

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

**"ESTUDO DA MISCIBILIDADE DE BLENDA DE
POLIBUTADIENO/POLI(2-VINILNAFTALENO) POR
ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA"**

Maria Clara Pinto Cruz

Dissertação de mestrado

Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars

Orientadora

Campinas, agosto de 1999.

847.0000.078



UNIDADE	<u>IQ</u>
N.º CHAMADA:	<u>T/Unicamp</u>
	<u>C889e</u>
V.	Ex.
TOMBO BC/	<u>39969</u>
PROC.	<u>278/00</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>88 11,00</u>
DATA	<u>12/02/00</u>
N.º CPD	

CM-00133170-1

OK Verúia

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

C889e Cruz, Maria Clara Pinto
Estudo da miscibilidade de blendas de polibutadieno/poli (2-vinilnaftaleno) por espectroscopia de luminescência / Maria Clara Pinto Cruz. - - Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientadora: Teresa Dib Zambon Atvars.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Excímero. 2. Fluorescência. 3. Imiscibilidade. I. Atvars, Teresa Dib Zambon. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Ofereço e agradeço a Deus essa conquista. Nos instantes de maior fragilidade Ele estava comigo através de suas promessas. Sinto-me como no texto de Mateus 7:25 “... e caiu a chuva, transbordaram os rios, sopraram os ventos e deram com ímpeto contra aquela casa, que não caiu, porque fora edificada sobre a rocha”.

Para meu pai, José Luiz Cruz (*in memoriam*), pela saudade deixada.

Para minhas duas mães, Maria Rita Pinto Cruz e Zenilde Soares Pinto, por tudo... as palavras nunca poderão expressar o que representam para mim.

Agradeço...

À Profa Teresa, pela orientação e contribuição na minha formação profissional.

A Inaldo, Luizão, Wellington, Manuel, Marcelo, João Paulo, Cândida e Rosa, meus queridos irmãos.

As amigas Luciana, Flávia e Maria Del Pilar pela horas de risos; enfim, as amizades surgidas pelas conversas agradáveis.

À Isabel Caires, pela seu auxílio e atenção.

Aos professores Marina e Gerson, da UFS, pelas conversas e direcionamento nos momentos de incertezas.

Ao grupo de pesquisa: Sahori, Walmir, Edgardo, Márcio e Andrea pelo acolhimento.

Os nossos vizinhos de laboratório, Lauro, Carlinha e Leandro.

À Profa Inés Joekes e seu grupo pela atenção.

À Celina e à Sumie, minha família aqui em Campinas.

Ao Higa, Fábio, Priscila, Ronaldo, Tiaki, Marcos, Tati e Davi pela irmandade e carinho.

Aos funcionários da biblioteca da Química e a todos funcionários que colaboraram de alguma forma para conclusão deste trabalho, especialmente à Lúcia (microscopia ótica), à Bel e o André (secretaria de pós), à Ercília e seu Sebastião, pelo "bom dia" de sempre.

À FAPESP pelo apoio financeiro aos projetos do grupo e à bolsa de mestrado.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
I -INTRODUÇÃO.....	1
1.1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE EXCÍMEROS ORGÂNICOS 4	
1.1.1. <i>Definição de excímero orgânico</i>	4
1.1.2. <i>Variáveis experimentais que afetam a relação I_D/I_M</i>	7
a. <i>Concentração do polímero e do tipo de solvente</i>	7
b. <i>Massa molar dos polímeros</i>	11
1.2. BLENDS DE POLIESTIRENO (PS) E POLIBUTADIENO (BR)	13
1.2.1. <i>Parâmetros de interação e estrutura da interface PS/BR</i>	15
1.2.2. <i>Efeito da microestrutura do Polibutadieno</i>	18
1.3. OBJETIVOS.....	21
II. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
2.1. MATERIAIS USADOS	23
2.2. PREPARACÃO DAS AMOSTRAS.....	23
2.2.1. <i>Filmes de BR e P2VN</i>	23
2.2.2. <i>Filmes das blends P2VN/BR</i>	24
2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS: HOMOPOLÍMEROS E BLENDS..	24
2.3.1. <i>Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	24
2.3.2. <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	26
2.3.3. <i>Cromatografia por Exclusão de Tamanho (GPC)</i>	26
2.3.4. <i>Microscopia Ótica de Fluorescência (FOM)</i>	26
2.3.5. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	28
2.3.6. <i>Espectroscopia de Fluorescência Foto-estacionária</i>	29

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS HOMOPOLÍMEROS	31
3.1.1. <i>Massas molares</i>	31
3.1.2. <i>Análise Termogravimétrica (TG)</i>	33
3.1.3. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	38
3.1.4. <i>Espectroscopia na Região do Infravermelho</i>	40
3.1.5. <i>Espectroscopia de Fluorescência do P2VN</i>	43
3.1.6. <i>Dependência da intensidade de fluorescência com a temperatura:</i> <i>homopolímeros P2VN e BR-36/2MeNaf</i>	46
3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA	50
3.2.1. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura</i>	50
3.2.2. <i>Microscopias Eletrônica de Varredura e Ótica de Fluorescência</i>	57
a. <i>Blenda P2VN 5%</i>	57
b. <i>Blenda P2VN 10%</i>	60
c. <i>Blenda P2VN 50%</i>	62
d. <i>Blenda P2VN 90%</i>	64
e. <i>Blenda P2VN 95%</i>	66
f. <i>Mecanismo de separação de fase</i>	70
3.2.3. <i>Espectroscopia de Fluorescência</i>	72
IV. CONCLUSÕES	80
V. REFERÊNCIAS	82

