênea nos domínios PS do SBS.

I Introdução

1.1 . Generalidades

Misturas poliméricas é um dos campos que mais se desenvolve na indústria de polímeros atualmente [1]. A demanda para o desenvolvimento de misturas poliméricas é devida especialmente a um custo de desenvolvimento menor (quando comparado ao custo de desenvolvimento de novas moléculas), à possibilidade das misturas combinar propriedades dos diferentes componentes poliméricos (resultando em um material que pode ter grande resistência mecânica por exemplo), à um processamento mais fácil quando comparado ao processo de produtos multicamadas e a uma reciclagem mais fácil. Todas essas características fazem das misturas de polímeros materiais extremamente interessantes para numerosas aplicações tais como na indústria automobilística e na indústria de embalagens.

A maioria dos polímeros são imiscíveis termodinamicamente e formam quando misturados um produto multi-fase. Em muitas aplicações este fato não representa problema, já que a miscibilidade não é necessariamente uma condição desejável. Quando se tem a presença de duas fases, pode se controlar melhor as propriedades da mistura, monitorando-se a evolução de sua morfologia que por sua vez condiciona as propriedades da mistura. Entretanto, é muito importante que exista uma certa compatibilidade entre os polímeros formadores da mistura, afim de se ter uma boa aderência entre as diferentes fases e evitar fenômenos de fratura nas interfaces, por exemplo [2].

A fim de se melhorar a compatibilidade entre os polímeros eles podem serem “compatibilizados”. A compatibilização de misturas poliméricas pode ser realizada de várias maneiras. As duas mais utilizadas são [3]: 1) adição de copolímeros em bloco ou grafitizados; 2) funcionalização de um dos polímeros para favorecer uma reação química na interface durante a mistura (mistura reativa). Os copolímeros em bloco ou grafitizados possuem grupamentos ativos que interagem físico - quimicamente com cada uma das fases como pode ser visto na Figura 1. A mistura reativa consiste na modificação de um dos polímeros da mistura de tal maneira que uma reação química aconteça na obtenção da mistura.

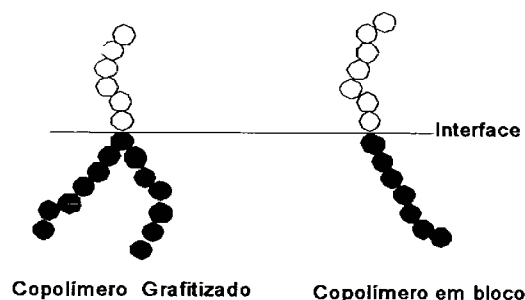


Figura 1.1 . Copolímero em bloco e Copolímero grafitizado na interface da mistura [1]

A literatura sobre a influência da adição de compatibilizantes nas propriedades de uma mistura polimérica é bastante numerosa. Em geral, é observado que a adição de um compatibilizante resulta em uma mistura com melhores propriedades mecânicas [4 – 7], barreiras [8, 9]. A nível microestrutural a compatibilização se traduz por: a) uma melhor adesão entre os polímeros formadores da mistura; b) uma diminuição do tamanho da fase dispersa no caso de uma morfologia em dispersão de gotas [10] ; c) uma melhor estabilização da morfologia da mistura no pós-processamento [11] d) diminuição da coalescência [12].

Acredita-se que todos estes fenômenos são devidos a localização do compatibilizante na interface entre os dois polímeros como pode ser visto na Figura 2.

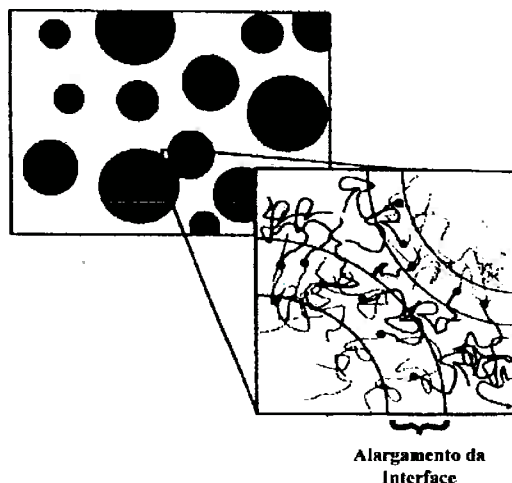


Figura 1.2 . Coalescência diminuída em misturas poliméricas devido a presença de um copolímero em bloco ou grafitizado na interface entre os dois polímeros [12]

A eficácia da compatibilização pela adição de um copolímero em bloco depende da arquitetura do polímero e do peso molecular dos blocos do copolímero adicionado a mistura [13]. Em particular foi reportado [14-16] que copolímeros em bloco são mais

eficientes do que copolímeros enxertados. Também a eficácia de um copolímero em bloco, como compatibilizante, depende da massa molar dos blocos: os segmentos do copolímeros precisam ser suficientemente longos para se “ancorar” nos homopolímeros mais suficientemente curtos para poder migrar até a interface.

A fim de entender a compatibilização pela adição de um copolímero em bloco é necessário o estudo da morfologia desses copolímeros assim como das morfologias das suas misturas com os homopolímeros (de mesma composição química que um dos blocos do copolímero). Este conhecimento pode trazer um entendimento sobre como os copolímeros se localizam na interface.

1.2 . Objetivos e etapas do trabalho

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo da miscibilidade de misturas poliméricas de poliestireno copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno através da análise térmica com o aparelho DSC (“Differential Scanning Calorimetry”), com o apoio da técnica de SAXS.

1.3 . Organização do Trabalho

Este trabalho possui as seguintes partes. A parte 2 apresenta uma revisão bibliográfica. Nesta parte é feita uma revisão sobre os métodos para se avaliar a morfologia e compatibilidade de misturas poliméricas, em particular sobre a utilização das temperaturas de transição vítrea como método de se avaliar a compatibilidade, sobre a compatibilidade de misturas poliméricas de PS e SBS e sobre o aparelho DSC. A parte 3 apresenta os procedimentos experimentais. Na parte 4 os resultados experimentais obtidos são mostrados e discutidos na parte 5.

II Revisão Bibliográfica

Esta revisão bibliográfica é dividida em três partes: na primeira parte estão abordados as técnicas mais utilizadas para o estudo da morfologia e miscibilidade de misturas poliméricas (Análise Térmica, SAXS e TEM). Na segunda parte é dado um maior enfoque sobre o copolímero SBS e suas misturas. Na terceira parte são vistas as características e fundamentos do aparelho DSC.

2.1 . Estudo da miscibilidade e morfologia de misturas poliméricas

A morfologia e miscibilidade de copolímeros em bloco e de suas misturas pode ser estudada através da avaliação das temperaturas de transição vítrea da mistura [17-21], por espalhamento de raios X ou nêutrons de pequenos ângulos (SAXS ou SANS) ou por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [22-24]. Neste trabalho estas três técnicas são revistas brevemente.

2.1.1 . Avaliação compatibilidade através da análise térmica

Antes de apresentar o método da determinação da compatibilidade de dois polímeros pela avaliação da temperatura de transição vítrea faz-se necessário uma pequena revisão sobre a Transição Vítrea.

2.1.1.1 . Transições Térmicas

2.1.1.1.1 . Generalidades

Quando em baixas temperaturas todos os polímeros são sólidos rígidos. Com o aumento da temperatura, as cadeias poliméricas vão ganhando energia suficiente para permitir seus movimentos e fazer com que o sólido passe a ser um líquido viscoso. A temperatura de transição vítrea (T_g ou T_v) é o ponto no qual o sólido rígido se torna um sólido mais flexível no aquecimento, ou vice-versa no resfriamento.[25]

Existem três maneiras pelas quais um polímero pode passar do estado sólido para o estado líquido, dependendo da organização interna das suas cadeias.

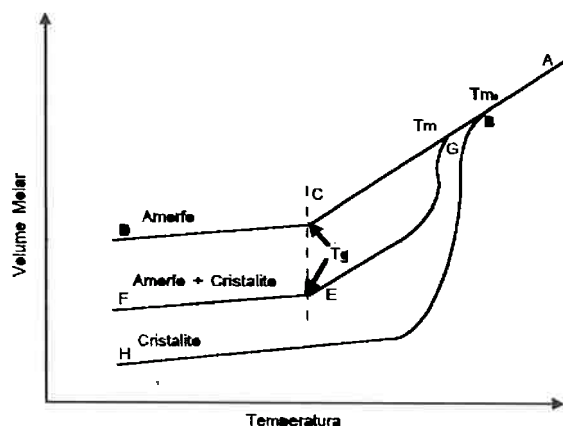


Figura 2.1- Representação esquemática da mudança de volume específico em função da temperatura [25]

1) Um polímero pode ser totalmente amorfo no estado sólido, o que significa que suas cadeias estão arranjadas de forma totalmente aleatória. A mudança de volume específico em função da temperatura para um polímero totalmente amorfo é dada pela curva A-D na figura 2.1. Na região C-D o polímero está no estado vítreo. Quando ele é aquecido a temperaturas acima da T_g , ele passa de rígido a flexível. Acima da T_g o material passa a ser mais facilmente deformado (torna-se dúctil).[25]

2) Em um polímero totalmente cristalino, todas as cadeias são arranjadas de forma ordenada em regiões tridimensionais do espaço chamados cristalitos, e nenhuma transição vítrea seria observada. Para temperaturas abaixo da temperatura de fusão o volume específico cresce linearmente em função da temperatura. Na temperatura de fusão o volume específico sofre um descontinuidade. Nessa temperatura o polímero torna-se viscoso. A mudança do volume específico em função da temperatura para um polímero totalmente cristalino é representado pela curva H-B-A na figura 2.1 [25] .

3) Na prática não existem polímeros totalmente cristalinos (com exceção dos mono-cristais), os chamados polímeros são na verdade semi-cristalinos; possuem regiões ordenadas e desordenadas na amostra. Polímeros semi-cristalinos apresentam basicamente duas temperaturas de transições térmicas, a temperatura de Transição Vítrea e a temperatura de Fusão, correspondente as porções desordenadas e ordenadas do polímero. A mudança do volume específico em função da temperatura para um polímero semi-cristalino é representado pela curva F-E-G-A. Um resfriamento lento para este tipo de polímero faz com que a cristalização ocorra no ponto de equilíbrio de fusão; um rápido resfriamento promovera a formação de fase vítrea.[1]

A seguir é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a Transição Vítrea.

2.1.1.1.2 . Transição Vítrea

A Transição Vítrea pode ser considerada empiricamente como o ponto no qual o polímero que antes era rígido passa a ser flexível no aquecimento. [26]

A Transição Vítrea é associada ao começo do movimento de rotação das ligações covalentes da cadeia polimérica. Foi sugerido que um movimento de 50 a 100 átomos de carbono da cadeia polimérica está envolvido na Transição Vítrea. Estudos mostram que o movimento desses domínios podem ter um diâmetro que varia de $d_d = 2-3 \text{ nm}$ [27] até valores maiores como $d_d=15 \text{ nm}$ [28].

A temperatura de transição vítrea é função da estrutura da molécula. Por exemplo, no caso de um polímero vinílico, de estrutura química genérica $(\text{CH}_2 - \text{CHX})_n$ a T_g é função do grupamento X. Quanto “maior” ou polar será o grupamento X, quanto maior será a T_g . Isto explica a T_g de $+105^\circ\text{C}$ para o poliestireno e a T_g de -128°C para o PE.

As teorias sobre a Transição Vítrea pode ser resumidas em 3 grupos: teoria do volume livre, teoria cinética e a teoria termodinâmica. Essas teorias são revistas abaixo.

2.1.1.1.2.1 . Teoria do volume livre

Na teoria do volume livre é usado o conceito de vazios presentes dentro do polímero, os quais permitem a rotação das cadeias poliméricas.

No caso de um material metálico, quando um átomo substitucional quer movimentar-se dentro da rede metálica é necessário que haja a seu lado uma lacuna para que as duas troquem de posição. É fácil imaginar que para uma molécula se mover é necessário que também haja um vazio a seu lado. (Vide figura 2.2). Pode-se generalizar esta idéia para cadeias poliméricas se imaginarmos que em vez de uma lacuna precisamos de várias lacunas juntas para trocarmos de lugar com a cadeia polimérica. Estes vazios são denominados coletivamente de volume livre. [26]

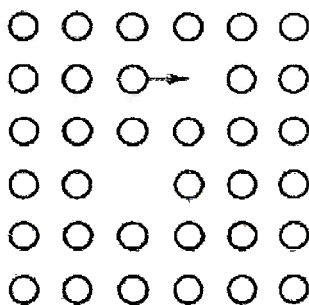


Figura 2.2 . Lacunas e átomos ou cadeias e vazios movimentando-se [26]

Simha e Boyer foram os primeiros a concluir que na T_g :

$$(\alpha_R - \alpha_G) * T_g = 0,113 \quad (1)$$

onde α_R e α_G são os coeficientes de expansão volumétrica no estado flexível (*rubbery*) e no estado rígido ou vítreo (do inglês, *glassy state*).

A equação (1) leva a conclusão de que a variação de volume livre na temperatura de transição vítrea é constante, 11,3%. Estudos posteriores levaram a um valor de 2% de volume livre na T_g [26].

Uma consequência vindo do fato do volume livre permanecer constante durante a transição vítrea é a derivação da equação WLF (Williams - Landel - Ferry) que, entre outras coisas, possibilita calcular as mudanças de viscosidade dos polímeros com a variação da temperatura e também prever a variação da T_g com a variação da taxa do experimento.

2.1.1.1.2.2 . A teoria cinética da Transição Vítrea

A figura 2.3 mostra o volume livre específico em função da temperatura para 2 casos: quando o polímero é resfriado de uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea 1) lentamente e 2) rapidamente. Pode ser visto que a mudança de inclinação da função volume específico vs temperatura, que corresponde a temperatura de transição vítrea, acontece para temperaturas mais altas quando o resfriamento é rápido. Este fenômeno é típico da temperatura de transição vítrea. [29, 30]

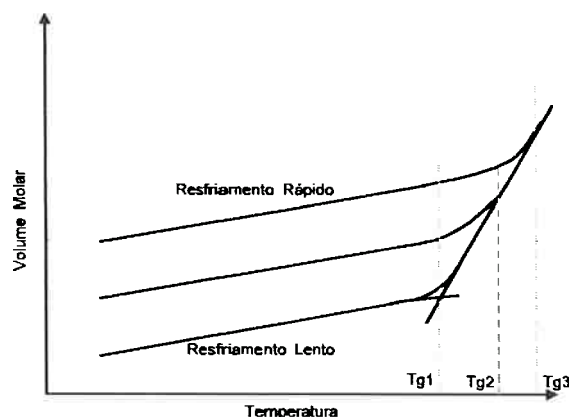


Figura 2.3 . Representação esquemática da variação do volume molar com a temperatura para várias velocidades de resfriamento [29]

O processo de resfriamento de um polímero pode ser entendido como um sucessão de saltos de temperatura de tamanho ΔT seguidos por isotermas de duração $\Delta t = \Delta T/q$, onde q é a taxa de resfriamento [31]. O polímero permanece em equilíbrio enquanto Δt é bem maior que o tempo de relaxação das macromoléculas, que por sua vez é proporcional a viscosidade.

$$\tau_p = \eta / K_p \quad (2)$$

onde K_p é uma constante, η é a viscosidade e τ_p é o tempo de relaxação das macromoléculas.

Em altas temperaturas a viscosidade do polímero é baixa, logo $\Delta t \ll \tau_p$, porém próximo a T_g , $\Delta t \approx \tau_p$. Nesse caso a relaxação em um passo de temperatura não é completada antes que o próximo passo se inicie, levando a estrutura a se distanciar mais e mais da estrutura de equilíbrio conforme o resfriamento continua. Quanto maior a taxa de resfriamento, menor o tempo disponível para relaxação em cada passo de temperatura. Portanto, a transição vítrea ($\Delta t \approx \tau_p$) ocorre a temperaturas maiores. [31]

2.1.1.1.2.3 . A Teoria Termodinâmica

A Transição Vítrea é comumente referenciada como sendo uma transição de segunda ordem. Para verificarmos a validade disso é necessário antes definir o que é uma transição de primeira ordem, segunda ordem ou de ené-sima ordem.

2.1.1.1.2.3.1 . Ordem de reação [26]

Termodinamicamente fenômenos denominados de primeira ordem, como fusão ou vaporização, são caracterizados por descontinuidades nas curvas de volume x temperatura e entalpia x temperatura, o que leva a existência de picos na primeira derivada (vide equações 3 e 4) dessas curvas na região da transformação.

$$\frac{\partial V_{sp}}{\partial T} = \alpha \text{ (expansão volumétrica)} \quad (3)$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = C_p \text{ (capacidade calorífica)} \quad (4)$$

As figuras 2.5a e 2.5c mostram esquematicamente as descontinuidades de volume (V) e entalpia (H) em função da temperatura (T) na região de fusão. As figuras 2.5b e 2.5d mostram esquematicamente a presença de picos no coeficiente de expansão volumétrica e na capacidade calorífica das amostras na região da transformação.

Ainda da Termodinâmica, fenômenos denominados de segunda ordem, como a transição de Currie, são caracterizados por descontinuidades nas curvas de capacidade calorífica (C_p) x temperatura e no coeficiente de expansão volumétrica (α) x temperatura. Numa transição de segunda ordem as curvas de V e H em função da Temperatura apresentam somente uma mudança de inclinação. Isto é mostrado esquematicamente na figura 2.6.

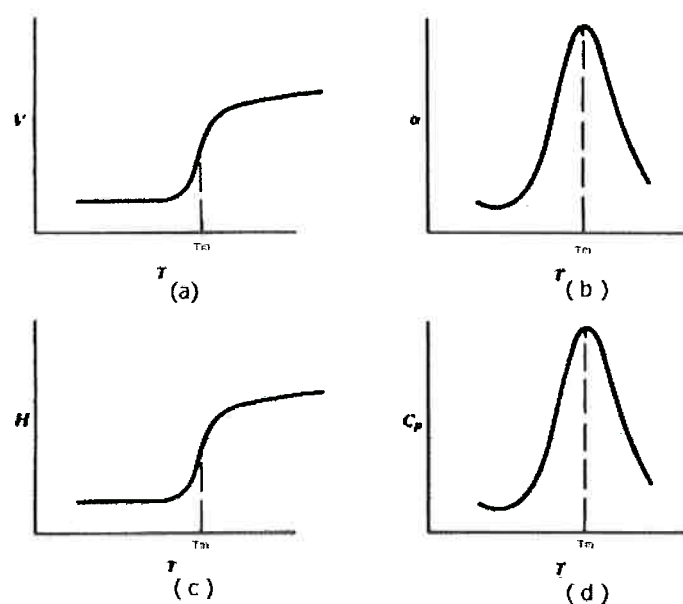


Figura 2.5 . Curvas esquemáticas mostrando a variação do volume (V), coeficiente volumétrico de compressibilidade (α), entalpia (H) e capacidade calorífica (C_p) para reações de primeira ordem

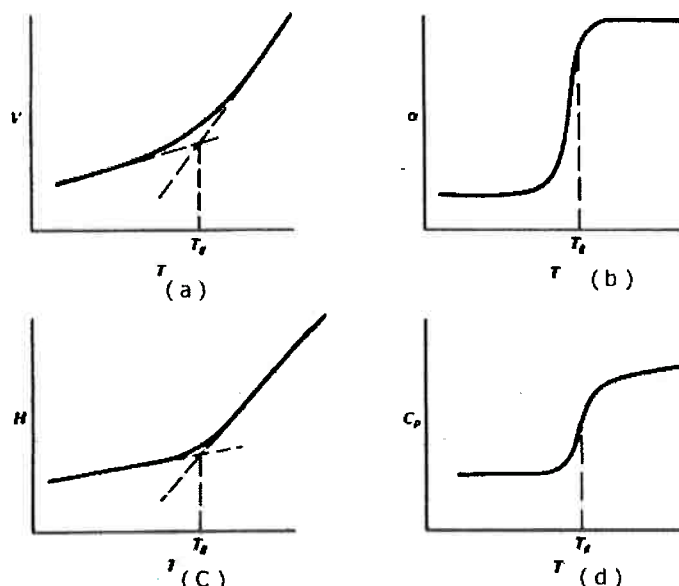


Figura 2.6 . Curvas esquemáticas mostrando a variação do volume (v), coeficiente volumétrico de compressibilidade (α), entalpia (H) e capacidade calorífica (C_p) para reações de segunda ordem

Descontinuidades similares àsquelas apresentadas esquematicamente na figura 2.6 que são observadas na temperatura de transição vítrea. Portanto a Transição Vítrea é comumente referenciada como uma transição de segunda ordem.