RESUMO

Neste trabalho se estudou a miscibilidade de blendas poliméricas de poli(2-vinilnaftaleno) (P2VN) e polibutadieno (BR) preparadas na forma de filme por evaporação da solução de diclorometano à temperatura ambiente e recozidas por 7h sob vácuo à 80 °C, nas seguintes composições em massa de P2VN: 5, 10, 50, 90 e 95%. Foram estudadas e caracterizadas amostras de diferentes tipos de BR e escolhido o BR com 36% de unidade 1,4 cis com $2 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ para compor a blenda. A aparência visual dos materiais preparados revelam amostras com separação de fases, sendo confirmada a imiscibilidade do sistema segundo a técnica de DSC, similar ao PS/BR. A morfologia destes materiais analisada por microscopia eletrônica de varredura mostrou amostras com domínios circulares, que puderam ser quimicamente caracterizados por meio da luminescência intrínseca do P2VN, através da técnica de microscopia ótica de fluorescência. Obteve-se os espectros de emissões da fase relacionada ao P2VN em diversas temperaturas e determinadas as intensidades de emissões do grupo naftila isolado (I_M) e do excímero (I_D), construídos gráficos de I_D/I_M em função da temperatura observando-se que apesar da separação de fases, ocorre uma perturbação na formação e desativação dos excímeros do P2VN pela presença da fase elastomérica devido a um acoplamento entre as fases.

Palavras chaves: excímero, fluorescência e imiscibilidade

ABSTRACT

Excimer fluorescence from poly(2-vinylnaphthalene) (P2VN) was used to study the morphology of blend with polybutadiene (BR) prepared by solvent casting at 25 °C and annealing at 80 °C and concentrations 5, 10, 50, 90 and 95%. The phase separation of P2VN/BR can be observed by measuring the excimer to monomer emission intensity ratio I_D/I_M since the intermolecular excimer forming-site concentration is controlled by the extent of P2VN chain aggregation. Differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and fluorescence optical microscopy (FOM) are employed by comparison. DSC results show that the blends are immiscible .

Keywords: Excimer, fluorescence and immiscibility

‘ESTUDO DA MISCIBILIDADE DE BLENDA DE POLIBUTADIENO/POLI(2-VINILNAFTALENO) POR ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA’

I - INTRODUÇÃO

O estudo de blendas poliméricas tem recebido atenção devido a variedade de propriedades obtidas à um baixo custo quando comparadas a produção de um novo homopolímero ou copolímero. É possível, então, aproveitar a tecnologia de produção dos materiais de partida, sem envolver a síntese de um novo polímero com as propriedades finais desejadas [1].

Misturar polímeros, porém, não é um processo trivial. A variação da entropia de mistura de componentes de massa molar elevada é muito baixa e blendas miscíveis só deveriam ser obtidas quando interações específicas estiveram presentes. Exemplos de interações específicas incluem as ligações por pontes de hidrogênio como por exemplo poli(fluoreto de vinilideno)/poli(metacrilato de metila), (PVDF/PMMA), e poli(cloreto de vinila)/poli(tereftalato de butileno) (PVC/PBT), pares do tipo doador-receptor com elétrons π como poliestireno/poli(vinil metacrilato) (PS/PVME) e interações iônicas [Poli(estireno sulfonato de sódio)/poli(cloreto de vinil benzil metil amônio)] [1].

Estas interações são responsáveis por uma variação de entalpia negativa de mistura que compensa o aumento pequeno de entropia envolvida, levando à um valor negativo na energia livre de Gibbs. As magnitudes das interações podem ser estimadas através dos parâmetros de Flory-Huggins, χ , para os pares em questão. Quanto maior este parâmetro, menor é a miscibilidade [2].

Muitas técnicas são usadas para avaliar e analisar a miscibilidade entre polímeros, podendo-se citar: espalhamento de Neutrons, de Luz e de Raios-X, Ressonância Nuclear Magnética Pulsada (RMNP), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e de Transmissão (TEM), Microscopia Ótica, Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Espectroscopia de Relaxação Dielétrica, etc [2].

Uma forma simples de verificação da miscibilidade pode ser feita por inspeção visual do filme, sugerindo que um material transparente irá ser formado se a blenda for miscível; ou translúcido, se houver separação de fases. Este critério, entretanto, falha quando os índices de refrações dos polímeros que formam a blenda são muito próximos, sendo um critério razoavelmente seguro quando estes forem bastante diferentes. No entanto, mesmo quando estes índices forem diferentes, o critério poderá falhar devido à não detecção dos microdomínios menores que o comprimento de onda da luz [3].

O critério estabelecido por DSC para avaliar miscibilidade de blendas poliméricas é o da modificação das propriedades térmicas do material, incluindo-se mudanças nas temperaturas de fusão, na temperatura de transição vítrea e no grau de cristalinidade. No caso de polímeros semi-cristalinos estas três propriedades podem mudar, enquanto que no caso de polímeros amorfos ocorrem mudanças somente nas temperaturas de transição vítrea. Em geral, para uma detecção segura da miscibilidade se exige que os polímeros amorfos tenham uma diferença grande nas temperaturas de transição vítrea, porém, em muitos casos o próprio alargamento da faixa de temperatura de transição pode servir como um indicativo da miscibilidade parcial.

Os métodos de espalhamento de neutrons, de luz e de raios-X, de Ressonância Nuclear Magnética (RMN) e de microscopia eletrônica não fornecem informações detalhadas sobre os entrelaçamentos dos segmentos de cadeias ou não apresentam sensibilidade suficiente para detectarem componentes de blendas que estejam em concentrações menores que 10% [3].

Assim, a existência de uma única fase para caracterizar compatibilidade em blendas pode ser um critério relativo no que se refere a técnica de análise abordada. Portanto, há diferentes critérios para aplicação das diferentes técnicas a fim de se caracterizar miscibilidade polímero-polímero [3].

Mais recentemente, técnicas espectroscópicas vem sendo empregadas nos estudos de miscibilidade de blendas poliméricas, destacando-se a espectroscopia de luminescência. Esta técnica possibilita estudos sobre propriedades dos materiais, tanto em solução, como no estado sólido e engloba um conjunto de métodos diferentes, que podem, numa primeira divisão ser classificados em foto-estacionários (quando a fonte de excitação é contínua) ou resolvidos no tempo (quando a fonte de excitação é pulsada). Existem vários métodos que se utilizam de sinais de luminescência para determinar propriedades de polímeros ou de blendas poliméricas. O primeiro é o processo de transferência de energia entre cromóforos ligados a cada um dos polímeros, levando a uma nova emissão ou aos processos de supressão de emissão. Este método envolve uma transferência não-radiativa de energia (NRET) e para que o processo ocorra são necessários três requisitos: 1. o luminóforo que recebe a energia (receptor) deve ter sua banda de absorção eletrônica sobreposta (total ou parcialmente) à banda eletrônica de emissão da molécula doadora; 2. o receptor deve estar separado do doador por uma distância que seja no máximo igual ao raio de Förster (1-3 nm); 3. os momentos de transição do dipolo elétrico do doador e do receptor estejam adequadamente orientados. Satisfeitos os requisitos 1 e 3, o fator determinante de eficiência do processo de transferência de energia será a distância de separação entre o doador e o receptor. Se cada um deles estiver ligado à um dos polímeros que formam a blenda, o fator determinante do processo de transferência de energia será o grau de interpenetração dos homopolímeros. Neste caso se pode obter valores de distâncias dependentes do grau de entrelaçamento das cadeias dos polímeros e a intensidade de emissão do doador e do receptor irá depender do grau de miscibilidade da blenda [4-7].

Um outro estudo baseado na espectroscopia de luminescência envolve medidas de despolarização de fluorescência. Este método está baseado no fato que o grau de despolarização da fluorescência refletirá a mobilidade dos cromóforos ligados à cadeia polimérica ou dissolvidos no material. Um exemplo destes estudos envolveu a complexação do acenaftaleno ligado ao poli(ácido

acrílico) (PAA) e ao poli(etileno glicol) (PEG) [7]. Quando a molécula fluorescente ligada ao PAA for excitada com luz polarizada ocorrerá transição eletrônica das moléculas orientadas na mesma direção e o grau de despolarização refletirá a mobilidade dos segmentos do polímero ligados no fluoróforo, levando à uma perda de orientação relativa dos grupos. O valor da anisotropia se altera com o grau de miscibilidade, com a temperatura e com os processos de relaxações dos polímeros [7].

Em outros casos a relação entre as intensidades de emissão do excímero (D) e do monômero (M) pode ser usada no estudo da miscibilidade de blendas poliméricas sólidas [8-26]. Este é justamente o tipo de processo que será mais estudado nas blendas P2VN/BR. As vantagens deste método são alta sensibilidade da medida mesmo em concentrações baixas dos cromóforos e dos homopolímeros (0,5 % ou ainda menores) e a sensibilidade da formação dos excímeros ao ambiente que o cerca. Além disto, estes grupos podem sondar a interpenetração molecular em uma escala espacial muito pequena que em comparação a outras técnicas [16]. A intensidade relativa de emissão dos monômeros e excímeros foi usada para sondar miscibilidade entre PS e poli(metil vinil eter) (PVME) [23]; P2VN e o PCMA [16] ou PS [14, 17, 21] e os oligômeros PS e BR [24].

1.1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE EXCÍMEROS

1.1.1. *Definição de excímero orgânico*

A absorção de um fóton conduz à formação de um estado eletronicamente excitado. As transições entre eles apresentam uma série de possibilidades de transições vibracionais que se expressam em estruturas finas nos espectros de absorção. Seguido ao processo de absorção, podem ocorrer processos de emissão. No caso de moléculas orgânicas, pode ocorrer emissão de fluorescência que é causada pela transição radiativa entre o nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado singlete, para um dos níveis vibracionais do estado eletrônico fundamental, enquanto a fosforescência ocorre pela transição radiativa

entre o nível vibracional mais baixo do primeiro estado eletrônico excitado tripleto, e algum nível vibracional do estado eletrônico fundamental [27].

Os cromóforos excitados podem interagir com outros vários ocorrendo a formação de complexos moleculares. Um tipo de complexo é o excímero, definido como um dímero formado no estado eletrônico excitado em que as duas moléculas (ou grupos) são iguais, enquanto excíplexos as moléculas ou grupos são diferentes. A característica fundamental destas espécies é que o seu estado eletrônico fundamental é dissociativo e como consequência, somente são observados no estado eletrônico excitado. Casos particulares de excímeros e que serão objeto de abordagem no presente trabalho, envolvem grupos ligados a polímeros que são hidrocarbonetos aromáticos condensados [27].

A excitação de um dos membros da conformação necessária a um excímero ocorre por absorção direta da radiação de excitação ou por migração de energia entre anéis aromáticos excitados mais próximos, com distância de separação entre os dois planos moleculares dependente do equilíbrio das forças de van der Waals, sendo normalmente da ordem de $\approx 3 \text{ \AA}$ [19]. Estes permitem uma interação de um cromóforo no estado eletrônico excitado com um outro no estado eletrônico fundamental através da superposição de seus anéis aromáticos em uma estrutura tipo sanduiche.

Portanto, para aplicar a técnica da Espectroscopia de Fluorescência de Excímeros ao estudo de blendas poliméricas é necessário que existam Sítios Formadores de Excímeros (EFS) no material analisado. Estes sítios são resultantes das interações de cadeia do cromóforo no polímero fluorescente originados por interações intermoleculares e/ou intramoleculares. As interações intermoleculares ocorrem entre anéis situados em cadeias macromoleculares diferentes. As interações intramoleculares formadas entre anéis aromáticos localizados em unidades repetitivas adjacentes da mesma cadeia polimérica são importantes em blendas quando o polímero fluorescente está em concentração baixa [15].