Entretanto, como já foi dito anteriormente, é claramente observado o fato que a Transição Vítrea é um fenômeno primariamente cinético.

Análises dilatométricas indicam que infinitas taxas de resfriamento seriam necessárias para se observar uma verdadeira reação termodinâmica de segunda ordem.

2.1.1.2 . Avaliação compatibilidade através das temperaturas de transição vítrea

Os polímeros que formam uma mistura polimérica podem ser compatíveis ou incompatíveis. Quando eles são compatíveis a mistura resultante possui apenas uma temperatura de transição vítrea intermediária entre as temperaturas de transição vítreas dos polímeros formadores da mistura. Quando eles são incompatíveis a mistura resultante possui duas temperaturas de transição vítrea que correspondem as temperaturas de transição vítrea dos polímeros formadores da mistura. Quando os polímeros incompatíveis da mistura são compatibilizados é observado a aproximação das T_g 's [32]. Portanto é possível utilizar a determinação da temperatura de transição vítrea de uma mistura para determinar a compatibilidade dos componentes que a formam.

Uma temperatura de transição vítrea para uma mistura polimérica indica que a fase dispersa possui um tamanho entre 2 e 15 nm. Portanto a análise das Transições Vítreas fornece informações sobre o estado de dispersão [33].

Foi mostrado que para dois polímeros compatíveis [34]:

$$w_1 \ln \frac{T_g}{T_{g1}} + k w_2 \ln \frac{T_g}{T_{g2}} = 0 \quad (5)$$

$$k = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}} \quad (6)$$

onde w_1 = fração em peso do componente 1, $T_{g1} = T_g$ do componente 1, k = fator empírico de miscibilidade, C_{pi} é a capacidade calorífica do componente i

O parâmetro k , originalmente dado pela eq. (5), pode ser substituído por um parâmetro empírico que providencia uma medida da compatibilidade para dois polímeros. Se $k \approx 1$ os polímeros que formam a mistura são compatíveis, se $k \leq 0,01$ os polímeros são totalmente incompatíveis, se $k \approx 0,3$ os sistemas estão perto da separação de fase. Deve-se lembrar que se invertermos os índices dos componentes teremos que para $k \geq 100$ os polímeros são totalmente incompatíveis e para $k \approx 3,33$ os polímeros estarão perto da separação de fase.[35]

Quando se mede a temperatura de transição vítrea de um polímero, na verdade medimos uma transição que acontece num certo intervalo de temperaturas. Informações adicionais sobre a compatibilidade de polímeros podem ser também obtidas a partir da largura da transição.[34]

2.1.2 . SAXS (*Espalhamento de Raios-x a Baixo Ângulo*)

Quando um feixe de raios X incide numa amostra não homogênea ele se espalha. O estudo do espalhamento gerado traz informações qualitativas e quantitativas da microestrutura do material. Dois tipos de espalhamento podem ser estudados: o espalhamento de grande ângulo que permite o estudo da micro-estrutura numa escala de 10^{-4} a 10^{-3} μm e o espalhamento de pequeno ângulo que permite o estudo da micro-estrutura numa escala de 10^{-3} a 10^{-1} μm . [36]

A figura 2.1 mostra um diagrama esquemático de um sistema de espalhamento de baixo ângulo. Após ser produzido (1), as ondas de raio-X são colimadas (2). Isto pode ser feito através de pin-holes, colimadores com fendas, cristais colimadores entre outros. Após a colimação, o raio-x atinge a amostra (3), causando o espalhamento dos raios, que são enfim detectados (4). Existem vários tipos de detectores para determinar o padrão de espalhamento: filmes fotográficos, telas fluorescentes ligadas a circuitos de aquisição de imagem, contadores cheios de gás ionizado que produzem descargas elétricas ao serem atingidos pelo raio-x. No caso da figura 2.7 os colimadores possuem a forma de pinholes e o detector utilizado é bidimensional.[37]

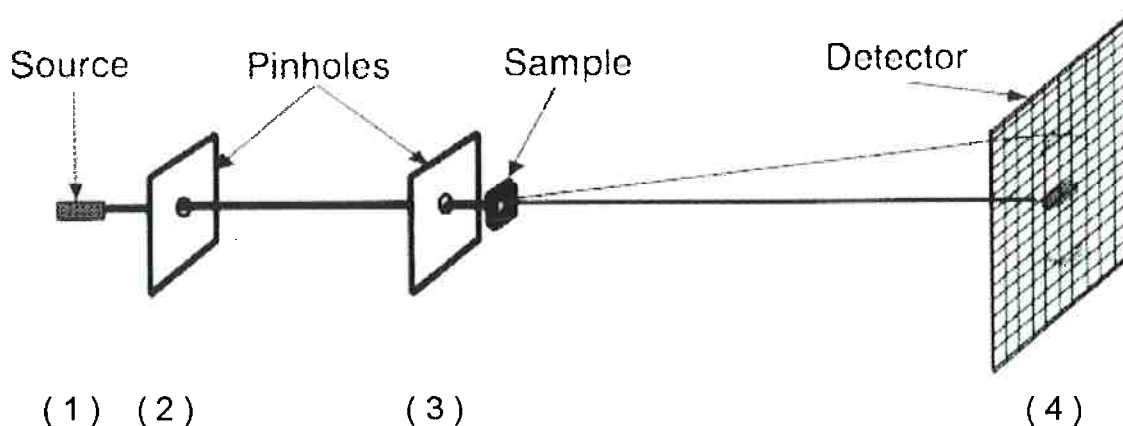


Figura 2.7 . Diagrama esquemático de SAXS

A intensidade do espalhamento pode ser derivada da mecânica quântica, sendo dependente de fatores geométricos. A quantidade que caracteriza o processo de espalhamento é a diferença de momento entre o raio incidente e o raio difratado. Ela é usualmente referida como “q”, e seu módulo é:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (7)$$

onde 2θ representa o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda das partículas incidente (neste caso, o comprimento de onda do raio-x).

O vetor de espalhamento de raio-x também é comumente definido como s , onde $s = q/(2\pi)$.

A determinação da morfologia da amostra é determinada pela posição relativa dos picos de raio-x do difratograma. A razão entre os vários picos e o primeiro pico de

espalhamento determina a chamada posição relativa deste picos. Um copolímero que apresente morfologia lamelar apresentará num difratograma de SAXS posições relativas dos picos em 1, 2, 3, 4 ou mais [38]. Um copolímero que apresente uma morfologia de cilindros dentro da matriz apresentará posições relativas dos picos em 1, $3^{1/2}$, $4^{1/2}$, $7^{1/2}$, $9^{1/2}$, $12^{1/2}$ ou mais. [22]

A figura 2.8 mostra o padrão de espalhamento de um copolímero tribloco estireno – butadieno – estireno com cerca de 52% de PS em peso. Analisando a posição relativa dos picos de espalhamento podemos dizer que o copolímero apresenta morfologia lamelar [38].

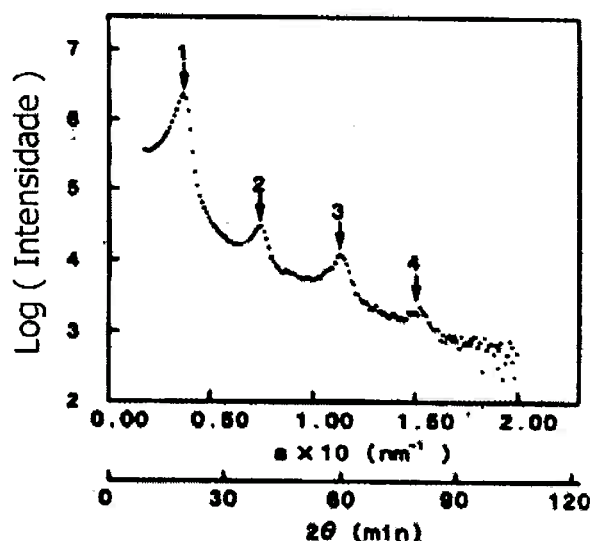


Figura 2.8 . difratograma de copolímero dibloco estireno-butadieno (52 % PS em peso) exibindo uma morfologia lamelar [38]

A figura 2.9 mostra o padrão de espalhamento de um copolímero tribloco estireno – butadieno – estireno com cerca de 38% de PS em peso. Analisando a posição relativa dos picos podemos dizer que o copolímero provavelmente apresenta uma morfologia de cilindros (possivelmente de PS, devido a sua concentração em relação PB) dentro da matriz (possivelmente de PB) [22].

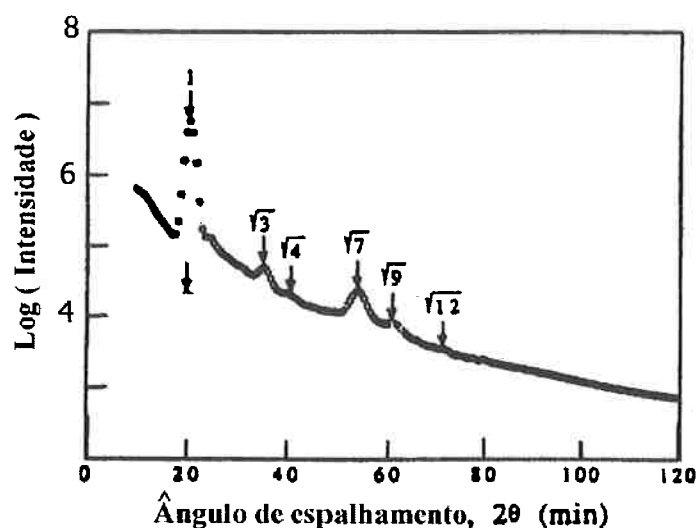


Figura 2.9. difratograma de copolímico dibloco estireno-butadieno (38 % PS em peso) exibindo uma morfologia de cilindros dentro da matriz [22]

2.1.3. TEM (Microscopia Eletrônica de Transmissão)

Quando um feixe de elétrons atravessa uma fina lâmina de polímero ocorre um espalhamento em todas as direções. Este espalhamento ocorre mais intensamente conforme o aumento da densidade do material, da espessura e do número atômico da amostra. Como diferentes microfases apresentam composições diferentes, o que resulta em diferentes graus de espalhamento, é possível diferenciar diferentes regiões das amostras. A figura 2.10 mostra esquematicamente o princípio da formação de imagens num microscópio de transmissão eletrônica.[39]

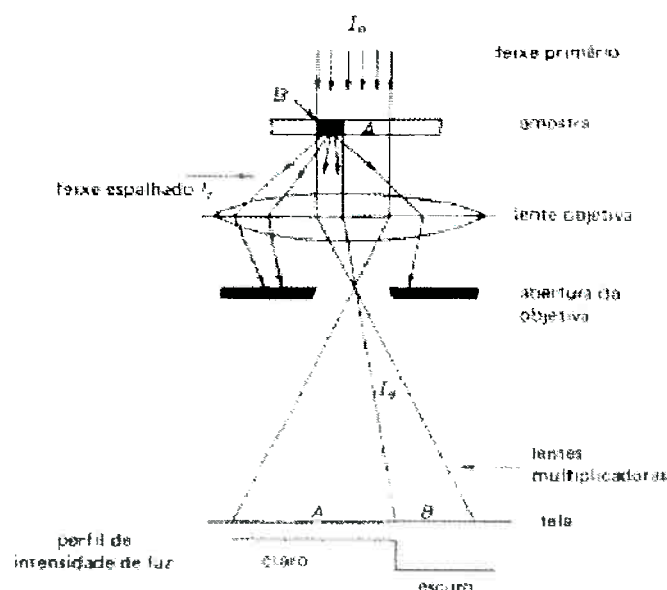


Figura 2.10. Diagrama esquemático do funcionamento do TEM [39]

Devido a pequena diferença de densidade eletrônica entre os átomos que formam as fases de um copolímero ou de uma mistura polimérica, não existe muito contraste nas micrografias obtidas por TEM de polímeros. No caso do copolímero SBS, é possível tingir a fase do PBD com tetra-óxido de ósmio (OsO_4). O tetra-óxido de ósmio reage com as duplas ligações dos domínios de PBD, aumentando o contraste entre as duas fases. [40]

2.2 . Estudo da morfologia e miscibilidade de SBS e das suas misturas poliméricas com PS

2.2.1 . Morfologia do SBS

Análises de micro-estrutura do copolímero SBS mostraram que este apresenta uma morfologia que varia desde cilindros num arranjo hexagonal até uma morfologia lamelar, dependendo principalmente da fração de PS no copolímero [41]. A figura 2.11 mostra um esquema dos diferentes tipos de morfologia observados. A morfologia depende da composição do copolímero [42, 43], da preparação da amostra [38] e do solvente utilizado para preparação de amostra [44].

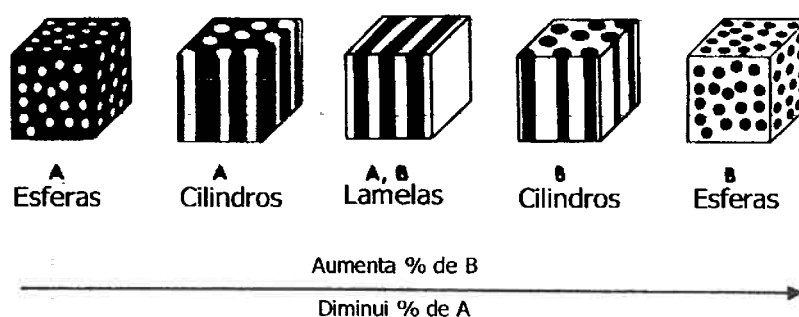
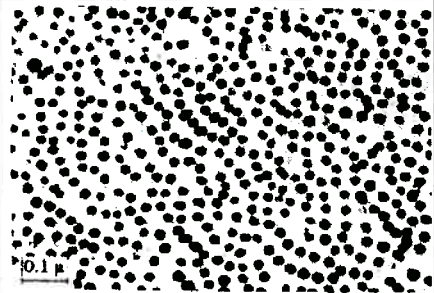
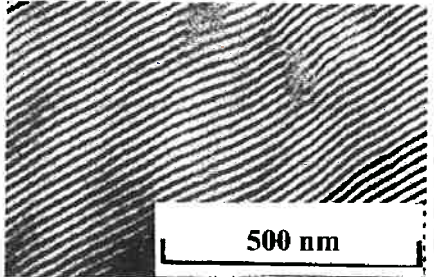
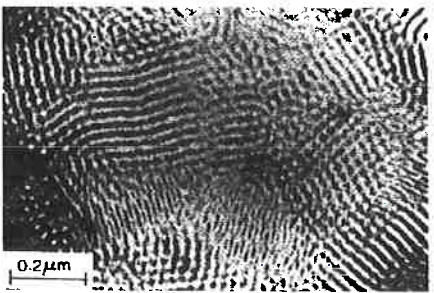


Figura 2.11 . Diferentes tipos de morfologia de copolímeros em bloco [41]

A Tabela 2.1 traz um resumo das morfologias de SBS observadas através do TEM em função da sua composição.

Tabela 2.1 . Morfologia de copolímeros em bloco de SBS

% de PS	Morfologia observada	Fonte
80		[41]
56		[44]
40		[43]

Sakurai e seus co-autores [38] estudaram o efeito do solvente utilizado para a preparação da amostra sobre a micro-estrutura de SBS por microscopia eletrônica de transmissão. Estudando-se um copolímero com composição de 56% de PS em peso, os pesquisadores observaram três tipos de morfologias de acordo com o solvente utilizado. Eles observaram uma morfologia lamelar quando a amostra foi preparada em tolueno (bom solvente para o PBD e PS), um arranjo hexagonal de cilindros de PBD numa matriz de PS quando a amostra foi preparada em metil-etil-cetona (MEK, seletivo ao PS) e finalmente microdomínios de PS-PBD bi-contínuos quando a amostra foi preparada em heptano (seletivo ao PBD), respectivamente. Isto é ilustrado na Figura 2.12.

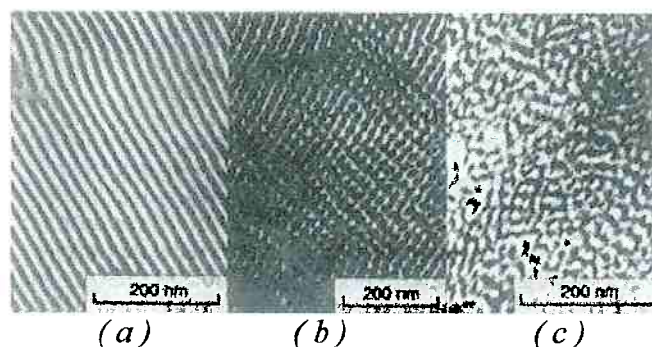


Figura 2.12 . Série de micrografias eletrônicas obtida por TEM exibindo as diferentes micro-estruturas obtidas com a utilização dos solventes: (a) tolueno, (b) MEK e (c) heptano [25]

Em um outro trabalho, Sakurai e seus co-autores [44] estudaram a variação na morfologia de copolímero SBS com o tempo de secagem. O SBS utilizado possuía uma fração em peso de PS de 56%. Após a dissolução da amostra em metil-etil-cetona (MEK), que é um solvente preferencial ao PS, os pesquisadores observaram uma morfologia de cilindros de PBD num arranjo hexagonal compacto dentro de uma matriz de PS. Conforme o passar do tempo em alta temperatura, ocorreu a mudança da uma morfologia cilíndrica para lamelar, que é a morfologia estável para essa composição.

2.2.2 . Morfologia e miscibilidade das misturas de SBS com PS

2.2.2.1 . Revisão da Termodinâmica

Afim de entender a miscibilidade de um homopolímero no copolímero de SBS se faz primeiramente necessária uma pequena revisão sobre os conceitos básicos de termodinâmica de misturas.

Antes de se iniciar, dois termos devem ser distinguidos: miscibilidade e compatibilidade. Miscibilidade refere-se ao conceito de completa solubilidade, como definido na termodinâmica, enquanto compatibilidade refere-se ao conceito da combinação de dois ou mais polímeros que possuem propriedades desejadas (ou seja, um polímero pode ser compatível e ainda não ser miscível). [41]

Uma mistura polimérica é considerada miscível quando as macromoléculas dos seus componentes são capazes de se misturar [36]. Esta condição é expressa, termodinamicamente, através da seguinte equação :

$$\Delta G_{\text{mist}} = \Delta H_{\text{mist}} - T \cdot \Delta S_{\text{mist}} < 0 \quad (8)$$

onde ΔG_{mist} é a variação da energia livre (de Gibbs) de mistura; ΔH_{mist} é a variação da entalpia de mistura ou calor de mistura; ΔS_{mist} é variação da entropia de mistura e T é a temperatura.

Em uma mistura polimérica binária, de acordo com a Teoria de Flory-Huggins e as Equações de Estado, ΔS_{mist} e ΔH_{mist} são expressos, respectivamente, pelas equações (9) e (10).

$$\Delta S_{\text{mist}} = -(\bar{R} \cdot V) \cdot \left[\frac{\phi_A}{V_A} \cdot \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B} \cdot \ln \phi_B \right] \quad (9)$$

$$\Delta H_{\text{mist}} = (\bar{R} \cdot T \cdot V) \cdot \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B \quad (10)$$

onde $\bar{R}$ é a constante universal dos gases; V é o volume total da mistura; $\bar{V}_i$ é o volume molar do componente i ; ϕ_i é a fração volumétrica do componente i da mistura e χ_{AB} : parâmetro χ ou parâmetro de interação polímero-polímero.