Os excímeros de polímeros vinílicos são aqueles formados quando o polímero contém grupos arila. Neste caso, mesmo que o polímero esteja em concentração baixa, o número relativo de grupos arila em cada cadeia é o suficiente para formar excímeros intramoleculares e assim, serem facilmente usados no estudo de miscibilidade em blendas poliméricas. A base da aplicabilidade das medidas de emissão de excímeros no estudo de blendas poliméricas está na probabilidade de sua formação, tendo em vista o requisito de proximidade e de orientação dos dois grupos moleculares. Neste caso, se um polímero contendo grupos arilas estiver com sua cadeia macromolecular enovelada, a possibilidade de formação de excímeros intramolecular aumenta e em caso oposto diminui. A situação em que a cadeia está mais enovelada reflete uma separação de fase maior na blenda polimérica e, conseqüentemente, uma miscibilidade menor. Portanto, uma abordagem completa do estudo em blendas poliméricas pode ser feito em sistemas parcialmente miscíveis, imiscíveis e miscíveis [17].

O mecanismo de formação de excímeros em polímeros vinílicos sólidos envolve a excitação inicial de um cromóforo aromático, seguido por migração da energia de excitação singlete ao longo da cadeia polimérica, até que a excitação seja completamente capturada em regiões em que exista uma conformação geometricamente adequada dos cromóforos para formarem os excímeros. No estado sólido a liberdade rotacional é reduzida existindo a possibilidade de que os cromóforos adjacentes sejam sítios formadores de excímeros não-estáveis, ou seja, sem a conformação geometricamente adequada. Existem, entretanto, processos térmicos por meio dos quais um ou ambos cromóforos sofrem, durante o tempo de vida do grupo no estado eletrônico excitado, uma reorientação maximizando o recobrimento de orbitais π e dando lugar as estruturas exciméricas. Deste modo, pode-se distinguir entre dois modelos para explicar a dependência da temperatura na amostragem de excímeros no estado sólido. O primeiro depende da temperatura e envolve a excitação de um dos pares dos cromóforos através da migração de energia com posterior rotação da cadeia para

alcançar a conformação necessária a EFS e o segundo se baseia em uma migração de energia de excitação independente da temperatura para sítios formadores de excímeros não estáveis, nos quais uma barreira geométrica exista [21].

1.1.2. Variáveis experimentais que afetam a relação I_D/I_M

a. Concentração e tipo de solvente

TAO e FRANK [10] estudaram os efeitos da concentração do polímero fluorescente, P2VN ($\overline{M}_v = 71.000 \text{ g.mol}^{-1}$), em uma blenda com poli(metacrilato de cicloexila) (PCMA) ($\overline{M}_n = 35.000 \text{ g.mol}^{-1}$) numa faixa de concentração entre 0,1 a 100 %. Observaram que o comportamento da relação entre as emissões do excímero (I_D) e do monômero (I_M), I_D/I_M , em função da concentração do P2VN era diferente em blendas miscíveis e imiscíveis podendo ser usado como uma primeira indicação da miscibilidade do sistema. Obtiveram que um gráfico de I_D/I_M versus concentração do polímero pode apresentar curvas com três tipos de perfis: linear, temperatura crítica superior e temperatura crítica inferior. Em geral, blendas miscíveis apresentam este gráfico com temperatura crítica superior, blendas imiscíveis com a temperatura crítica inferior e comportamento linear em sistemas intermediários.

As blendas de PS/PVME preparadas à partir de soluções com diferentes tipos de solventes apresentaram os três tipos de comportamentos dependendo da natureza do solvente. Utilizando como solventes o clorobenzeno, o tolueno e o THF as curvaturas obtidas nos gráficos de I_D/I_M versus concentração foram do tipo linear, com temperatura crítica superior e inferior, respectivamente. As blendas preparadas com tolueno foram miscíveis para todas proporções de PS e PVME, enquanto blendas preparadas com THF foram imiscíveis [16].

A ocorrência freqüente de separação de fases em blendas poliméricas é atribuída à baixa entropia de mistura para moléculas poliméricas e à tendência geral

para se ter entalpia de mistura negativa sendo, que o solvente deveria possuir um papel secundário na ocorrência da miscibilidade. No entanto, solventes diferentes podem produzir blendas com graus diferentes de miscibilidade [28]. Na maioria dos estudos utilizando-se a espectroscopia de fluorescência como técnica para avaliação da miscibilidade as blendas poliméricas eram preparadas a partir de uma solução por evaporação de solvente. Neste procedimento uma solução de dois polímeros em um solvente comum origina um filme e neste processo deve-se considerar que a morfologia da blenda pode ser afetada pelo tipo de solvente [17].

As blendas de PS/PVME foram exemplos da ação de diferentes solventes. Os seus filmes foram preparados por evaporação dos solventes THF e tolueno, a fim de se estudar o efeito do tipo de solvente na formação de excímeros. A primeira indicação de possíveis limitações cinéticas para atingir o equilíbrio termodinâmico foi a relação entre a aparência visual das blendas e a velocidade de evaporação do THF. Velocidades altas de evaporação produzem filmes translúcidos, enquanto velocidades baixas produzem filmes quase transparentes, com domínios pequenos dispersos. Observou-se que os valores de I_D/I_M das blendas preparadas à partir da evaporação da solução em THF são maiores em relação as blendas preparadas a partir do tolueno, resultando em um aumento da concentração local de grupos fenila produzida por uma maior separação de fases [29].

A fim de verificar se os efeitos do solvente no processo de separação de fases poderiam ser removidos, submeteu-se as blendas a um processo de recozimento. Pôde-se constatar que ocorreu uma redução pequena na razão I_D/I_M para os filmes obtidos à partir do tolueno, mas ao contrário, os filmes preparados à partir do THF apresentaram uma diminuição significativa na relação I_D/I_M . Baseando-se nessas observações, concluiu-se que filmes preparados à partir da evaporação do tolueno apresentam uma morfologia de equilíbrio pouco influenciada pela existência de tolueno residual, pois o mesmo não apresenta interações específicas significativas com nenhum dos dois polímeros, PS e PVME, enquanto que o THF apresenta interações diferentes com cada um [29].

Nos estudos usando-se medidas de fluorescência de excímeros em blendas de P2VN e PnBMA ou PMMA foi constatado que a temperatura de evaporação do solvente (T_c), no caso o tolueno, estava relacionada com o valor da T_g e poderia modificar a morfologia do filme. Se T_c for consideravelmente maior do que a T_g da blenda, e a mesma for mantida à T_c por um período de tempo suficientemente longo, existirá uma mobilidade molecular suficiente para que a blenda atinja o equilíbrio termodinâmico em T_c , mesmo após a evaporação completa do solvente. Um resfriamento rápido (quenching) à uma temperatura abaixo de T_g , deve impedir movimentos translacionais das cadeias e rotações de grupos ligados à mesma e nessa situação o número de sítios formadores de excímeros será predominante em concentrações mais altas e em blendas com separação de fase, concluindo-se que a relação entre a T_c e a T_g pode ser considerada para caracterizar o estado termodinâmico da blenda [19].

Deve-se ainda considerar que se inicialmente T_c é menor do que a T_g da blenda binária, em algum ponto da evaporação do solvente destas amostras, a T_g do sistema ternário (P2VN, PMMA e solvente) excederá T_c e a blenda polimérica estará no estado vítreo. Neste caso, mesmo que a evaporação do solvente ocorra à velocidade mais lenta, não haverá mobilidade suficiente das cadeias poliméricas para ocorrer separação de fase. Isto significa que a morfologia da blenda naquela temperatura T_c será característica de um sistema ternário, com quantidades significativas de solvente residual [19].

FRANK e GASHGARI [15] estudaram também a miscibilidade do P2VN e uma série de poli(metacrilatos de alquila). As blendas foram preparadas com o P2VN em uma concentração de 0,2% em massa. Os parâmetros de solubilidade dos poli(metacrilatos de alquila) estão na faixa entre $\delta = 8,10$ e $9,92$ $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, cujos os valores são próximos aos do P2VN e poderiam ocasionar, conseqüentemente, interpenetração máxima dos dois polímeros na blenda. Além disso, os polimetacrilatos são transparentes à radiação de excitação incidente na faixa de comprimento de onda adequada para excitar o P2VN e não absorvem na

faixa de comprimento de onda de emissão de fluorescência do P2VN. A Figura 1.1 mostra os espectros eletrônicos de emissão do P2VN em cinco tipos de poli(metacrilatos de alquila): poli(metacrilato de isopropila) (PiPMA) ($\delta = 8,70$ (cal/cm^3)^{1/2}), poli(metacrilato de n-butila) (PnBMA) ($\delta = 8,60$ (cal/cm^3)^{1/2}), poli(metacrilato de iso-butila) (PiBMA) ($\delta = 8,53$ (cal/cm^3)^{1/2}), poli(metacrilato de metila) (PMMA) ($\delta = 8,70$ (cal/cm^3)^{1/2}) e poli(metacrilato de fenila) (PPhMA) ($\delta = 9,92$ (cal/cm^3)^{1/2}). Os espectros são formados por uma banda estruturada, na região de energia mais alta, atribuída a emissão do grupo naftila isolado e por uma banda larga situada na região de energia menor, correspondente à emissão do excímero do grupo naftila. A fluorescência do naftila isolado é chamado de fluorescência do monômero para distinguir da fluorescência dos excímeros. Foi observado que apenas para a matriz hospedeira de PiPMA ocorre o desaparecimento da banda referente ao excímero. Este comportamento pode ser explicado por uma interpenetração maior das cadeias dos dois polímeros da blenda, restringindo a formação dos excímeros. Nos demais casos a interpenetração foi menor, e no caso do PPhMA em que ocorre a intensidade maior de emissão de excímeros, obtém-se uma miscibilidade menor [15].

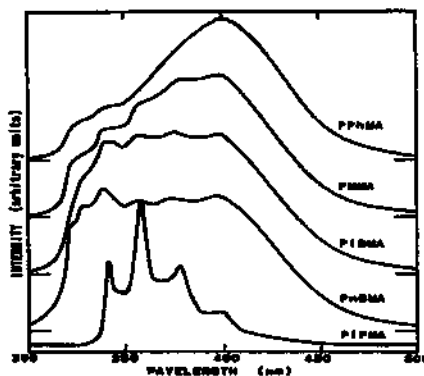


Figura 1.1 - Espectros eletrônicos de emissão do P2VN (0,2%) em poli(metacrilato de isopropila) (PiPMA), poli(metacrilato de n-butila) (PnBMA), poli(metacrilato de iso-butila), poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(metacrilato de fenila) (PPhMA) [15].

A Figura 1.2 mostra um gráfico dos valores médios da relação de intensidades I_D/I_M em função da diferença de parâmetros de solubilidade dos polímeros P2VN e poli(metacrilatos de alquila) (δ_{Host}) e do P2VN (δ_{Guest}). Pode-se observar que a curva passa por um ponto mínimo justamente para $\Delta\delta=0$. Este ponto corresponde ao polímero PiPMA, sendo portanto, um dos melhores solventes para o P2VN [15].

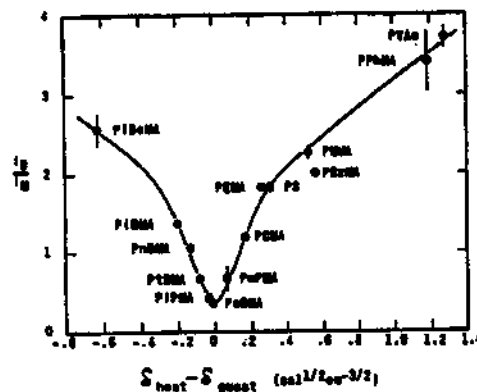


Figura 1.2 - Valores médios da relação I_D/I_M em função da diferença de parâmetros de solubilidade dos polímeros poli(metacrilatos de alquila) (δ_{Host}) e do P2VN (δ_{Guest}) [15].