De acordo com a equação (9), ΔS_{mist} é inversamente proporcional ao volume molar dos componentes de uma mistura. O volume molar de um polímero, por sua vez, é diretamente proporcional ao seu peso molecular. Consequentemente, quanto maior o peso molecular dos componentes de uma mistura, menor será o valor da variação da sua entropia de mistura, o que torna ΔS_{mist} desprezível para a grande maioria das misturas poliméricas, visto o alto peso molecular dos polímeros comerciais [36]. Neste caso a miscibilidade de dois polímeros depende essencialmente da entalpia de mistura

Existem diversos trabalhos na literatura que estudam a miscibilidade de um homopolímero nos blocos do copolímeros SBS. [13 – 19]. Podemos dividi-los em dois grupos. [17, 18, 20, 21, 36, 45]

1. mesma composição química de que um dos blocos (PS/SBS – PBD/SBS)
2. composição química diferente, porém onde o homopolímero atua como solvente seletivo para um dos blocos (ex. PPO/SBS)

2.2.2.1.1 . Miscibilidade de homopolímero de mesma composição química que de um dos blocos

No caso da mistura de um homopolímero de mesma composição química que um dos blocos de SBS, a entalpia da mistura é nula. Nesse caso a miscibilidade da mistura depende da razão de peso molecular entre o homopolímero e o bloco correspondente, sendo estes responsáveis pela parte entrópica da solubilização.

Jeon e Roe [23] realizaram um estudo com misturas de copolímeros diblocos PS-PBD (SB) com homopolímero de duas massas molares diferentes (uma menor do que a massa molar do bloco de PS do copolímero e uma da mesma ordem de grandeza). Analisando as amostras de SB puro por SAXS com a orientação do feixe de raios X paralela a superfície do filme e por microscopia de transmissão os pesquisadores observaram uma morfologia lamelar alternando lamelas de PS e PB. Quando PS homopolímero (para ambos os PS) foi adicionado ao SB foi observado o crescimento da largura das lamelas de PS. Entretanto, a espessura das lamelas de PB ficou inalterada. Quando a massa molar de PS homopolímero adicionado era maior do que o do bloco PS do copolímero, foi observado que o crescimento das lamelas de PS atingiu um limite, a partir do qual a adição de PS não causava mais variação da espessura das lamelas. Neste caso, os pesquisadores observaram por TEM que a adição do homopolímero causava o desenvolvimento de macrofases ricas em PS dispersas numa matrix de PB. Quando a massa molar de PS homopolímero adicionado era da mesma ordem de grandeza do que o do bloco PS do copolímero, a morfologia da mistura passou de lamelar para uma nova estrutura semelhante a micelas cilíndricas desorganizadas.

Han e Baek [22] estudaram a morfologia por TEM de misturas SBS Kraton D 1102 com PS ($M_n = 3.700, 6.100, 9.900 \text{ g/mol}$) e estudaram também as T_g 's destas mesmas misturas em função do peso molecular do homopolímero. Eles observaram a mudança de uma morfologia inicialmente cilíndrica para uma morfologia lamelar quando a concentração atinge de cerca de 30% de PS em peso. Neste mesmo trabalho não foi observada variação na T_g inferior da mistura (referente ao domínios de PBD). Esta ficou independente da variação do peso molecular do homopolímero ou da composição da mistura, mostrando que o PS homopolímero se solubiliza basicamente nos blocos PS do SBS.

O sistema PS/SBS já foi estudado [17] através da avaliação de suas temperaturas de transição vítrea. Foi estudado a miscibilidade do homopolímero PS no copolímero de SBS em função da massa molar de PS. Foi observado que o homopolímero se solubiliza principalmente nos domínios PS do copolímero. Quanto maior a massa molar do homopolímero PS em relação a massa molar do bloco PS do SBS, menor o grau de miscibilidade.

2.2.2.1.2 . Miscibilidade de homopolímero de composição química diferente que dos blocos porém atuando como solvente seletivo para um deles.

Neste caso o homopolímero de composição química diferente a dos blocos atua como solvente seletivo para um dos blocos. As misturas PPO/SBS são os grandes representantes do segundo caso. Nesse caso a miscibilidade entre os blocos PS e PPO ocorre principalmente devido ao calor exotérmico da mistura, que auxilia a miscibilidade entre o PPO e os blocos de PS do SBS [20].

Tucker e Barlow [20] estudaram as Tg's das misturas PPO/SBS - PPO de diversos pesos moleculares e SBS de diferentes composições - através da técnica de DSC. As misturas mostraram duas temperaturas de transição vítrea: uma relativa ao PB, que não variou com a composição da mistura, e uma outra que variou linearmente entre as temperaturas de transição vítrea do PS e do PPO com a concentração de PPO adicionada no SBS indicando que o PPO se solubiliza nos domínios PS do SBS. Os pesquisadores observaram que a massa molar do PPO não apresentou grande influência nas temperaturas de transição vítrea da mistura.

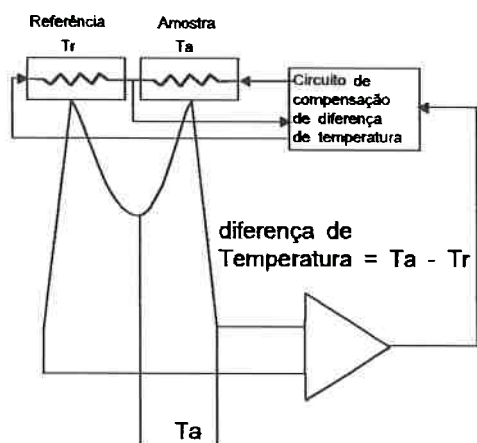
2.3 . Calorimetria Diferencial de Varredura

A Calorimetria Diferencial de Varredura (“differential scanning calorimetry” ou DSC) é uma importante ferramenta para o estudo das propriedades físicas do polímero. O DSC permite a determinação das temperaturas de transição de um material, como a transição vítrea, fusão, cristalização, determinando ainda as entalpias envolvidas nessas transições.

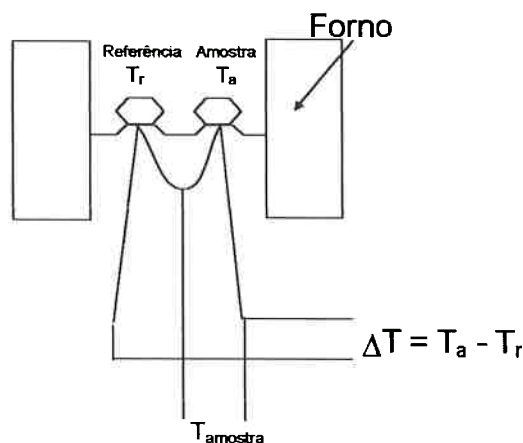
2.3.1. O aparelho DSC

Existem basicamente dois tipos de DSC: o DSC de compensação de calor (“power-compensation DSC”) e o DSC de fluxo de calor (“heat-flux DSC”).[46]

No DSC de compensação de calor dois micro-fornos são usados para aquecer a amostra e a substância de referência (substância que não sofra qualquer transição nos intervalos de temperatura em estudo e que a sua massa possua a mesma capacidade térmica que o polímero em estudo) individualmente. Os dois micro-fornos seguem um determinado programa de temperatura, ou seja, é mantida idêntica a temperatura da amostra e da referência. Quando uma reação exotérmica ocorre, a quantidade de energia usada para aquecer o micro-forno da amostra é diminuída até o fim da reação. Quando ocorre uma reação endotérmica a quantidade de energia usada para aquecer o micro-forno da amostra é aumentada até o fim da reação. A diferença de energia utilizada para manter a mesma temperatura entre a amostra e a referência é igual a entalpia da reação. O mesmo princípio é aplicado quando se faz um ciclo de resfriamento [46]. Vide a figura 2.13a



(Figura 2.13a)



(Figura 2.13b)

Figuras 2.13a e 2.13b . Representação esquemática do DSC de compensação de força e do DSC de fluxo de calor [46]

O funcionamento do DSC de fluxo de calor (um dos mais utilizados atualmente) é muito semelhante ao DTA (“differential thermal analysis” ou análise térmica diferencial). Vide a figura 2.13b. Nele, a amostra e a referência são colocadas em uma placa de metal com alta condutividade térmica que é conectada ao forno, o qual segue um determinado programa de aquecimento ou resfriamento. Sobre a amostra e a referência

são colocados termopares para medir a diferença de temperatura (ΔT) entre elas. Quando a amostra sofre uma reação, ocorre uma diferença de temperaturas entre a referência e a amostra e, conseqüentemente, uma diferença de fluxo de calor entre as duas. Sabendo-se que o fluxo de calor sobre a amostra é proporcional a diferença de temperatura, a entalpia de uma transição pode ser medida indiretamente a partir da área da curva de fluxo de calor em função do tempo (descontando-se a baseline), no intervalo de tempo que durou a reação [46].

Um exemplo de uma curva obtida pelo DSC está na figura 2.14:

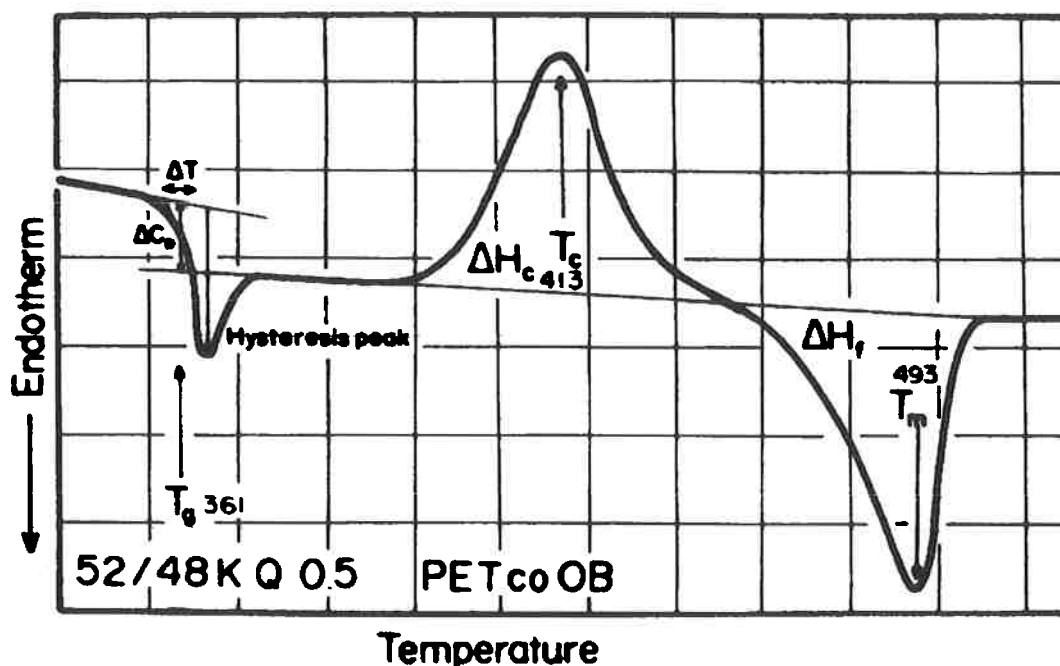


Figura 2.14 . Curva esquemática obtida por DSC, mostrando a Transição Vítrea (T_g), um pico de cristalização (T_c) e também um pico de fusão (T_m) do PET-co-OB . As linhas retas representam as baselines [47]

No aquecimento, a Transição Vítrea causará uma aumento da capacidade calorífica do material, demonstrado pela mudança abrupta da baseline no sentido endotérmico), graças ao aumento da energia absorvida devido ao começo das rotações dos grupos de átomos da cadeia principal. A Transição Vítrea também é comumente chamada de transição de segunda ordem (apesar de não ser realmente uma transição termodinâmica de segunda ordem)[47].

III . Materiais utilizados e métodos

3.1 . Materiais utilizados

A tabela 1 mostra os diferentes polímeros utilizados neste estudo:

Tabela 3.1 . Polímeros utilizados e suas características¹

Amostra	Fornecedor	Características
SBS1102	SHELL	$M_n = 120.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,04$ $\% \text{ PS} = 28$ $M_n^{\text{PS(SBS)}} = 17.000 \text{ g/mol}$ $M_n^{\text{PBD(SBS)}} = 88.000 \text{ g/mol}$
SBS1101	SHELL	$M_n = 180.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,05$ $\% \text{ PS} = 31$ $M_n^{\text{PS(SBS)}} = 28.000 \text{ g/mol}$ $M_n^{\text{PBD(SBS)}} = 125.000 \text{ g/mol}$
PS2400	ALDRICH	$M_n = 2.400 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,08$
PS3700	ALDRICH	$M_n = 3.700 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,09$
PS14000	ALDRICH	$M_n = 14.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,06$
PS30000	ALDRICH	$M_n = 30.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,08$
PS18700	ALDRICH	$M_n = 18.700 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,06$
PS44000	ALDRICH	$M_n = 44.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,07$
PS114200	ALDRICH	$M_n = 114.200 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,07$
PS340000	ALDRICH	$M_n = 340.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,07$
PS679000	ALDRICH	$M_n = 679.000 \text{ g/mol}$ $M_w/M_n = 1,07$

onde: M_n = massa molar numérica média; M_w/M_n = índice de polidispersidade; $M_n^{\text{PS(SBS)}}$ = massa molar numérica média do bloco PS do SBS; $M_n^{\text{PBD(SBS)}}$ = massa molar numérica média do bloco PBD do SBS.

¹ Dados sobre o SBS1102 e SBS1101 foram obtidos por Luis Alberto Ometto [48].

As diferentes massas molares de PS homopolímero (que será chamado hPS no resto do texto) foram escolhidas de modo a trabalhar com misturas poliméricas PS/SBS, nas quais o M_n do PS esteja acima, abaixo ou próximo do $M_n^{PS(SBS)}$.

3.2 . Preparação das amostras

As misturas poliméricas de PS / SBS foram dissolvidas nas devidas proporções em peso (de 0 a 100% de PS) em tolueno ou THF. Após completa dissolução da mistura esta foi espalhada sobre uma placa de vidro de forma se obter um filme fino. As misturas foram mantidas 24 horas à 150 °C sob vácuo para retirar traços do solvente. Após o período de evaporação, as amostras foram preservadas em dessecador para evitar o acúmulo de umidade.

Foram preparadas amostras de hPS/SBS1102 dissolvidas em THF, hPS/SBS1102 dissolvidas em tolueno, hPS/SBS1101 dissolvidas em THF. Também foram preparadas amostras de hPS puro de $M_n = 114.200$ g/mol para se verificar o efeito do tempo de secagem sobre a temperatura de transição vítrea.

3.3 . Análise Calorimétrica

As análises calorimétricas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (LAT) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Utilizou-se o aparelho DSC-50, marca Shimadzu, para realização das análises térmicas. Para análises em temperaturas abaixo de 0 °C foi utilizado o módulo de resfriamento LTC-50, utilizando-se nitrogênio líquido como líquido refrigerante.

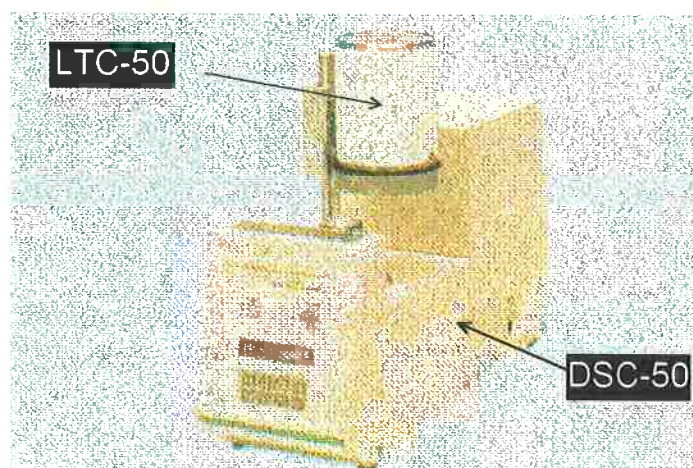


Figura 3.1 . Aparelho de análise térmica DSC-50 e acessório LTC-50 para resfriamento criogênico

Os ensaios de DSC foram realizados utilizando-se alumina previamente seca como material de referência (sempre numa quantidade duas vezes maior do que o polímero), e um fluxo de 40 ml/min de hélio (99,999% de pureza).

A fim de permitir uma maior taxa de resfriamento e também evitar uma alteração da baseline durante o ensaio, foi necessário retirar a umidade junto ao acessório LTC-50. Isto foi feito a cada ciclo criogênico com um secador de cabelos. Também foi necessária a calibração periódica do equipamento. Esta foi feita com Índio e Chumbo, que são materiais cujas transições são bem conhecidas. As temperaturas de fusão do Índio e do Chumbo são de 156,61 °C (calor de fusão = 28,71 J/g) e 327,46 °C respectivamente.

As misturas hPS/SBS apresentam duas temperaturas de transição vítrea, uma relativa ao bloco PB do SBS por volta de -90 °C e uma outra relativa ao bloco PS do SBS por volta de +105 °C. No início do trabalho utilizou-se um ciclo térmico nas análises de DSC de -140 °C a 150 °C. Este ciclo apresentou problemas de mudanças de inclinação da baseline. Portanto, optou-se, nas análises térmicas das misturas poliméricas, por realizar dois ciclos térmicos diferentes para determinação das duas temperaturas de transição vítrea: um para determinação da T_g correspondente ao bloco PB, e um para determinação da T_g correspondente ao bloco PS. Esses dois ciclos estão apresentados nas figuras 3.2 e 3.3 respectivamente.

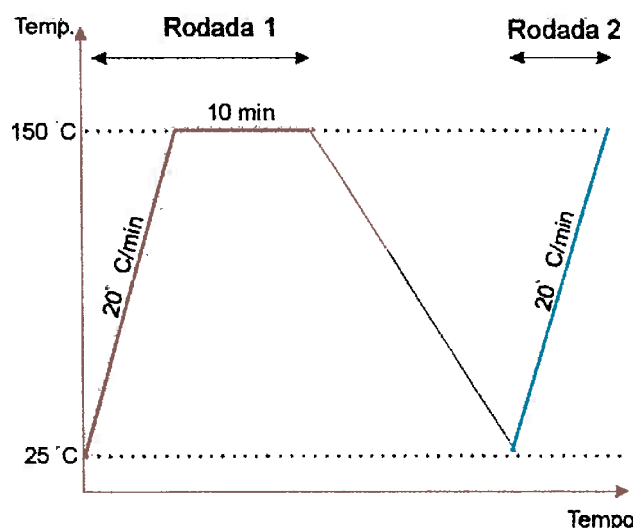


Figura 3.2 . Representação esquemática do ciclo térmico utilizado para temperaturas acima da ambiente

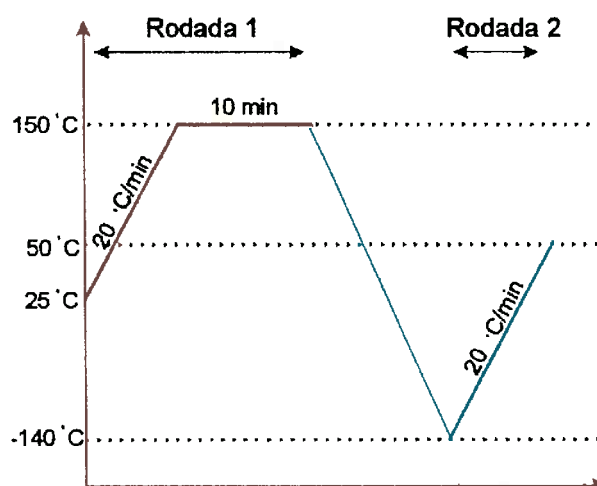


Figura 3.3 . Representação esquemática do ciclo térmico utilizado para temperaturas abaixo da ambiente

O primeiro aquecimento, mostrado em vermelho nos dois ciclos, serve para apagar o chamado passado térmico da amostra. Os dados sobre as transições vítreas são retirados do segundo aquecimento.