b. Massa molar dos polímeros

SEMERAK e FRANK [14] examinaram a dependência da relação I_D/I_M para o P2VN variando as massas molares do PS. Foram utilizadas oito massas molares diferentes do PS entre 2.200 e 390.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ nas blendas com P2VN, com as seguintes massas molares médias 21.000, 70.000 e 265.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Na Figura 1.3 estão gráficos mostrando a dependência da relação de intensidades de fluorescência I_D/I_M com a massa molar do PS, para massas molares de P2VN de 21.000 e 70.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. A Figura 1.3a mostra a curva obtida

para o P2VN com a massa molar de $\overline{M}_v = 21.000 \text{ g.mol}^{-1}$ na qual se observa uma dispersão dos pontos ao redor do valor de $I_D/I_M \sim 0,65$. Por outro lado, quando se utilizou o P2VN de $\overline{M}_v = 70.000 \text{ g.mol}^{-1}$ (Figura 1.3b) verificou-se que para as massas molares do PS entre $\overline{M}_n = 4.000$ e $17.500 \text{ g.mol}^{-1}$, a relação I_D/I_M aumenta cerca de 30% e atinge um patamar que se estende até $\overline{M}_n = 390.000 \text{ g.mol}^{-1}$. O comportamento do P2VN ($\overline{M}_v = 265.000 \text{ g.mol}^{-1}$) foi muito similar àquele observado para a massa molar $\overline{M}_v = 70.000 \text{ g.mol}^{-1}$ [14].

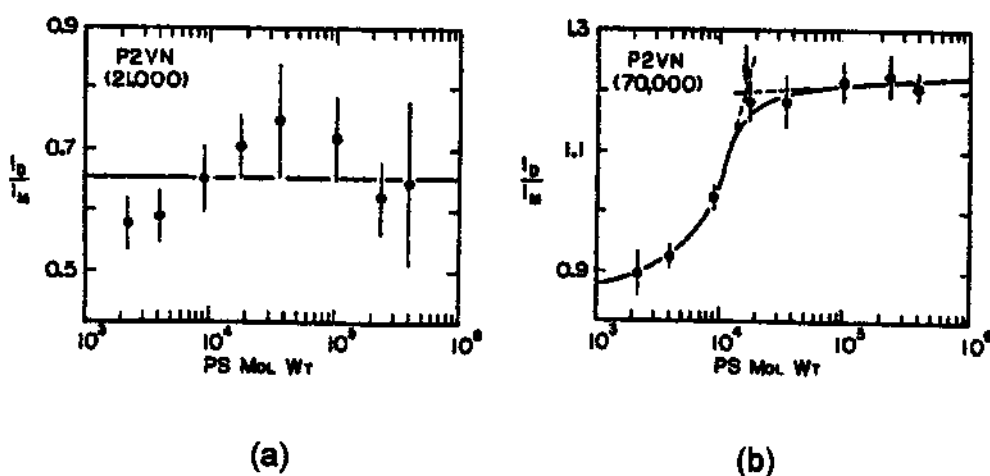


Figura 1.3 - Razão da intensidade I_D/I_M do P2VN em função da massa molar do PS (a: \overline{M}_v (P2VN) = $21.000 \text{ g.mol}^{-1}$ e b: \overline{M}_v (P2VN) = $70.000 \text{ g.mol}^{-1}$) [14].

Para explicar estas observações considerou-se que a razão entre a intensidade de fluorescência do excímero em relação ao monômero depende de três fatores principais. O primeiro se refere à estabilidade eletrônica do complexo excimérico. O segundo consiste do número e do tipo de sítios formadores de excímeros: intra ou intermoleculares que fornecem informações sobre a estatística conformacional do polímero fluorescente. O sítios intramoleculares formados entre unidades repetitivas não adjacentes de uma mesma cadeia macromolecular são sensíveis ao enovelamento da cadeia e às interações termodinâmicas entre os

dois polímeros da blenda. Finalmente o terceiro fator, é referente à absorção direta da radiação incidente por um anel aromático em um dos EFS normais. Em geral, este efeito é pouco importante devido à presença de um número pequeno de sítios formadores de excímeros. Analisando estes três fatores se conclui que a emissão de excímeros tende a ser basicamente influenciada pelo tipo e variação no número de sítios formadores de excímeros. Portanto, o aumento concomitante da razão I_D/I_M do P2VN com a massa molar de PS, implicava em um acréscimo no número de EFS, induzido pelo processo de separação de fases [20].

Neste trabalho vamos nos basear na presença de um polímero intrinsecamente luminescente, P2VN, com propriedades semelhantes ao poliestireno [30], que misturado a um outro, polibutadieno (BR) formarão blendas nas composições em massa de P2VN 5, 10, 50, 90 e 95%. A miscibilidade das blendas será estudada por meio da razão entre as intensidades de emissões do grupo naftila isolado e do seu excímero e seus resultados comparados com informações a serem obtidas por outras técnicas como Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Microscopia Ótica de Fluorescência (FOM).

1.2. BLENDA DE POLIESTIRENO (PS) E POLIBUTADIENO (BR)

As blendas de PS/BR apresentam duas temperaturas de transição vítrea distintas, correspondendo à fase do PS e à fase do BR, respectivamente. Isto indica que PS e BR, em princípio, são imiscíveis [31]. Desta forma as propriedades destas blendas dependem do grau de compatibilidade entre os seus constituintes, da morfologia dos domínios segregados e da natureza da interface. Miscibilidade neste caso está sendo considerada como uma propriedade termodinâmica que se relaciona com o parâmetro de solubilidade Flory-Hügens, enquanto que a compatibilidade está sendo considerada como o resultado de

mudanças morfológicas que levam à otimização ou melhoria de um conjunto de propriedades dinâmico-mecânicas [32].

Existe um interesse crescente nos estudos relacionados à compatibilidade de blendas de PS/BR, sua morfologia [31, 33-53] bem como na produção de mudanças nas interfaces que levam a uma melhor compatibilização [54–58]. Um dos principais métodos de compatibilização é a adição de um agente de compatibilização que pode ser um copolímero bloco à mistura de PS e BR. Os agentes de compatibilização em geral se localizam na interface entre os homopolímeros, diminuindo a tensão interfacial e melhorando a dispersão das fases [56].

O PS e o P2VN são polímeros amorfos, na maioria dos casos, e vítreos à temperatura ambiente. Assim, tendem a apresentar comportamento frágil à fratura e o reforço com elastômeros é uma técnica muito utilizada por grande parte das indústrias de polímeros para aumentar a resistência à fratura e a tenacidade destes materiais. Comercialmente, existem inúmeros exemplos desta classe de materiais, destacando-se entre os termoplásticos: o poliestireno de alto impacto (HIPS); copoli(estireno-butadieno-acrilonitrila) (ABS), formulações do polimetacrilato de metila (PMMA) modificadas com elastômeros, polipropileno, poliamidas e policloreto de vinila [59]. No caso do HIPS, a resistência ao impacto é melhorada quando um elastômero (polibutadieno por exemplo) incompatível é parcialmente enxertado ("graft") à matriz rígida [59–61].

Nos últimos anos diversos estudos das propriedades das blendas de PS e BR foram feitos usando diversos tipos de métodos: por análise térmica [33], RMN [34] microscopia eletrônica [32, 35–39] e medidas de espalhamento de luz [40]. Algumas técnicas foram usadas para determinar o parâmetro de interação entre os homopolímeros [41–45], sendo estudados os efeitos de diversas variáveis, tais como: massa molar, polidispersidade [46] e microestrutura do BR sobre a miscibilidade e a compatibilidade destas blendas [47].

1.2.1. *Parâmetro de interação e a estrutura da interface PS/BR*

Existe um número considerável de tratamentos teóricos procurando analisar a miscibilidade e a estrutura da interface polímero-polímero em blendas poliméricas imiscíveis ou em copolímero em bloco [41-45]. Estas teorias diferem umas das outras no que se refere à estimativa do efeito entrópico na formação dos domínios, isto é, as restrições impostas pelas conformações das cadeias poliméricas devido à presença da interface. Entretanto, muitos deles possuem uma aproximação comum em relação a energia de interação entre segmentos de polímeros, sem muita afinidade química representado por um parâmetro, geralmente, denominado por χ [45].

A equação de estado termodinâmica desenvolvida por Flory et al. [41] tem conseguido uma melhoria considerável no tratamento da termodinâmica de soluções de polímeros em relação a teoria clássica de Flory-Huggins. A força de interação polímero-polímero é representada nesta teoria, pelo parâmetro Λ em lugar do usual χ , sendo que esta teoria incorpora o efeito da mudança do volume livre da mistura em relação aos volumes dos homopolímeros.

O parâmetro Λ como uma função da temperatura (T) e da fração volumétrica (ϕ) de um dos polímeros na mistura, para um dado par de polímeros, é dado pela equação:

$$\Lambda = \lambda_0 + \lambda_1\phi_1 + \lambda_2T \quad (1.1)$$

onde: os valores das constantes λ_0 , λ_1 e λ_2 são encontradas através do melhor ajuste dos dados experimentais.

Para o PS/BR o valor de Λ é pequeno, positivo e ao se aumentar a temperatura o grau de imiscibilidade diminuirá e a fronteira interfacial entre as fases ficará mais difusa devido à contribuição favorável do volume livre [41].

O parâmetro termodinâmico que caracteriza a interface entre polímeros é a tensão interfacial, que está relacionada diretamente com a morfologia e a adesão entre as fases. Entretanto, não é fácil examinar precisamente a interface entre polímeros pois esta forma uma região muito estreita (geralmente menor que 10 nm) [46].

O efeito da massa molar e da polidispersidade sobre a tensão interfacial em blendas PS/BR foi estudado por NEM e JO [46] que mediram a tensão interfacial do material. Neste trabalho foram utilizados o 1,2 BR ($\overline{M}_n = 4.100 \text{ g.mol}^{-1}$), quatro tipos PS de massas molares médias diferentes ($\overline{M}_n = 1.800, 3.600, 5.500 \text{ e } 9.300 \text{ g.mol}^{-1}$) e polidispersidades similares e, ainda, outros quatro tipos de poliestireno com a mesma massa molar ($\overline{M}_n = 5.500 \text{ g.mol}^{-1}$), mas com polidispersidades diferentes (1,10, 1,23, 1,37 e 1,47). Observaram através da análise das imagens que a tensão interfacial tende a aumentar com o aumento da massa molar do PS e diminuir quase linearmente com a elevação da temperatura. Concluíram, deste modo, que as cadeias de PS de massa molar menor tendem a diminuir a tensão interfacial quando comparadas com PS de massas molares maiores. A Figura 1.4 exemplifica como a tensão interfacial de blendas de PS/BR varia com a polidispersidade a uma dada temperatura [46].

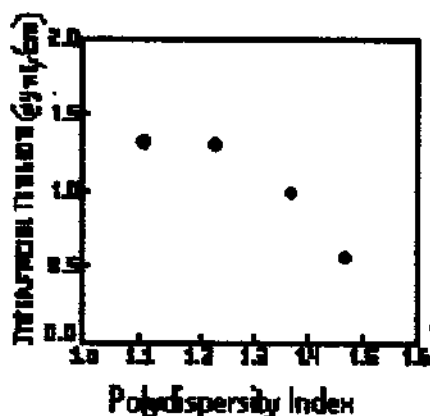


Figura 1.4 – Tensão interfacial de uma blenda de PS/BR como função da polidispersidade do PS a 150 °C [46].

Pode-se definir que a variação na entropia de formação da interface por unidade de área de um domínio específico, à volume constante, é dada pela variação da tensão interfacial com a temperatura, como representado pela equação 1.2:

$$\Delta S^{\sigma} = - (d\gamma / dT) \quad (1.2)$$

Assim, a entropia interfacial foi analisada para blendas de PS/BR em função das diferentes massas molares do PS, tendo-se obtido que esta aumentava com a diminuição da massa molar do PS, resultando em uma tensão interfacial mais baixa [46]. O efeito da polidispersidade do poliestireno sobre a entropia interfacial está mostrado na Figura 1.5. Analisando a curva se observa que a entropia interfacial aumenta à medida que a polidispersidade cresce. Isto indica que uma polidispersidade alta resulta em uma agregação maior da espécie de massa molar menor na interface [46].