Os seguintes valores foram determinados com base nos termogramas:

- temperatura inicial extrapolada (“extrapolated onset temperature” ou T_i), que é o ponto de interseção da reta tangente no ponto de maior inclinação na curva da transição com a baseline extrapolada anterior a transição;

- temperatura final extrapolada (“extrapolated endset temperature” ou T_f), que é o ponto de interseção da reta tangente no ponto de maior inclinação na curva da transição com a baseline extrapolada posterior a transição;
- temperatura média (“midpoint temperature” ou T_g), que é o ponto na curva térmica em que temos $\frac{1}{2}$ da diferença de fluxo entre a temperatura inicial extrapolada e a temperatura final extrapolada, considerada como sendo a Temperatura de Transição Vítrea;
- largura da transição, que é a diferença entre a temperatura inicial extrapolada e a temperatura final extrapolada.

3.4 . SAXS

Os ensaios de SAXS foram realizados no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, coordenado pelo Prof. Dr. Aldo Felix Craievich. Foi utilizado um equipamento da marca Rigaku, com uma radiação monocromática de Cu K α ($\lambda = 0,154$ nm).

3.4.1 . *Preparação da amostra para SAXS*

Neste trabalho amostras de SBS, assim como uma mistura de SBS com hPS foram estudadas. Outras misturas de SBS com hPS serão estudadas posteriormente. Todas as amostras, copolímero puro ou misturas de SBS com PS foram dissolvidos em THF ou tolueno a fim de poder comparar os resultados da análise de SAXS com os resultados de análise de T_g .

Após a dissolução dos polímeros, as misturas foram espalhadas na forma de filmes em cima de lâminas de microscópio para evaporação do solvente. Após 24 horas, os filmes foram destacados, cortados e empilhados de forma a possuírem cerca de 1,5 mm de espessura e 3 mm de largura.

Quatro amostras foram preparadas:

1. Amostra SBS1 – SBS dissolvido em tolueno, secada numa estufa a vácuo à uma temperatura de 125 °C por 36 horas.

2. Amostra SBS2 – SBS dissolvido em tolueno, sem tratamento térmico.
3. Amostra SBS3 – SBS dissolvido com THF, sem passar por tratamento térmico para evaporação do solvente
4. Amostra SBS4 – mistura PS/SBS (10/90 em peso), com $M_n=3.700$ g/mol do PS, dissolvido com tolueno, passando por 36 horas a 125 °C numa estufa à vácuo.

3.4.2 . *Análise de SAXS*

Foi realizado para cada amostra o alinhamento com o feixe de raios-x utilizando uma tensão de 26 kV e 20 mA, com filtro de alumínio de 0,2 mm.

Após o alinhamento foi realizada a medida de absorvância de cada amostra, para poder descontar efeitos devido a espessura do material ou diferença de densidades dentre os materiais. Para isso foi realizada uma contagem com feixe direto durante 100 segundos com amostra e sem amostra.

Para as medidas de SAXS sobre os copolímeros foram utilizadas uma tensão de 50 kV e 200 mA, sem filtro de alumínio. Foi feita a varredura de 0,1° a 2°, com step de 0,01°. Em cada posição angular foi realizada a contagem durante 100 segundos. Cada análise durou cerca de 5 horas e meia.

IV . Resultados obtidos

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados aqui. Eles foram divididos nas seguintes partes:

1. Termograma típico obtido
2. Efeito do tempo de secagem
3. Efeito da massa molar do homopolímero sobre a T_g ; - efeito do entrelaçamento
4. DSC das misturas PS/SBS 1102 com PS de várias massa molares, preparadas através da dissolução em THF.
5. DSC das misturas PS/SBS 1102 com PS de várias massas molares, preparadas através da dissolução em tolueno.
6. DSC das misturas PS/SBS 1101 com PS de várias massas molares, preparadas através da dissolução em THF.
7. Análise de espalhamento de raios-x a baixo ângulo

Os resultados apresentados nesta parte serão discutidos na parte V.

4.1 . Termograma típico obtido

As figuras 4.1 e 4.2 mostram termogramas típicos obtidos para determinações das T_g inferior e superior. Trata-se de uma mistura polimérica PS3700/SBS1102 (20% PS) e uma mistura polimérica PS114200/SBS1102 (100% PS) respectivamente.

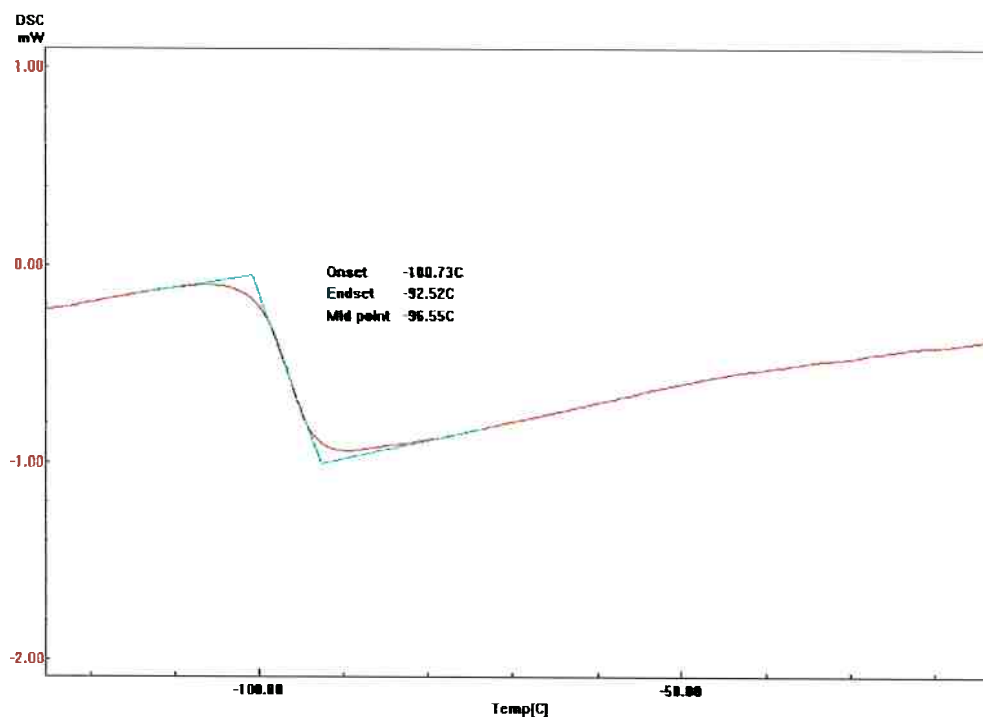


Figura 4.1 . Termograma da mistura polimérica PS3700/SBS 1102 (20% PS) dissolvida em THF, mostrando a T_g referente aos grupamentos PB

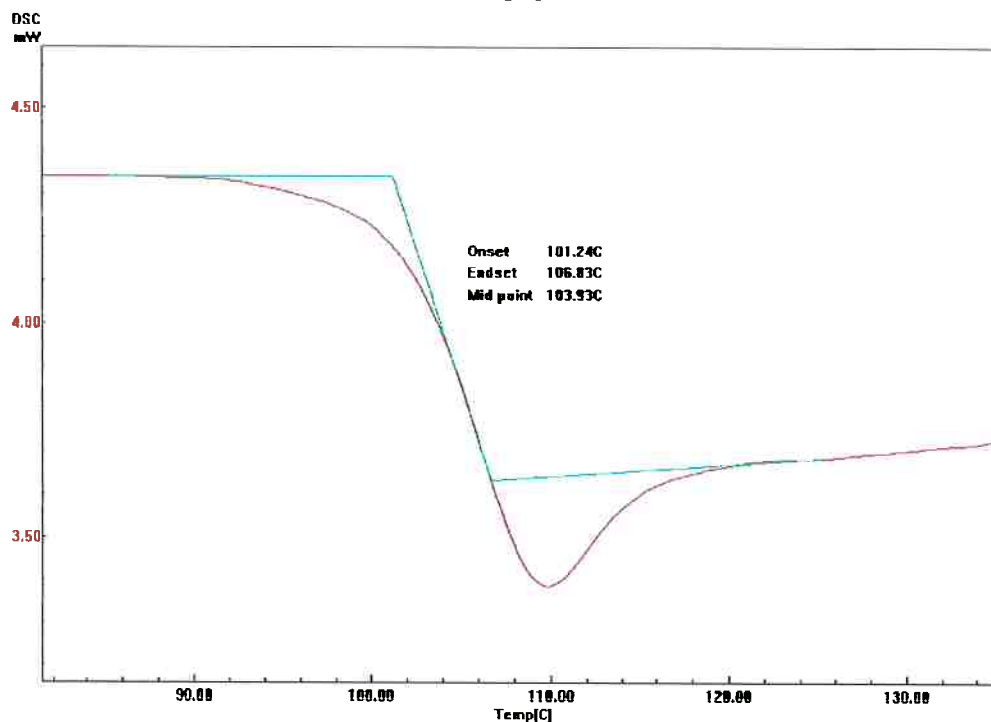


Figura 4.2 . Termograma da mistura polimérica PS114200/SBS 1102 (100% PS) dissolvida em THF, mostrando a T_g referente aos grupamentos PS

4.2 . Efeito do tempo de secagem

A influência do tempo de secagem do polímero sobre a temperatura de transição vítrea do hPS foi estudada.

Amostras de hPS com $M_n=114.200$ g/mol foram preparadas por dissolução em THF. As amostras foram secadas em vácuo numa temperatura de 150°C por períodos de diferentes durações.

A figura 4.3 mostra a variação da T_g relativa ao PS obtida via DSC, para as diferentes durações de secagem.

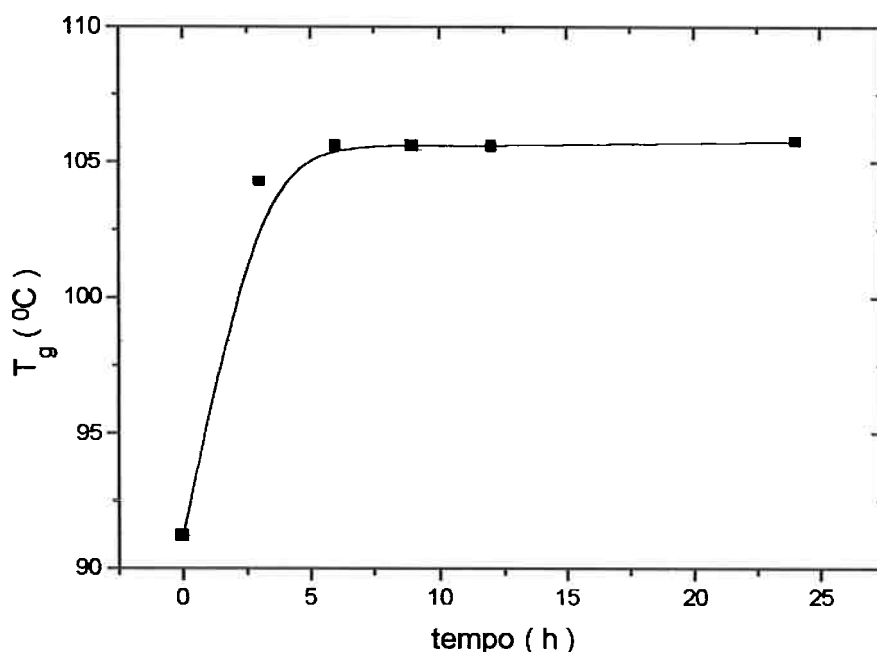


Figura 4.3 . Efeito do tempo de secagem

Pode ser visto na figura 4.3 que a temperatura de transição vítrea, relativa ao PS, varia com o tempo de secagem para tempos de secagem inferiores a 6 horas. Para duração de secagem maiores do que 6 horas pode ser visto que a temperatura de transição vítrea, relativa ao PS, torna-se constante. Portanto pode ser visto que um tratamento térmico de 6 horas é suficiente para retirar o solvente presente na amostra.

As massas molares das amostras de hPS com $M_n = 340.000$ g/mol foram determinadas antes e depois do período de secagem para verificar a possível ocorrência de degradação devido a temperatura. A tabela 4.1 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.1 . Resultados obtidos para amostras de $M_n=340.000$ g/mol antes e depois da secagem

	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w / M_n (g/mol)
Antes	340.000	350.000	1.03
Depois	230.000	290.000	1.26

A diminuição do valor de M_n e o aumento da polidispersidade (M_w / M_n) mostra que houve uma relativa quebra das cadeias após o período de secagem de 24 horas.

Foram realizados ensaios de DSC com o objetivo de comparar as Transições Vítreas antes e depois do período de secagem. A tabela 4.2 mostra os dados das transições vítreas das amostras antes e após o período de secagem.

Tabela 4.2 . Transições Vítreas antes e depois do período de secagem para $M_n = 340.000$ g/mol após o período de secagem

	T_g (°C)	Largura da T_g (°C)
Antes	106.56	4.63
Depois	106.95	4.60

Da tabela 4.2 verificamos que, apesar da ocorrência da degradação, a Transição Vítrea foi pouco afetada. Por este motivo o período de secagem de 24 horas foi considerado válido.

4.3 . Efeito da massa molar – entrelaçamento

A influência da massa molar na temperatura de transição vítrea do poliestireno foi estudada. A figura 4.4 mostra a variação da T_g do poliestireno em função do massa molar.

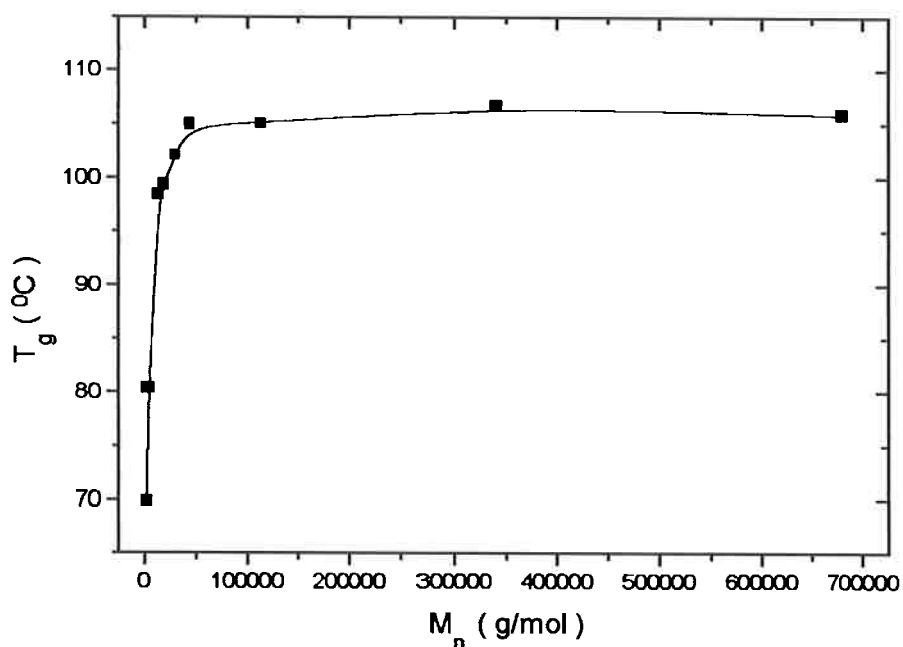


Figura 4.4 . Efeito de entrelaçamento sobre a T_g

Pode-se observar que para cerca de $M_n = 30.000$ g/mol a T_g tende a ficar constante . Esta massa molar de 30.000 g/mol corresponde ao entrelaçamento[49] . Efeitos similares também foram observados para estudos de tensão interfacial [50] e para densidade [51].

4.4 . Misturas hPS/SBS1102 dissolvidos em THF

Misturas de hPS e SBS1102 foram preparadas por dissolução em THF. Não foi observada separação de fase a olho nu.

Em todos os casos foi observada uma T_g referente aos grupamentos PS das misturas (que será chamada T_g superior no resto do texto) e, para pequenas concentrações de hPS , um T_g referentes aos grupamentos PB (que denominaremos T_g inferior).

A figura 4.5 mostra a variação da T_g superior para M_n 's de poliestireno de 3.700, 18.700, 44.000 e 679.000 g/mol respectivamente. As linhas tracejadas representam a equação de Wood, a qual prevê uma variação linear da T_g no caso misturas miscíveis.

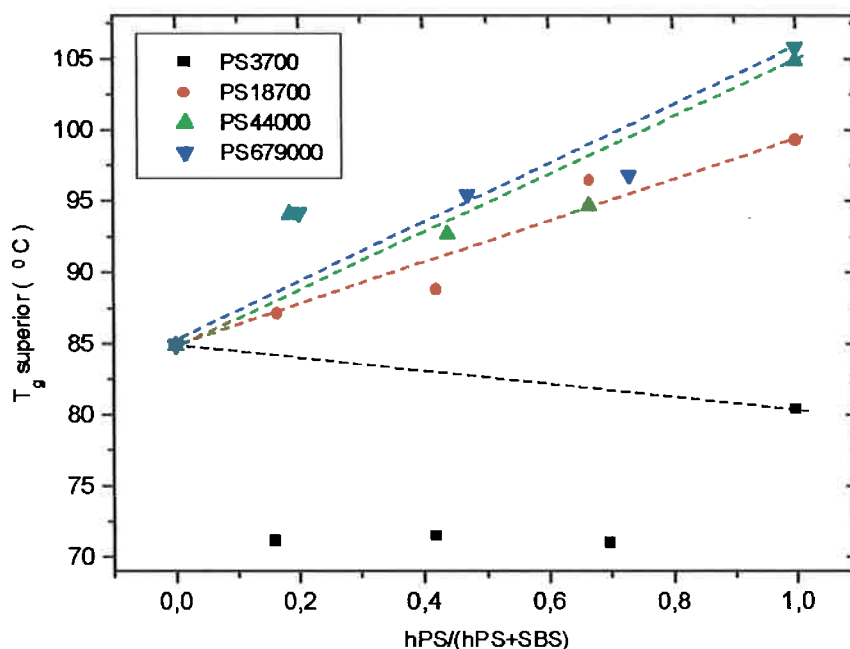


Figura 4.5 . T_g 's superiores das misturas PS/SBS1102 dissolvidas em THF, para M_n do hPS igual à 3.700 g/mol, 18.700, 44.000 g/mol e 679.000 g/mol

Com o objetivo de se verificar o efeito do método de preparação sobre a amostra, misturas de PS114200/SBS1102 e PS340000/SBS1102 foram também preparadas da seguinte maneira: as misturas foram dissolvidas em THF e então colocadas sobre as lâminas de vidro de modo a formarem filmes mais espessos que os anteriores, permitindo assim um maior tempo para evaporação. Observou-se a olho nu uma forte separação de fases, como pode ser visto na figura 4.6. O copolímero SBS possui naturalmente um tom

amarelado, fazendo com que as amostras das misturas possuam também um tom amarelado.

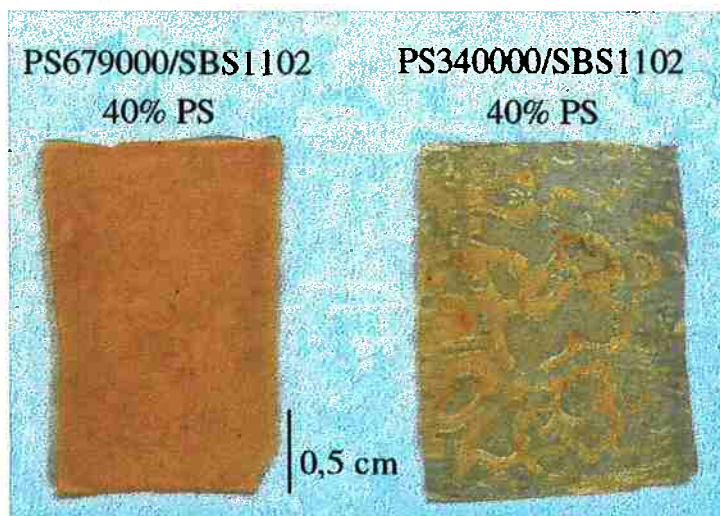


Figura 4.6 . comparação entre as misturas PS679000/SBS1102 e PS340000/SBS1102, ambas com 40% de hPS em peso. Note a separação de fase para a mistura PS340000/1102 dissolvida com THF

A figura 4.7 mostra a variação das T_g 's superiores das misturas com M_n de 114.200 e 340.000 g/mol respectivamente quando elas foram preparadas, como descrito acima. Pode ser visto que a mistura PS340000/SBS1102 apresenta uma grande separação de fase.

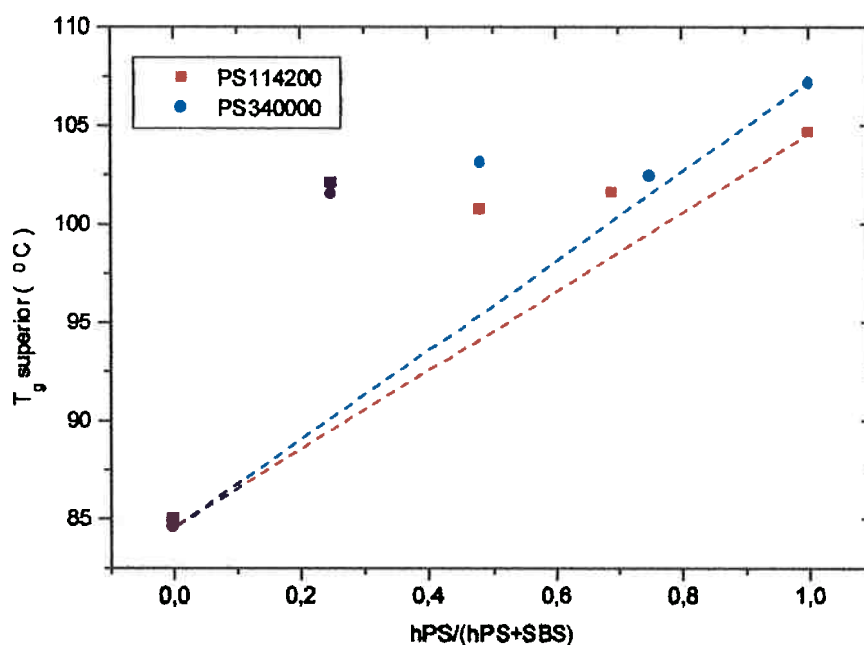


Figura 4. 7 . T_g 's superiores das misturas PS/SBS1102 dissolvidas em THF, para M_n do hPS igual à 114.200 g/mol, 340.000 g/mol

As T_g 's inferior para os diversos pesos moleculares estão apresentados na tabela 4.3. Uma maior quantidade de PS torna a transição vítrea inferior cada vez menos intensa, sendo dificilmente detectada para frações em peso de PS maiores de 20% .

Tabela 4.3 . T_g inferior de misturas PS/SBS1102 com diversos hPS de diferentes pesos moleculares

	% PS	T_g inferior(°C)
SBS1102	---	-95,06
PS3700/SBS1102	10	-96,03
PS18700/SBS1102	17	-91,26
PS44000/SBS1102	20	-94,9
PS679000/SBS1102	20	Não detectada

As larguras das T_g 's das misturas poliméricas hPS/SBS1102 dissolvidas em THF são apresentadas na figura 4.8.

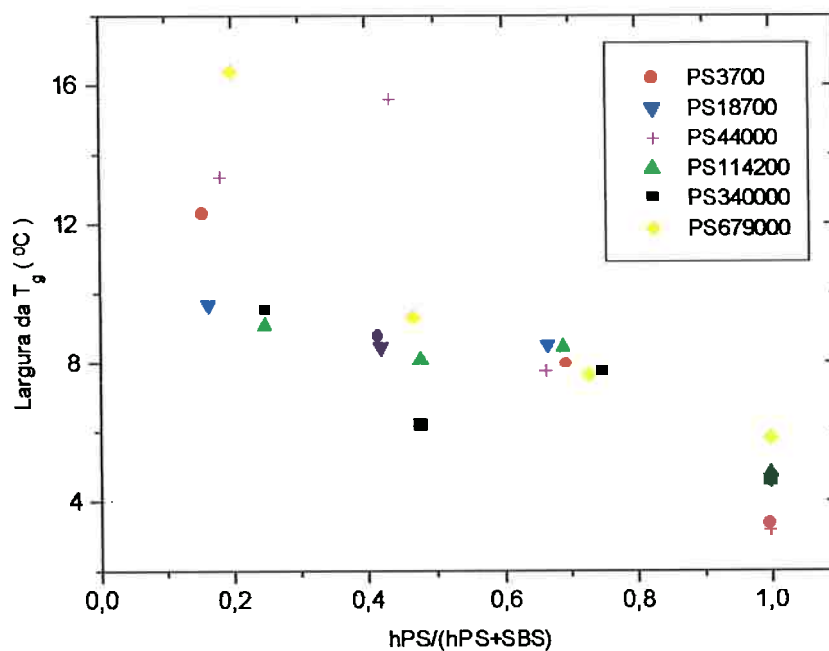


Figura 4.8 - Largura das T_g 's das misturas hPS/SBS1102 dissolvidos em THF

4.5 . Misturas hPS/SBS1102 dissolvidos em tolueno

Misturas de hPS e SBS1102 foram preparadas por dissolução em tolueno. Não foi observada separação de fase a olho nu.

A figura 4.9 mostra a variação da T_g superior em função da fração em peso de hPS, para M_n 's iguais a 2.400, 18.700 e 44.000 g/mol respectivamente. As linhas tracejadas representam a equação de Wood, a qual prevê uma variação linear da T_g no caso misturas miscíveis. As larguras das T_g 's das misturas hPS/SBS1102 dissolvidas em tolueno são apresentadas na figura 4.10.

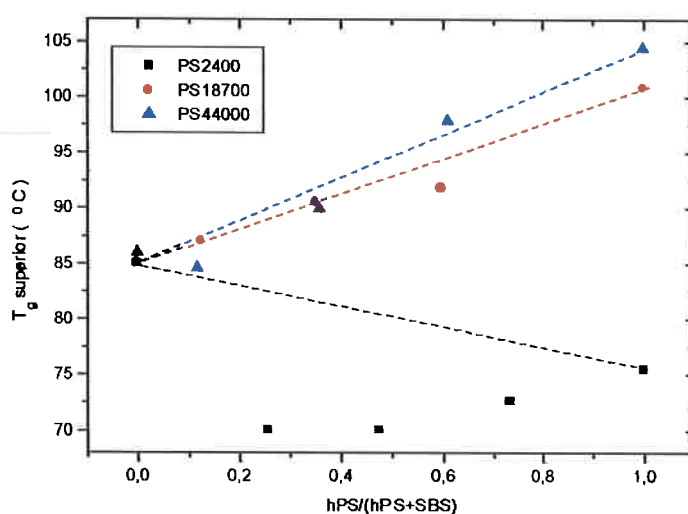


Figura 4. 9 . T_g 's superiores das misturas PS/SBS1102 dissolvidas em tolueno, para M_n do hPS igual à 2.400 g/mol, 18.700 g/mol e 44.000 g/mol

As T_g 's inferiores das misturas poliméricas não apresentaram variação com a adição de hPS de diferentes M_n .

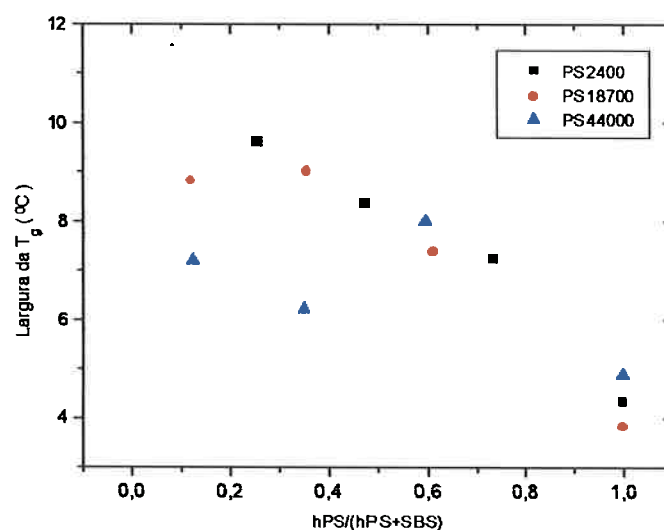


Figura 4.10 . Largura das T_g 's das misturas hPS/SBS1102 dissolvidos em tolueno

4.6 . Misturas hPS/SBS1101 dissolvidos em THF

Misturas de hPS e SBS1101 foram preparadas por dissolução em THF.

A figura 4.11 mostra a variação da T_g superior em função da fração em peso de hPS, para M_n 's iguais a 2.400, 14.000, 30.000 e 114.200 g/mol respectivamente.

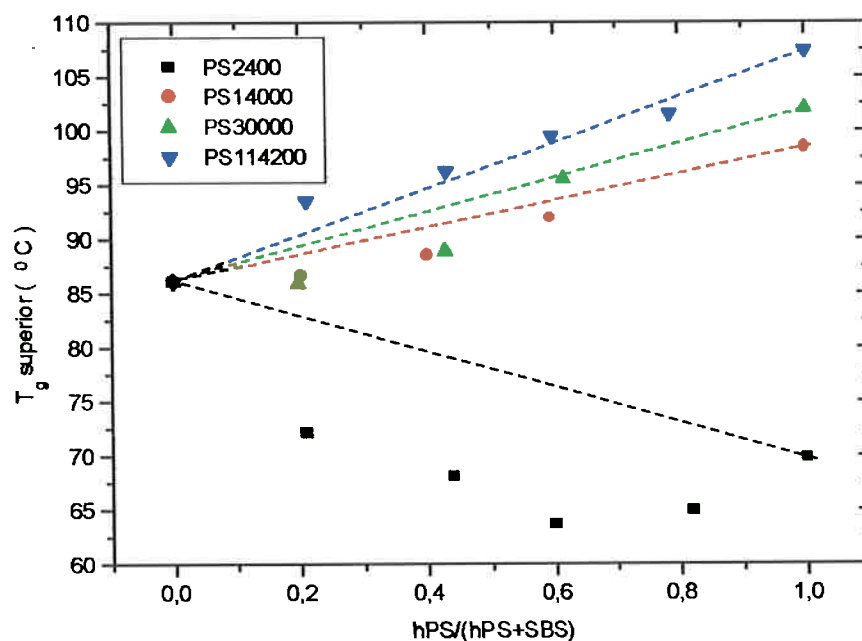


Figura 4.11 . T_g 's superiores das misturas PS/SBS1101 dissolvidas em THF para M_n do hPS igual a 2.400 g/mol , 14.000 , 44.000 g/mol e 114.200 g/mol

As larguras das T_g 's das misturas hPS/SBS1101 dissolvidas em THF são apresentadas na figura 4.12.

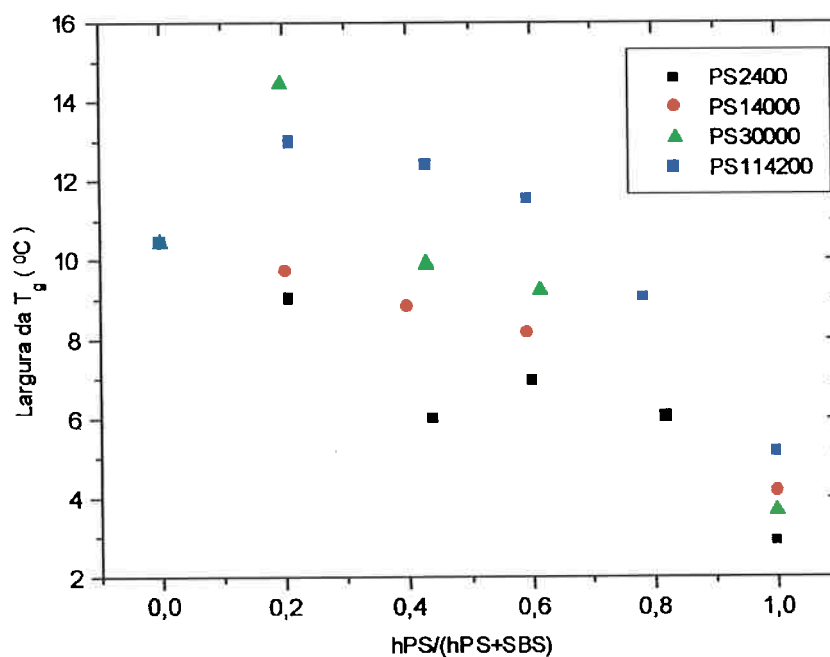


Figura 4.12 . Largura das T_g 's das misturas hPS/SBS1101 dissolvidos em THF

4.7 . Análise de espalhamento de raios-x a baixo ângulo

A figura 4.13 mostra a curva de intensidade (em unidades arbitrárias) $I \times q$ (nm^{-1}) para as amostras SBS1, SBS2, SBS3, SBS4. Estas curvas resultam da subtração da Intensidade para as amostras – Intensidade resultante do espalhamento do ar e absorção da amostras.

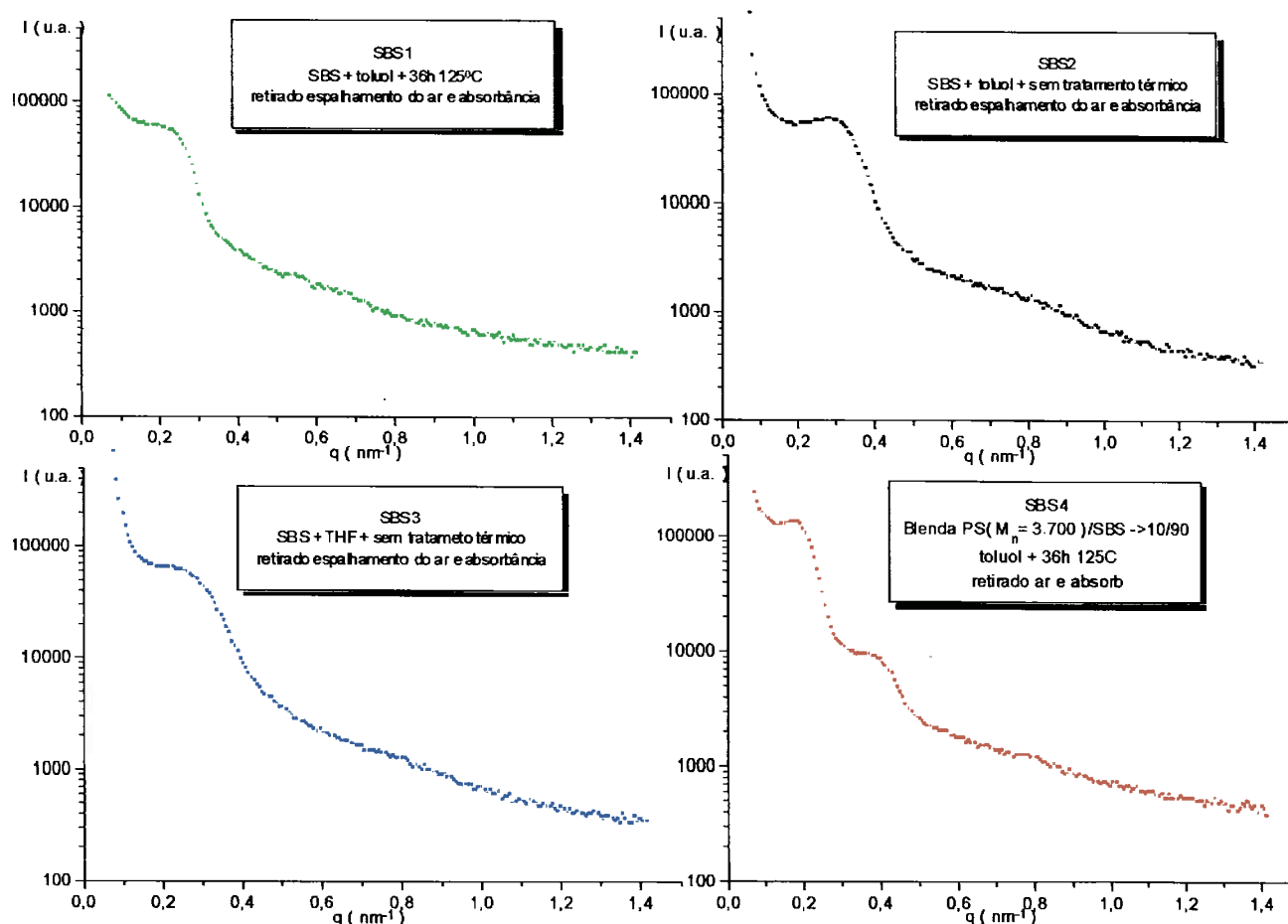


Figura 4.13 . Padrões de espalhamento para amostras SBS1, SBS2, SBS3 e SBS4

V. Discussão

Considerações gerais – Análise Térmica

Em todas as misturas foi observada uma T_g superior, referente aos grupamentos PS, e uma T_g inferior, referente aos grupamentos PB. A T_g inferior foi detectada somente para concentrações de PS menores que 20%, possivelmente devido a menor quantidade de domínios PB na mistura, o que dificultaria a sua detecção. [29]

Comparando os resultados das temperaturas de transição vítrea superior das diferentes misturas pode ser visto que dois comportamentos podem ser observados:

- 1) para as misturas poliméricas PS3700/SBS1102 e PS2400, ambas dissolvidas em THF e para a mistura PS2400/SBS1102 dissolvida em tolueno, chamadas genericamente por $PS_{(Mn < 3700)}/SBS$.
- 2) Para as outras misturas chamadas genericamente por $PS_{(Mn > 3700)}/SBS$

Pode ser visto das figuras 4.3, 4.6 e 4.8 que a T_g superior das misturas PS3700/SBS diminuem com o aumento do homopolímero na mistura. Pode ser visto que existe um desvio negativo² quando comparado a equação de Wood. A T_g da mistura fica até menor que a T_g dos componentes puros (SBS, PS2400 e PS3700). Os ensaios foram duplicados e mostraram boa reprodutibilidade. Nos casos das misturas $PS_{(Mn > 2400)}/SBS$ pode ser visto das figuras 4.3, 4.6 e 4.8 que a T_g superior varia linearmente com o aumento da concentração de PS seguindo a equação de Wood. Pode ser visto da Tabela 2 que a T_g inferior das misturas PS2400/SBS1102 e PS3700/SBS1102 dissolvidas em THF diminuem com o aumento do homopolímero PS na mistura. No caso das demais misturas este fenômeno não foi observado.

O desvio negativo da T_g superior e inferior para as misturas contendo hPS com massas molares iguais a 2.400 e 3.700 pode ser explicado da seguinte forma: o hPS possui uma alta solubilidade nos domínios PS do SBS. Como as cadeias poliméricas do hPS que

² Neste trabalho adotaremos o termo “desvio negativo” quando $T_g(\text{mistura}) < T_g(\text{mistura calculada pela equação de Wood})$ e “desvio positivo” quando $T_g(\text{mistura}) > T_g(\text{mistura calculada pela equação de Wood})$

se solubilizam apresentam um baixo M_n , estas levam ao aumento do volume livre dos grupamentos PS (devido ao grande número de terminações de cadeia). Com o aumento do volume livre as cadeias poliméricas tem uma maior facilidade para se movimentarem e consequentemente levam a diminuição da T_g . Comportamento similar já foi visto na literatura [17]

Foi observado que nos outros casos a T_g inferior não se alterou, mesmo com o uso de diversos pesos moleculares e quantidades de hPS [22]. Uma possível causa pode ser devido as diferentes técnicas utilizadas para determinação da T_g (DMTA e DSC).

Para as demais misturas foi observado que a T_g superior varia linearmente com o aumento da concentração de hPS seguindo a equação de Wood. Uma possível explicação é que a presença de cadeias de maior peso molecular causa o aumento do entrelaçamento entre as cadeias e consequentemente um aumento da T_g . O fato da T_g superior não mostrar um desvio positivo pode indicar que não existe a separação de fase. Foi observado (vide figura 4.4) que quando existe uma separação de fase a T_g superior mostra um desvio positivo. Ensaio complementares com outras técnicas (SAXS e TEM) precisam ser realizados para verificar estas hipóteses.

As amostras PS114200/SBS1102 e PS340000/SBS1102 dissolvidas em THF apresentaram uma grande separação da fase com pode ser comprovado nas figura 4.6 e 4.7. Uma possível causa para a grande separação de fase pode ser: a formação de um filme mais espesso levou a um tempo maior para evaporação do solvente. Devido a baixa miscibilidade entre o PB e o PS [18], pode ter ocorrido uma grande segregação entre os domínios PS e PB, levando a formação das macro-fases.

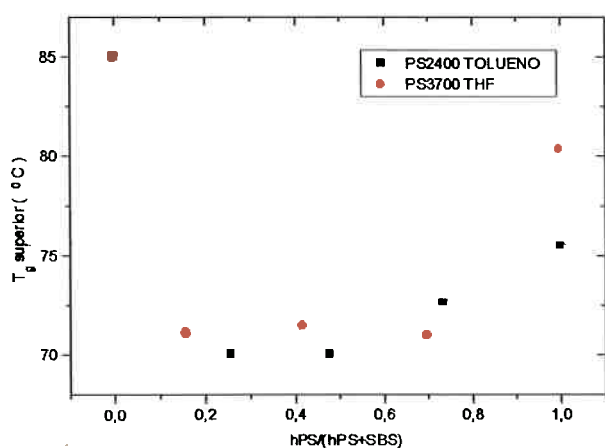
Efeito do solvente utilizado para dissolução

Para poder estudar o efeito do solvente utilizado para dissolução das misturas poliméricas foram comparados três grupos de amostras. Cada grupo é formada por um par de misturas com características muito parecidas, sendo a principal diferença o solvente utilizado na sua dissolução. A tabela 5.1 resume os polímeros utilizados para este estudo.

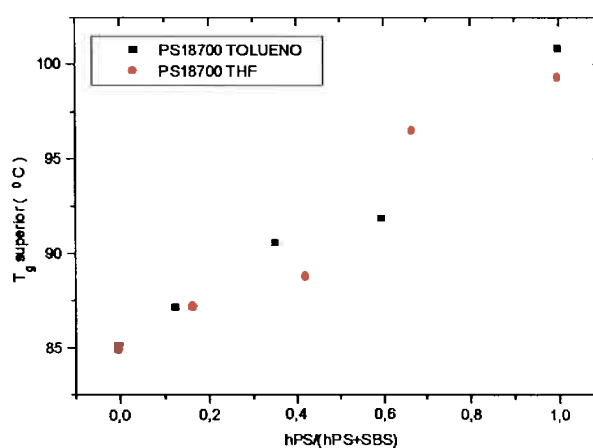
Tabela 5.1 . Misturas utilizadas para estudo do efeito do solvente utilizado para dissolução

Grupo	Dissolvida em THF	Dissolvida em tolueno
1	PS3700/SBS1102	PS2400/SBS1102
2	PS18700/SBS1102	PS18700/SBS1102
3	PS44000/SBS1102	PS44000/SBS1102

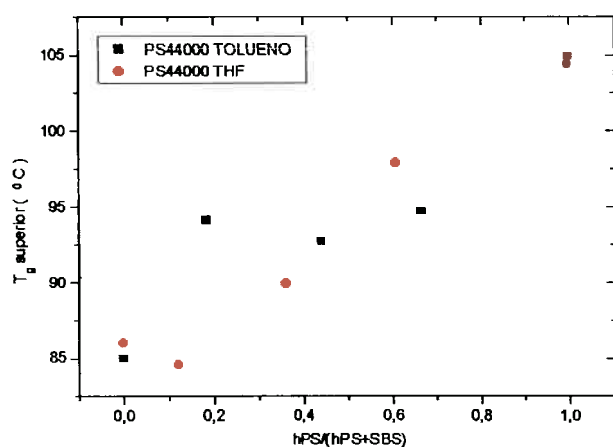
As figuras 5.1 (a), (b) e (c) mostram a variação da T_g superior das misturas dos grupos 1, 2 e 3, respectivamente. Não foi possível tirar conclusões sobre o efeito do solvente utilizado devido ao comportamento muito similar das T_g 's superiores das misturas de cada grupo.



(a)



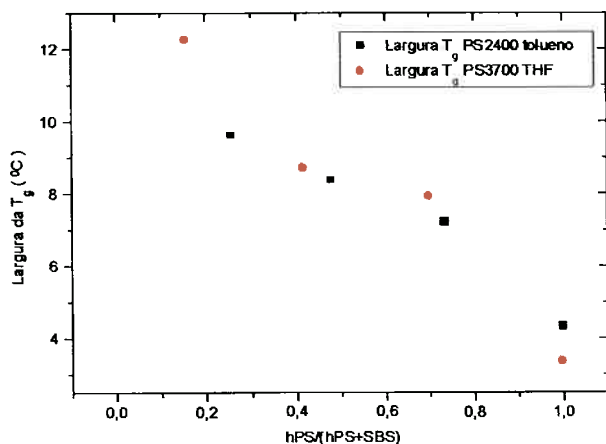
(b)



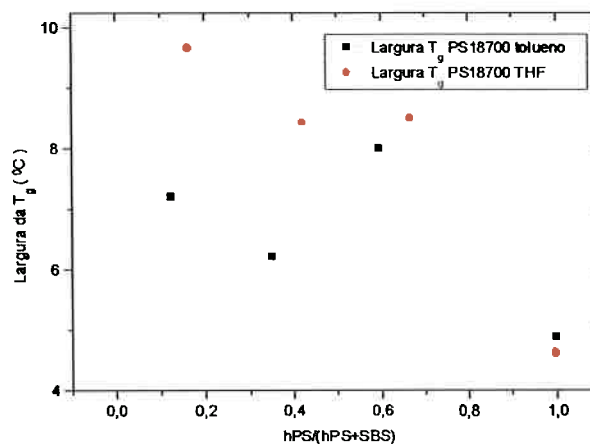
(c)

Figura 5.1 . T_g 's superiores das misturas hPS/SBS1102 do (a) grupo 1, (b) grupo 2 e (c) grupo 3.

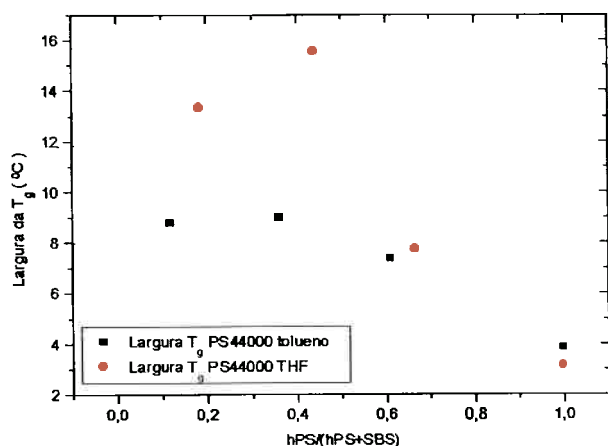
Pode ser visto das figuras 5.2 (a), (b) e (c) que as larguras das T_g 's das misturas dissolvidas em THF são maiores que aquelas dissolvidas em tolueno.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.2 . Largura das T_g 's superiores das misturas hPS/SBS1102 do (a) grupo 1, (b) grupo 2 e (c) grupo 3

Uma possível explicação para este comportamento é o fato de o THF ser um solvente mais seletivo aos grupamentos PS da mistura do que o tolueno. Um polímero é considerado solúvel num solvente se as diferenças de parâmetros de solubilidade entre o polímero e o solvente seja menor que um, quanto menor a diferença, maior a solubilidade. Como pode ser visto na Tabela 5.2, os dois solventes mostram-se solúveis tanto aos grupamentos PB quanto para os grupamentos PS, porém o THF mostra-se relativamente um solvente mais seletivo aos grupamentos PS do que o tolueno. Devido a maior seletividade do THF ao PS, ele poderia causar um aumento nas distâncias entre as cadeias poliméricas de PS, em relação ao tolueno.

Tabela 5.2 . Parâmetros de solubilidade dos polímeros e solventes usados neste trabalho

Solvente ou polímero	Parâmetro de solubilidade (cal/cm ³) ^{1/2}	Seletividade do solvente
PS	8,6-9,7	
PB	8,1-8,6	
Tolueno	8,9	Neutro
THF	9,1	Seletivo ao PS

O aumento nas distâncias entre as cadeias poliméricas de PS acaba permitindo que as macromoléculas do hPS e dos grupamentos PS do SBS se interpenetrem de uma maneira maior do que no caso do tolueno. Uma maior interpenetração das cadeias poliméricas de diferentes massa molares significa um aumento da polidispersidade dos domínios de PS (ou inversamente, a pureza dos domínios é diminuída), o que leva a um aumento no valor da largura da transição vítrea.

Determinação do parâmetro empírico de miscibilidade

Utilizando a hipótese de que o parâmetro empírico k da equação de Utracki pode ser usada para avaliar como o PS homopolímero se adicionará aos domínios PS do SBS, os dados experimentais das T_g 's superiores foram ajustados a equação (5). Não foi realizado o ajuste para as misturas PS2400/SBS1102 e PS3700/SBS1102 dissolvidas em tolueno e THF respectivamente, e para mistura PS2400/SBS1101 devido ao comportamento observado. O desvio negativo não permite matematicamente um ajuste por uma equação de natureza logarítmica. Os valores de k são apresentados na Tabela 5.3. As curvas ajustadas são apresentadas no anexo 1.

Tabela 5.3 . Ajuste do parâmetro k as T_g 's superiores das misturas

Mistura	$R = M_n^{PS(SBS)} / M_n^{hPS}$	Solvente	Parâmetro k
PS18700/SBS1102	1,1	THF	$1,0 \pm 0,3$
PS44000/SBS1102	2,6	THF	$1,0 \pm 0,5$
PS114200/SBS1102*	6,7	THF	12 ± 6
PS382000/SBS1102*	22	THF	8 ± 3
PS679000/SBS1102	39	THF	$1,3 \pm 0,9$
PS18700/SBS1102	1,1	TOLUENO	$0,8 \pm 0,3$
PS44000/SBS1102	2,6	TOLUENO	$0,8 \pm 0,1$
PS14000/SBS1101	0,5	THF	$0,5 \pm 0,1$
PS30000/SBS1101	1,1	THF	$0,6 \pm 0,2$
PS114200/SBS1101	4,1	THF	$1,4 \pm 0,2$

* misturas apresentavam separação de fase visível a olho nu.

Os resultados mostrados na Tabela 5.3 parecem indicar que nas misturas PS114200/SBS1102 e PS382000/SBS1102 ocorre uma grande separação de fase, fato confirmado visualmente, enquanto que nas demais misturas poliméricas não ocorreu uma separação de fase visível a olho nu.

Observa-se que a utilização da equação empírica de Utracki e o parâmetro empírico k pode não ser adequada para as misturas PS/SBS. Uma possível causa para isto é o fato da proximidade entre as T_g 's do homopolímero e do bloco PS do SBS ser, no melhor caso, um pouco maior que 20°C , o que torna o intervalo de análise pequeno, o que pode aumentar os erros.

Apesar do grande erro no valor de k , pode-se observar que ele consegue identificar as misturas PS114200/SBS1102 e PS382000/SBS1102, ambas dissolvidas em THF, como possuindo fases separadas, fato constatado na figura 4.4.

Análise de espalhamento de raios-x a baixo ângulo

O primeiro objetivo dos ensaios de espalhamento de raio-x a baixo ângulo foi a de identificar se as amostras de SBS apresentavam uma estrutura hexagonal ou lamelar.

Um copolímero que apresente morfologia lamelar apresentará num difratograma de SAXS posições relativas dos picos em 1, 2, 3, 4 ou mais. Um copolímero que apresente uma morfologia de cilindros dentro da matriz apresentará posições relativas dos picos em $1, 3^{1/2}, 4^{1/2}, 7^{1/2}, 9^{1/2}, 12^{1/2}$ ou mais.

Dos resultados obtidos para as amostras SBS1, SBS2, SBS3 e SBS4 não podemos ainda determinar a estrutura do copolímero. Ensaio suplementares estão sendo conduzidos para identificar a morfologia dos copolímeros.

Comparando-se a Lei de Bragg da difração ($\lambda = 2d \sin\theta$ para $n=1$) com a equação de q - eq.(7) – concluímos que a distância cristalográfica d é igual a $2\pi/q$.

A figura 5.3 mostra uma comparação entre a amostra SBS1 (dissolvida em tolueno e mantidas durante 35 horas a 125°C) e SBS2 (dissolvida em tolueno sem sofrer tratamento posterior). Podemos verificar que houve uma diminuição no valor de q do primeiro máximo de espalhamento após o tratamento térmico. Este fato já foi observado por outros pesquisadores em copolímeros SBS com 56% de PS em peso [37] e misturas PS/SB [23]

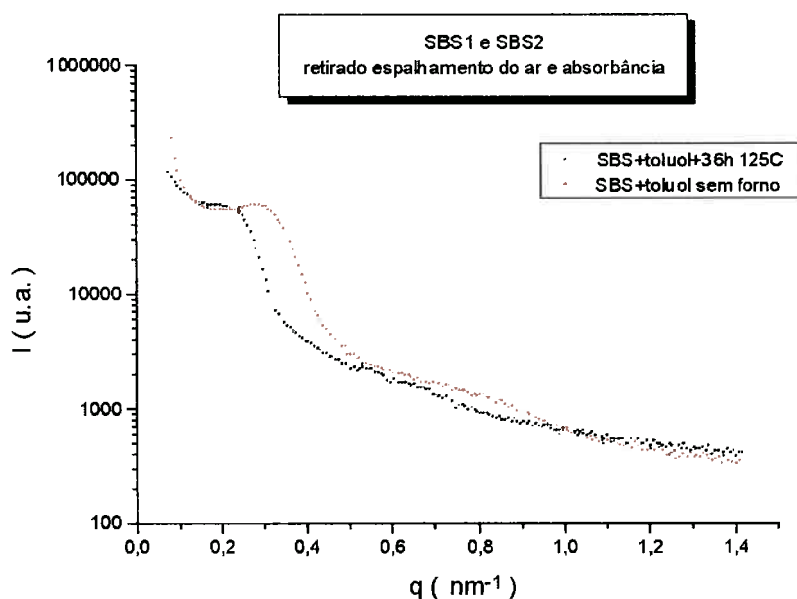


Figura 5.3 . Comparação entre amostras SBS1 e SBS2 – influência do tratamento térmico

A figura 5.4 mostra os padrões de espalhamento das amostras SBS2 (dissolvida em tolueno sem sofrer tratamento posterior) e SBS3 (dissolvida em THF sem sofrer tratamento posterior). Podemos notar que o valor de q do primeiro máximo de espalhamento para a amostra preparada em THF é menor do que a amostra preparada em

tolueno (as duas amostras não sofreram posterior tratamento térmico). O motivo deste deslocamento ainda não foi totalmente esclarecido, sendo necessário teste complementares.

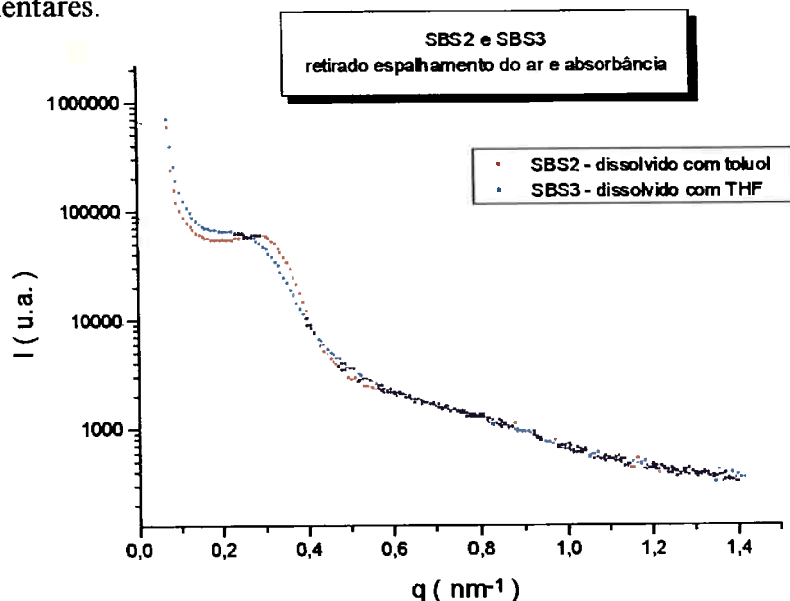


Figura 5.4 . Comparação entre amostras SBS2 e SBS3 – influência do solvente

A figura 5.5 mostra os padrões de espalhamento para as amostras SBS1 (dissolvida em toluol) e SBS4 (mistura polimérica PS/SBS1102, com M_n do PS igual a 3.700 g/mol, dissolvido em toluol), ambas mantidas por 36 horas à 125 °C.

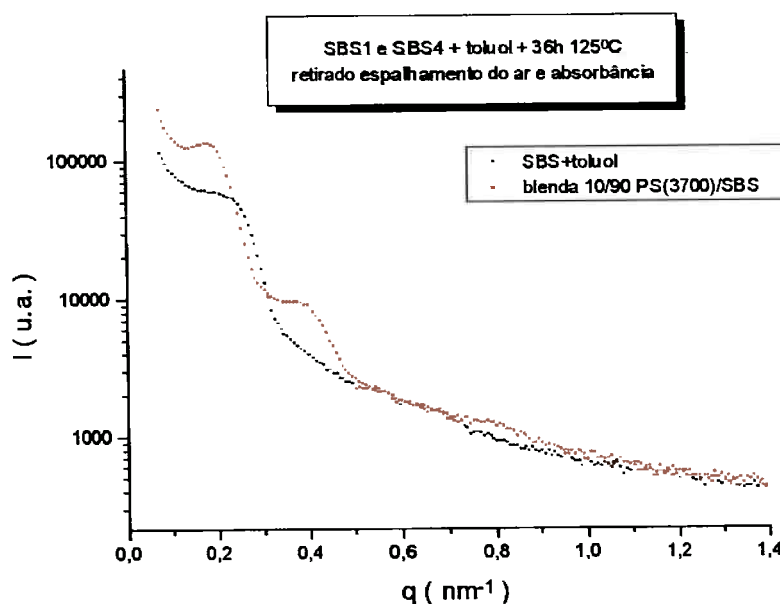


Figura 5.5 . Comparação entre SBS1 e SBS4 – influência da adição do PS homopolímero

Observando a figura 5.5 pode ser visto que ainda não é possível afirmar qual o efeito do PS homopolímero sobre na a morfologia das misturas poliméricas. Isso ocorre pois o primeiro máximo de espalhamento da amostra SBS1 não está bem definido.

Estes estudos preliminares não permitiram uma análise profunda da micro-estrutura, porém mostraram que a intensidade do sinal pode ser suficiente para que este seja estudado. Entretanto é necessário ainda uma maior familiarização com a técnica de preparação de amostra e com a técnica de SAXS (dimensões da amostra, tempo de contagem em cada step, etc).

A utilização da técnica de SAXS pode ser muito útil na análise dos efeitos do solvente utilizado para dissolução, da adição do homopolímero de vários pesos moleculares e várias concentrações sobre a morfologia da mistura. A possível utilização de uma câmara quente, permitindo a evolução *in-situ* da morfologia das misturas conforme o solvente e retirado mostra as grandes possibilidades de estudo proporcionados pela técnica de SAXS.

VI . Conclusão

O estudo da compatibilidade de misturas poliméricas PS/SBS preparadas através da dissolução em THF através da análise das temperaturas de transição vítrea da mistura com o uso do aparelho DSC revelou que este é um sistema imiscível em todas as composições.

Não foi observada (com exceção da mistura PS/SBS1102 dissolvida com THF) variação no valor da T_g inferior (referente aos grupamentos PB) das misturas poliméricas pela adição de PS homopolímero. A T_g superior (referente aos grupamentos PS) é alterada pela adição de PS homopolímero. Dessas duas observações podemos supor que o PS homopolímero adicionado ao SBS se dissolve principalmente nos domínios PS do SBS.

Foi estudado a influência do Peso Molecular do PS homopolímero na miscibilidade da mistura PS (homopolímero)/SBS. Os resultados foram analisados utilizando a hipótese de que a equação de Utracki pode ser usada para avaliar como o PS homopolímero irá se dissolver nos domínios PS do SBS por meio do parâmetro empírico k . Devido ao grande erro na determinação do valor de k para as misturas poliméricas, conclui-se que seu uso pode não ser adequado para o sistema PS/SBS.

O efeito do solvente sobre a compatibilidade da mistura é evidenciado pelas larguras das transições vítreas. As larguras das misturas dissolvidas em THF foram maiores do que aquelas dissolvidas em tolueno, mostrando que a compatibilidade das misturas PS/SBS dissolvida em THF é maior do que aquelas dissolvidas em tolueno.

A utilização da técnica de SAXS não permitiu a análise da microestrutura do SBS e suas misturas, porém mostrou que seu sinal pode ser suficiente para ser estudado, sendo necessária a realização de mais testes futuros, com o objetivo de se estudar como a adição de homopolímero afeta a microestrutura do copolímero SBS.

VII . Referências Bibliográficas

- 1 UTRACKI, L.A. *Encyclopedia dictionary of comercial polymer blends*, Toronto, Chemtech. 1996
- 2 PAUL, D.R. & NEWMAN, S. *Polymer Blends*, Vol I and II. Academic Press, NewYork, 1978
- 3 XANTHOS, M., YOUNG, M.W., BIESENBERGER, J.A. *Polymer Engineering and Science*, v. 30, n.6, p.355, 1990
- 4 BARENTSEN, W.M. & HEIKENS, D. *J. Mater. Technol*, v.1, p.49, 1970
- 5 BARENTSEN, W.M. & HEIKENS, D. *Polymer*, v.1, p.49, 1973
- 6 BARENTSEN, W.M., HEIKENS, D. J, PIET, P. *Polymer*, v.15, p.119, 1974
- 7 HAGE, E. *et al* *Polymer*, v.38, p. 3227, 1997
- 8 LOHFINK, G.W., KAMAL, M.R. *Polymer Eng. Sci*, v.33, p.1404, 1993
- 9 KAMAL, M.R. *et al* *Polym. Eng. Sci*. v.35, p.41, 1995
- 10 FAVIS, B.D., *Polymer*, v.35, p.1552, 1994
- 11 MEKHILEF, N. *et al* *J. of Polym. Sci.*, Part B, v.69, p.203, 1997
- 12 SUNDARARAJ, U. & MACOSKO, C.W. *Macromolecules*, v. 28, P. 2647, 1995
- 13 BONNER, J.G. & HOPE, P.S. *Polymer Blends and Alloys*, London, Blackie Academic, Cap 3, p 46-75, 1993
- 14 FAYT, R. & JEROME, R. *Journal of Polymer Science*, Polymer Letter Ed, v.19, p.79, 1981
- 15 FAYT, R., JEROME, R., TESSIE, *Journal of Polymer Science*, Polymer Letter Ed, v.24, p.25, 1986
- 16 FAYT, R. & JEROME, R., *Journal of Polymer Science*, Polymer Physics Ed, v.20, p.1269, 1981
- 17 FENG, H., Feng, Z., Yuan, Z. *et al.*, *Macromolecules*, v. 27, p.7830-7834, 1994
- 18 WANG, Y.Z., HESIEH, K.W., CHEN, L.W., *et al. Journal of applied polymer and science*, v.49, p.1047-1054, 1993
- 19 XIE, R., YANG, B., JIANG, B., *Journal of Polymer Science*, Part B: Polymer Physics, v. 33, P.25-32, 1995
- 20 TUCKER, P.S., BARLOW, J.W., PAUL, D.R., *Macromolecules*, v. 21, p. 2794-2800, 1988
- 21 TUCKER, P.S., BARLOW, J.W., PAUL, D.R., *Journal of Applied Polymer Science*, v.34, p.1817-1833, 1987
- 22 HAN, C.D., BAEK, D.M., KIM, J., *et al*, *Macromolecules*, v.25, p. 3052-3067, 1992
- 23 JEON, K.J., ROE, R.J., *Macromolecules*, vol. 27, p. 2439-2447, 1994
- 24 ITTNER, C.A., TORRIANI, I.L., NUNES, S.P., *et al*, XIII CBECIMAT, Curitiba, anais, p.3709-3718
- 25 COWIE, J.M.G.. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Second Edition. New York, Chapman & Hall, 1991, p.13-15
- 26 SPERLING, L.H., *Introduction to Polymer Science*, Second Edition, New York, Jonh Wiley & Sons, p.303-381, 1992
- 27 Boyer, R.F., *J. Polym. Sci.*, Part C, 14, 267, 1966
- 28 KAPLAN, D.S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 2615, 1976
- 29 SPEYER, R.F.. *Thermal analysis of materials*. New York, Marcel Dekker, p. 183-184, 1993
- 30 Mark, J.E. *et al*. *Physical Properties of Polymers*, Washington, American Chemical Society, p.61-95, 1993
- 31 ZARZYCKI, J. *Materials Science and Technology: a comprensive Treatment – vol.9 – Glasses and Amorphous Materials*, New York, VCH, cap. 3, 1991
- 32 DAS, Gaurab, BANERJEE, A. N., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.61, p.1473-1478, 1996
- 33 Demarquette, N.R. *Metalurgia e Materiais da ABM*, Vol 50, N 433, pp 848-857, 1994
- 34 UTRACKI, L.A., *Adv. polym. Technol.*, 5, 33, 1985
- 35 CHEREMISINOFF, N.P., *Polymer Alloys and Blends*. In: *Handbook of Polymer Science and Technology*, Vol. 4, New York, Marcel Dekker, p. 121-146, 1989
- 36 UTRACKI, L.A., *Polymer alloys and Blends*, Thermodynamics and Rheology, New York, Hanser, p.64, 93-105, 1989
- 37 BARNES, Jonh D., *Small-Angle scattering for the industrial plastics laboratory – an overview* IN Antec 98
- 38 Sakurai, S. *et al* . *Macromolecules*, v. 26, n. 13, p.3351-3356, 1993
- 39 PADILHA, A.F, AMBROZIO, F. F., *Técnicas de Análise Microestrutural*, São Paulo, Hemus, p. 102, 1985
- 40 SAWYER, L.C., Grubb, D.T. *Polymer Microscopy*, London, Chapman and Hall, p.27-8, 95-6, 1987
- 41 SPERLING, L.H. *Polymeric Multicomponent Materials*, An Introduction. New York, John Wiley & Sons, p. 29, 282-7, 1993

- 42 MORRISON, F.A., WINTER, H.H.. *Macromolecules*, v. 22, n. 1, p.3533-3540, 1989
- 43 HAM, C.D., KIM, J., KIM, J.K.. *Macromolecules*, v. 22, n. 1, p.383-394, 1989
- 44 SAKURAI, S., MOMIL, T., TAIE, K. *et al. Macromolecules*, v. 26, n. 3, p.485-491, 1993
- 45 FENG, H, FENG, Z, SHEN, L. *et al. Macromolecules*, v.27, n.26, p.7840-7842, 1994
- 46 Introduction to thermal Analysis, Manual - Shimadzu
- 47 SPERLING, L.H. *Introduction to Polymer Science*, Second Edition, New York, John Wiley & Sons, p.334-371, 1992
- 48 OMETTO, L.A., influência de copolímeros em bloco de sbs na tenacificação de blendas poliméricas de poliestireno/polibutadieno, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997, p.53,68, Dissertação de Mestrado
- 49 WELYGAN, D.G., BURNS, C.M., *J Adhesion*, 14, 129, (1982)
- 50 ARASHIRO, E.Y. , DEMARQUETTE N.R. *Determinação da tensão interfacial com o método da gota pendente*, São Paulo, 1998, 125 p. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
- 51 FOX Jr., T.G., Flory, P.J., *J. Appl. Phys.*, v. 21, p 581, 1950

Anexo 1 - Determinação do parâmetro empírico k de Utracki

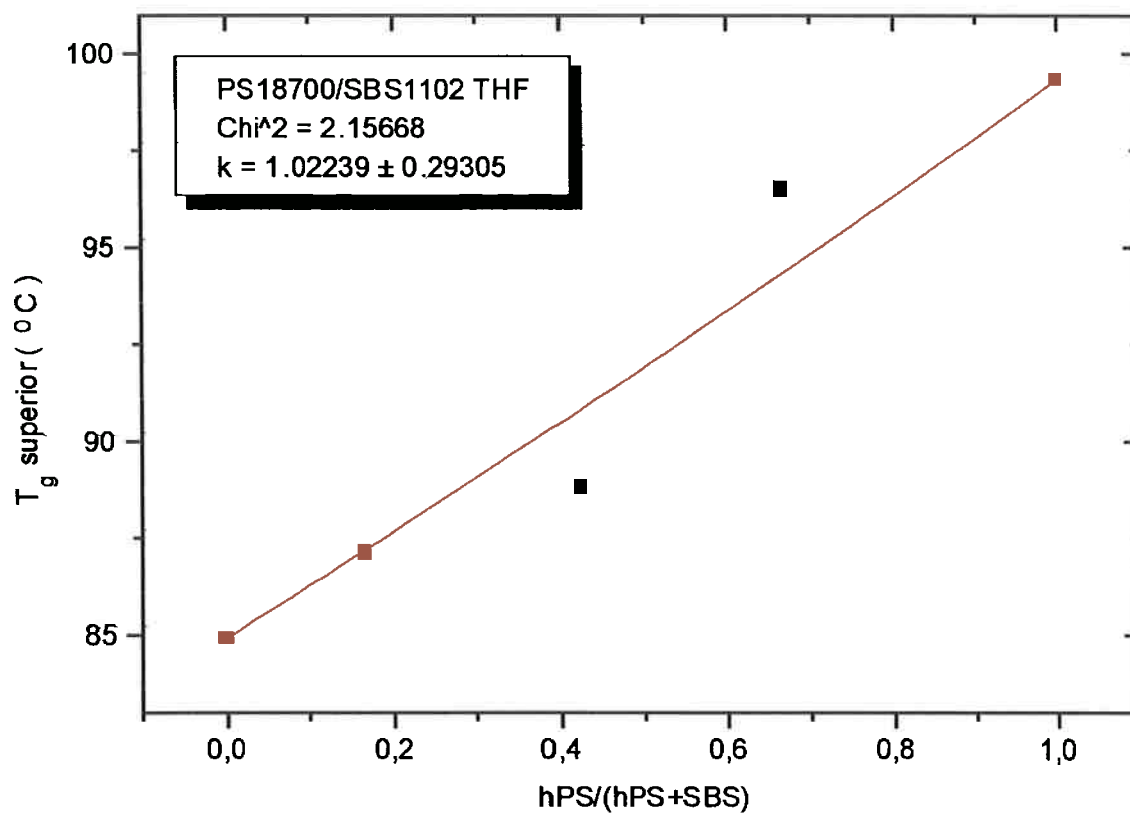


Figura A1/ 1 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS18700/SBS1102 dissolvida em THF

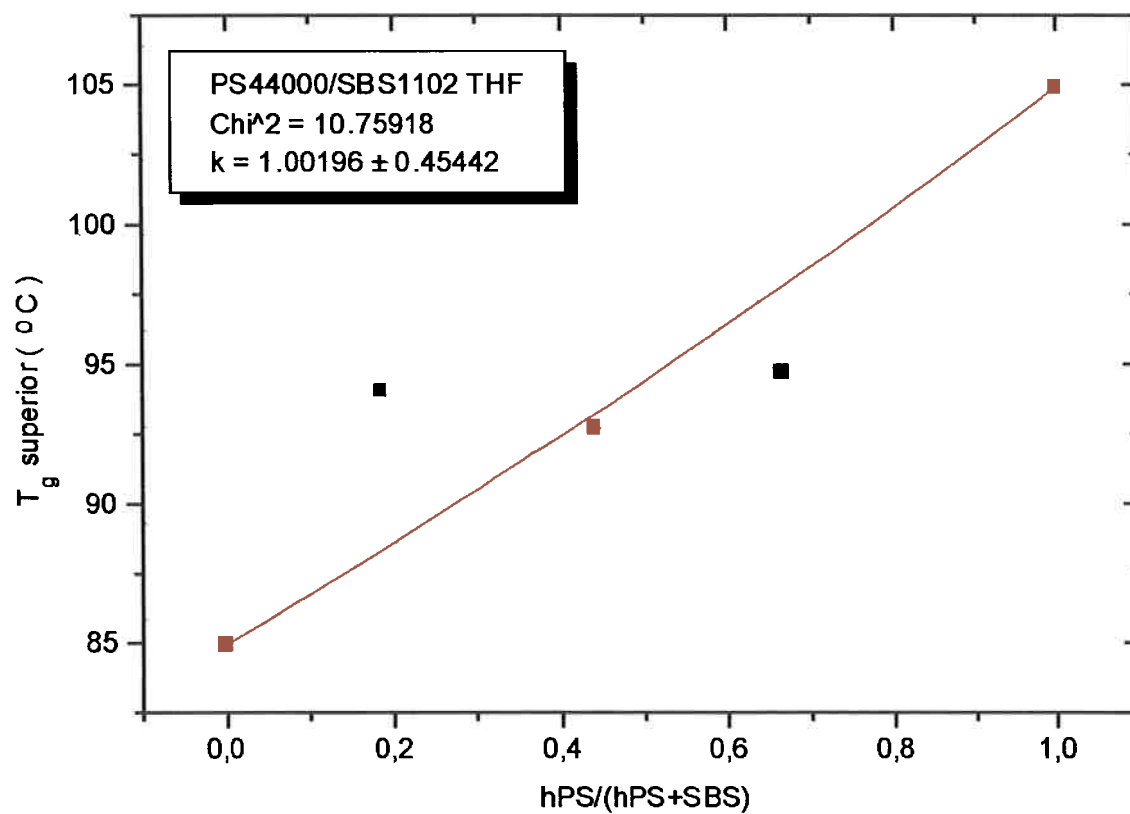


Figura A1/ 2 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS44000/SBS1102 dissolvida em THF

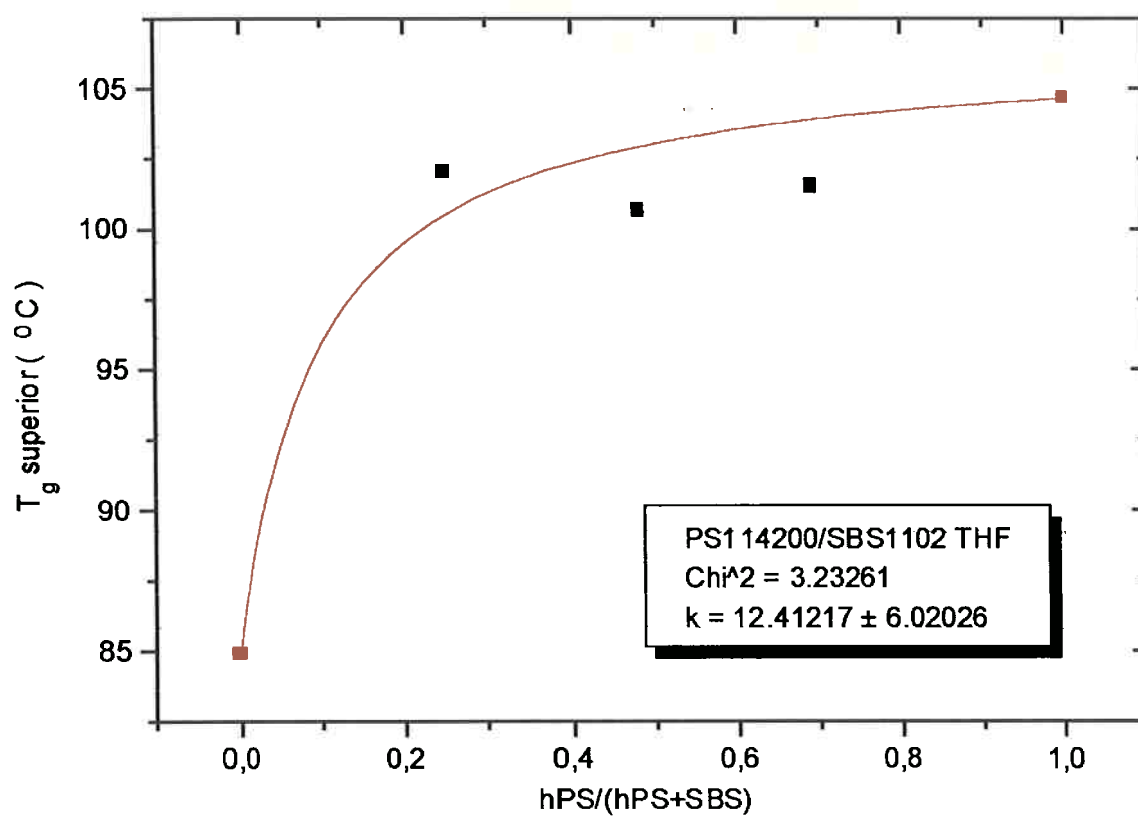


Figura A1/ 3 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS114200/SBS1102 dissolvida em THF

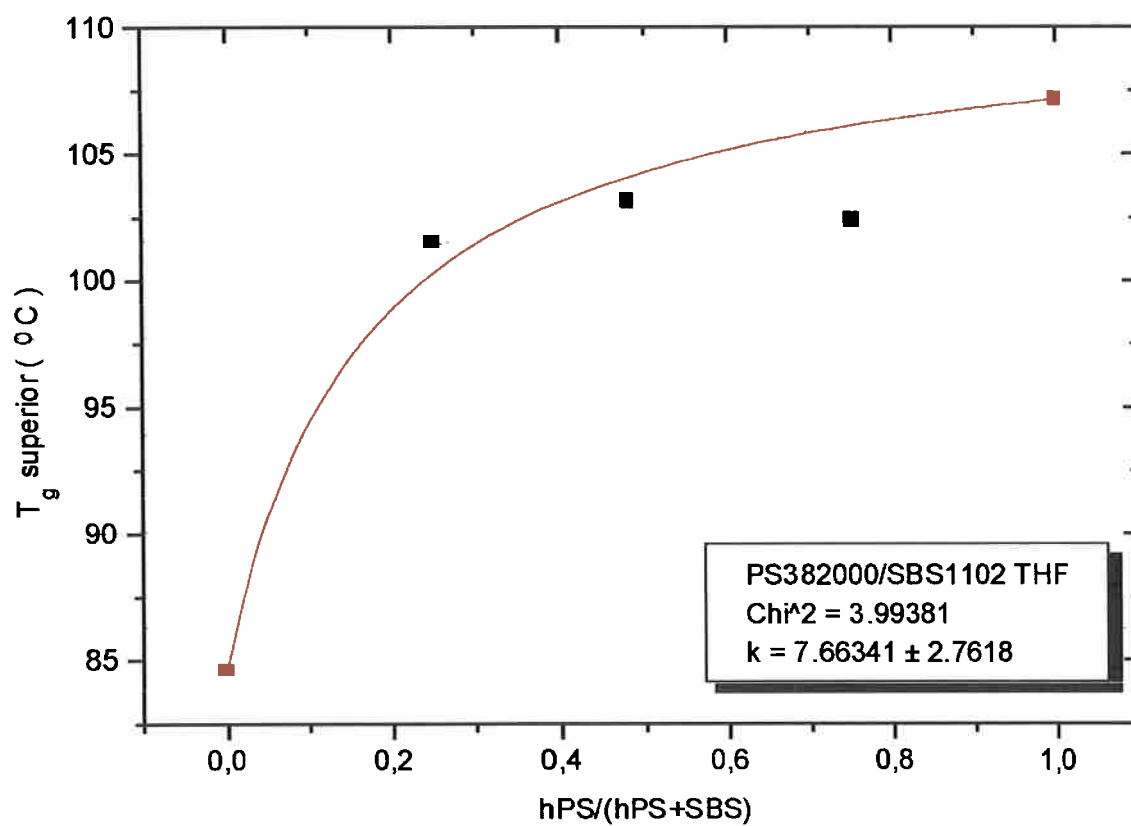


Figura A1/ 4 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS382000/SBS1102 dissolvida em THF

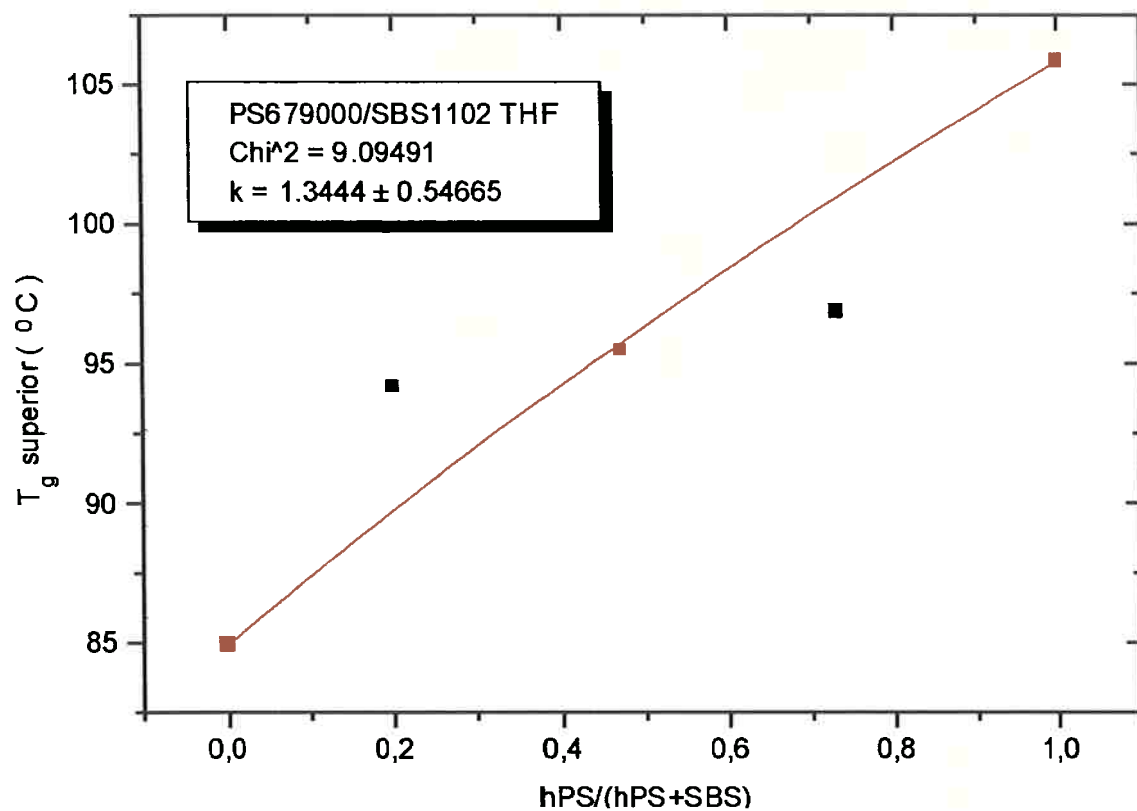


Figura A1/ 5 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS679000/SBS1102 dissolvida em THF

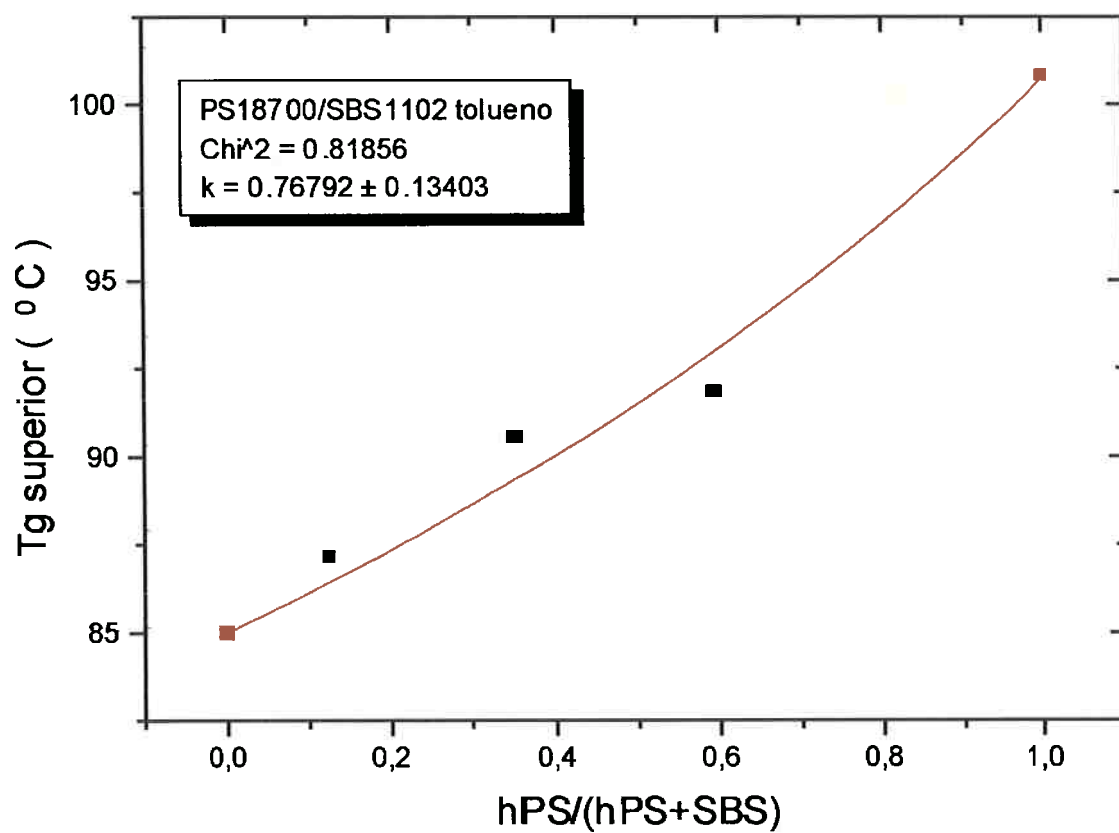


Figura A1/ 6 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS18700/SBS1102 dissolvida em tolueno

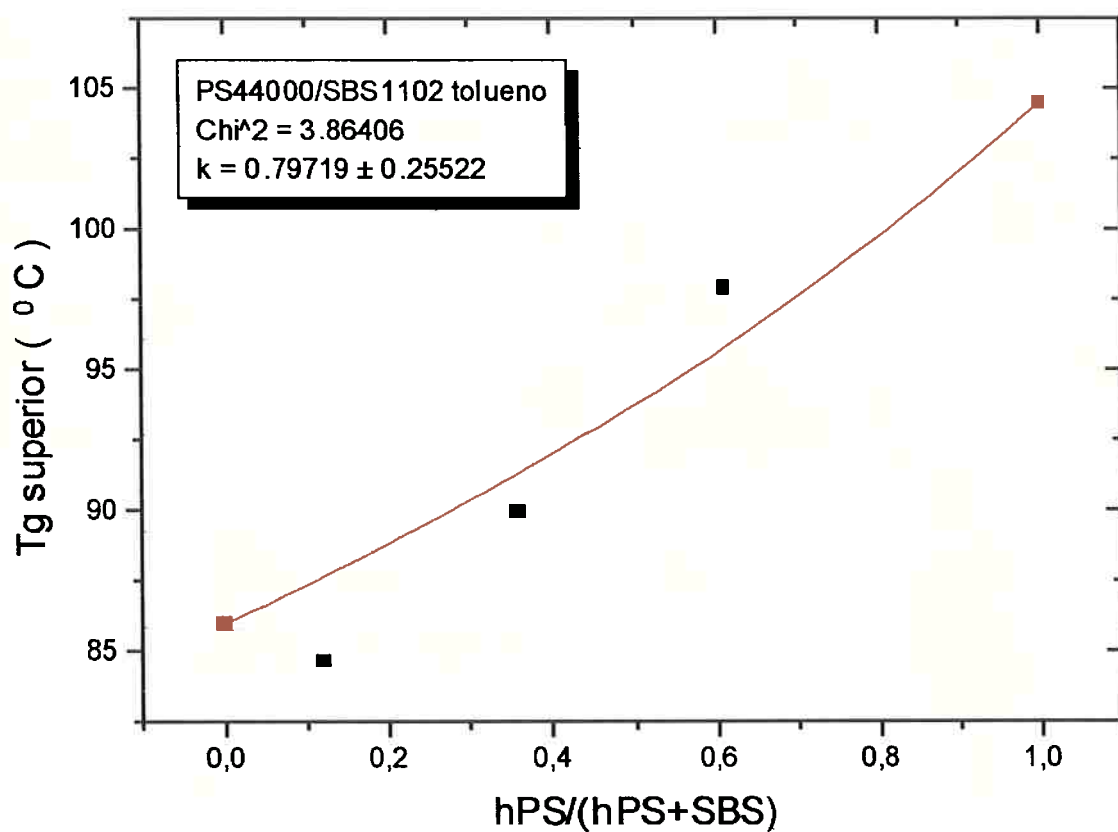


Figura A1/ 7 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS44000/SBS1102 dissolvida em tolueno

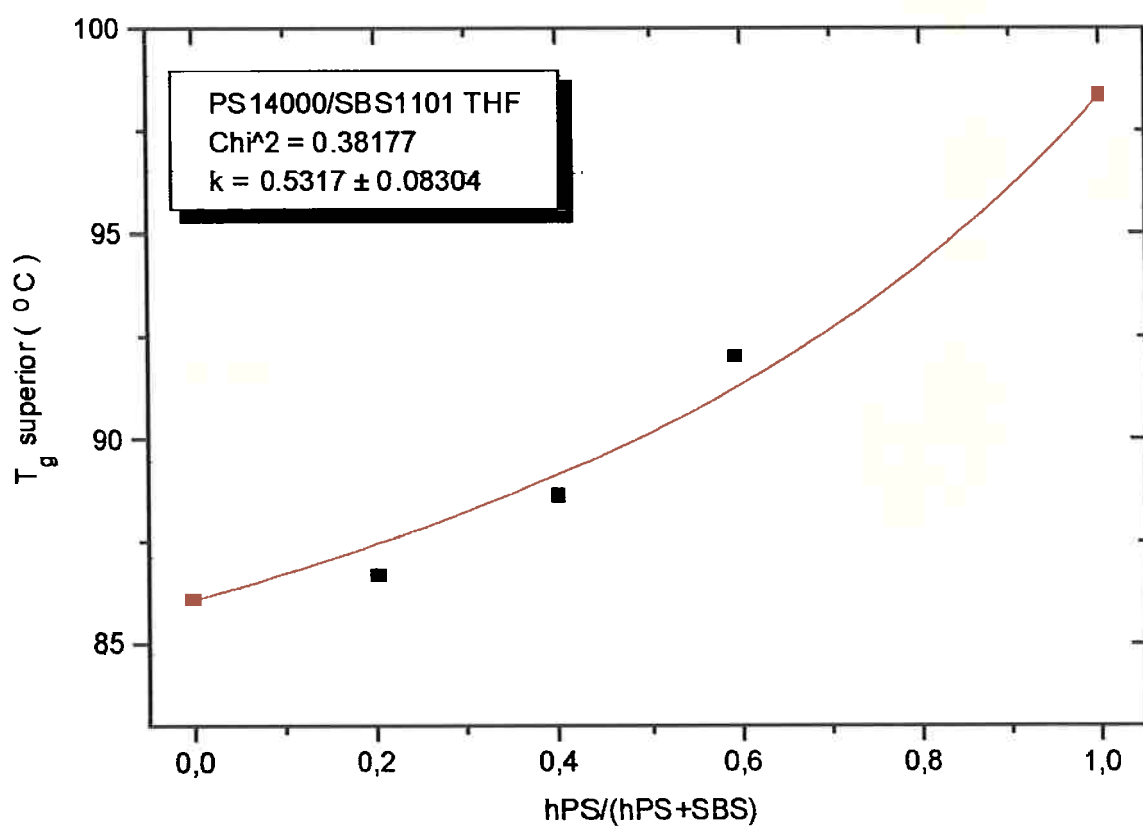


Figura A1/ 8 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS14000/SBS1101 dissolvida em THF

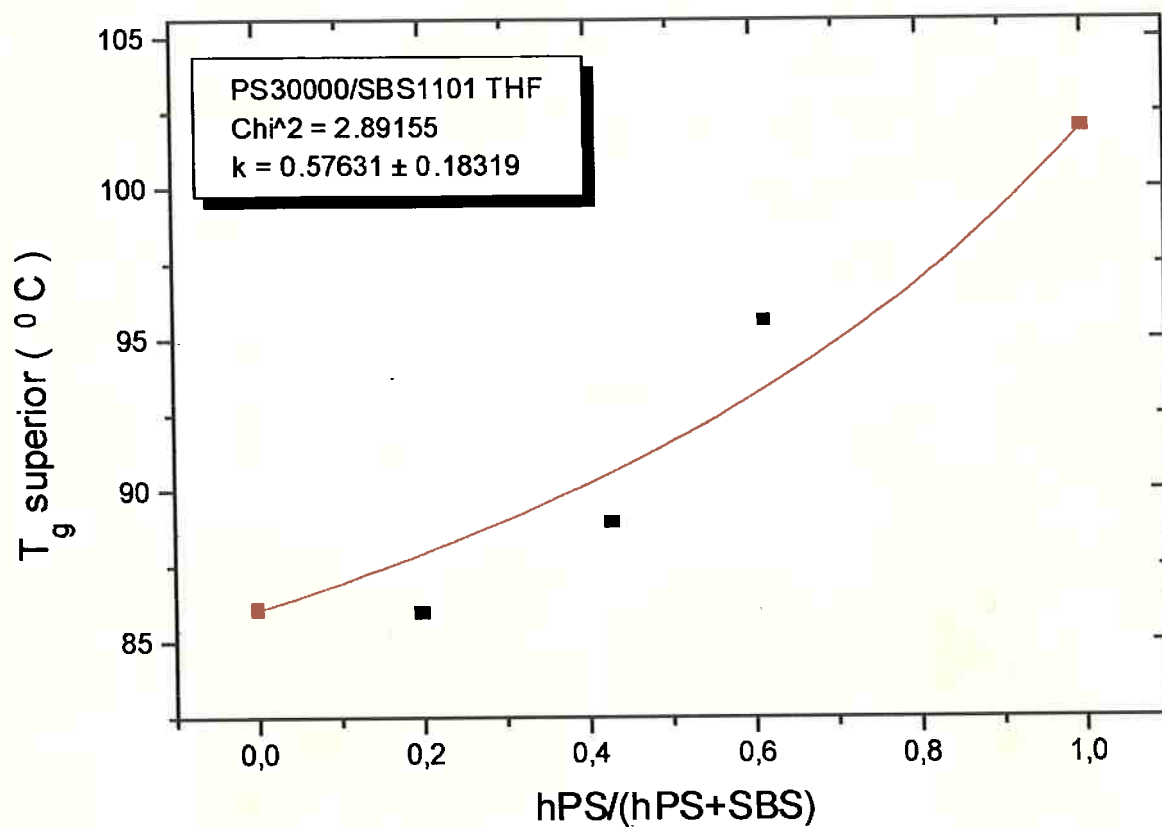


Figura A1/9 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS30000/SBS1101 dissolvida em THF

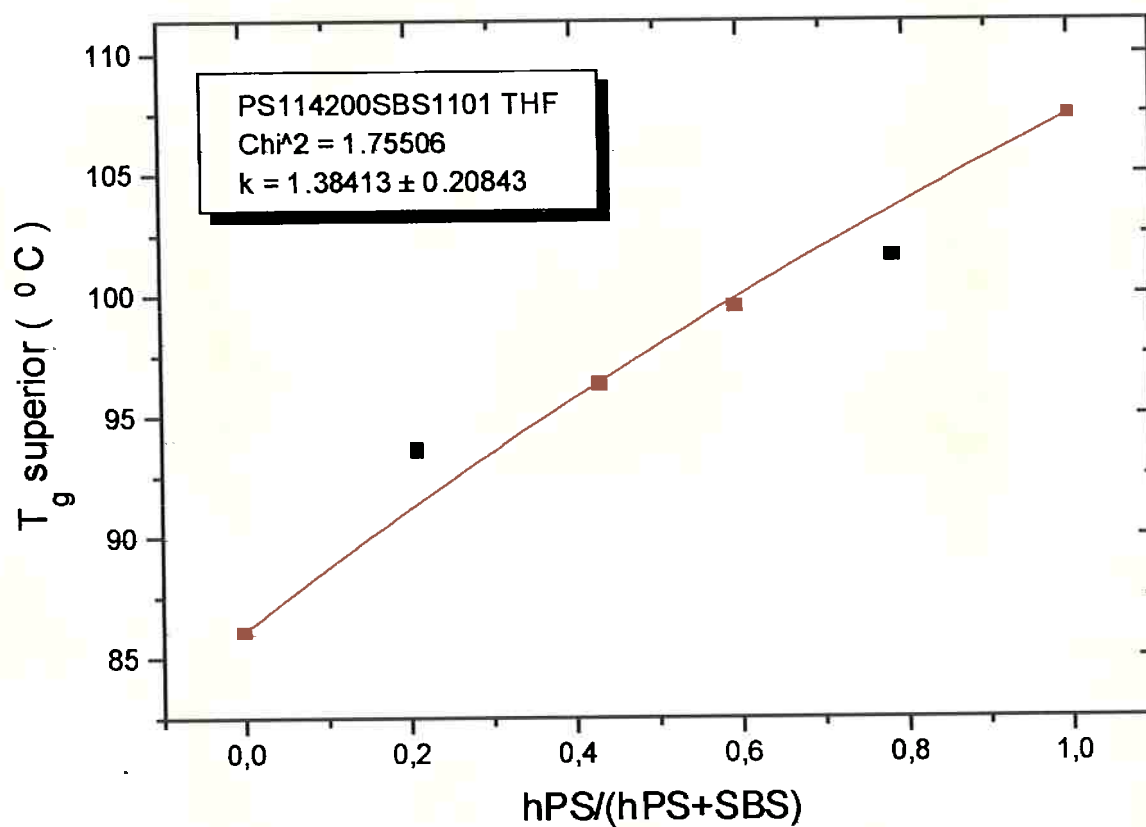


Figura A1/10 - Ajuste do parâmetro k para a mistura PS114200/SBS1101 dissolvida em THF