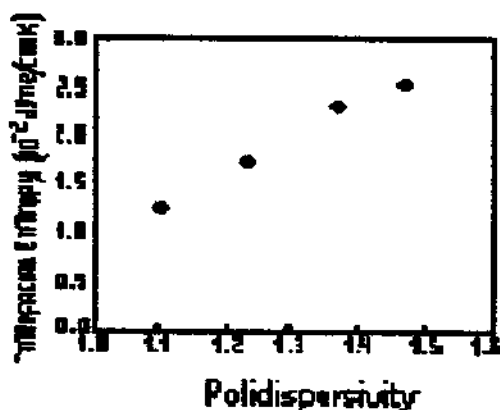


Figura 1.5 – Relação entre a entropia interfacial e a polidispersidade do PS para vários pares PS/BR [46].

Broseta et al. [62] desenvolveram um modelo termodinâmico para descrever as propriedades da interface em uma blenda polimérica formada por polímeros polidispersos. Eles concluíram que a origem dos efeitos da massa molar e da polidispersidade sobre as propriedades da interface polímero-polímero é um efeito puramente entrópico. A interface torna-se larga porque a entropia interfacial de cadeias menores é maior se comparadas à entropia interfacial de longas cadeias. Portanto, a tensão interfacial entre pares poliméricos PS/BR com amostras de PS polidispersas deve ser menor que em sistemas compreendidos por amostras de PS uniformes [62].

O efeito da massa molar e da polidispersidade dos polímeros produzem, portanto, uma entropia interfacial originada pela migração preferencial de cadeias menores em direção à interface, influenciando na adesão entre as fases, que normalmente é fraca em blendas imiscíveis [56].

O estudo da miscibilidade da blenda PS/BR/tetralin com BR e PS possuindo tanto uma distribuição larga de massas molares (\overline{M}_w (PS) = 200.000, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,12$ e \overline{M}_w (BR) = 300.000, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,44$) quanto com homopolímeros com distribuição estreita de massas molares (PS = 110.000, $\overline{M}_w/\overline{M}_n < 1,06$ e \overline{M}_w (BR) = 170.000, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,26$) evidenciou que os diagramas de fase apresentam comportamento diferenciado. Utilizando BR e PS com uma polidispersidade alta resultou em um típico diagrama de fase, enquanto que homopolímeros com distribuição estreita de massas molares resultou em diagrama de fase bimodal [63], com duas temperaturas críticas.

1.2.2. Efeito da microestrutura do Polibutadieno

A polimerização de 1,3 butadieno produz polibutadienos com microestruturas diferentes considerando-se as posições das duplas ligações C=C na cadeia. Estes podem ser formadas por unidades 1,4, conhecidas como

vinílicos, por unidades 1,2 denominados grupos vinilas ou pelo conteúdo 1,2 [64]. Estas estruturas podem, e normalmente isto ocorre, aparecer simultaneamente na macromolécula. A Figura 1.6 mostra as possibilidades das diversas estruturas.

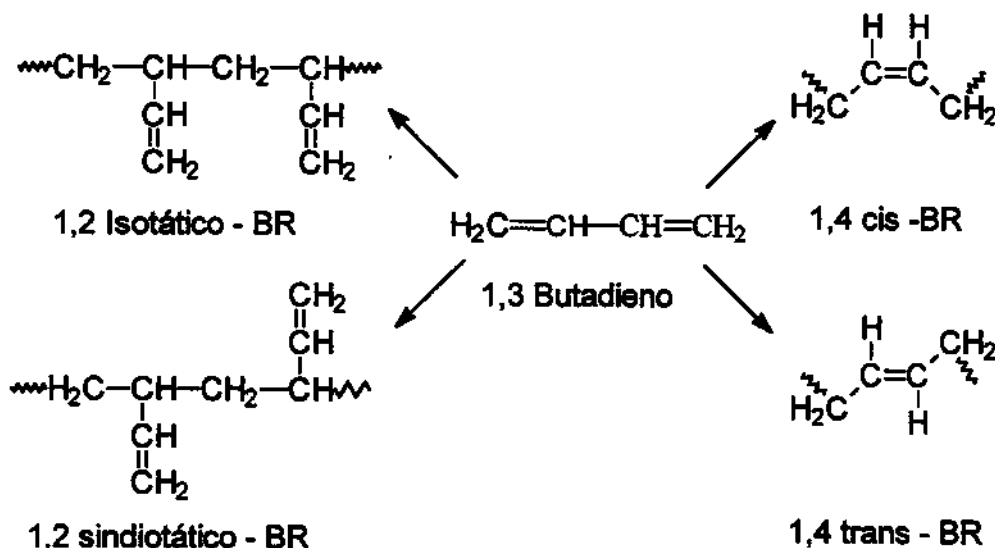


Figura 1.6 – Possibilidades de disposições da dupla ligação C=C no BR.

Proporções diferentes de adições 1,2 e 1,4 em BR produzem diferenças nas propriedades físicas e mecânicas do polibutadieno [65, 66]. Com base neste raciocínio foi estudado o efeito da microestrutura sobre o comportamento das fases das misturas de BR com poli(etileno-co-buteno) (PEB) e com poliestireno (PS). A microestrutura (porcentagem de adição 1,2) foi determinada por espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética ^1H em CDCl_3 e as massas molares estimadas por Cromatografia por Exclusão de Tamanho [47].

As Figuras 1.7 e 1.8 apresentam diagramas de fase para quatro pares de BR/PS [47]. Nestas figuras as linhas cheias simulam o comportamento experimental usando a teoria de Flory-Huggins.

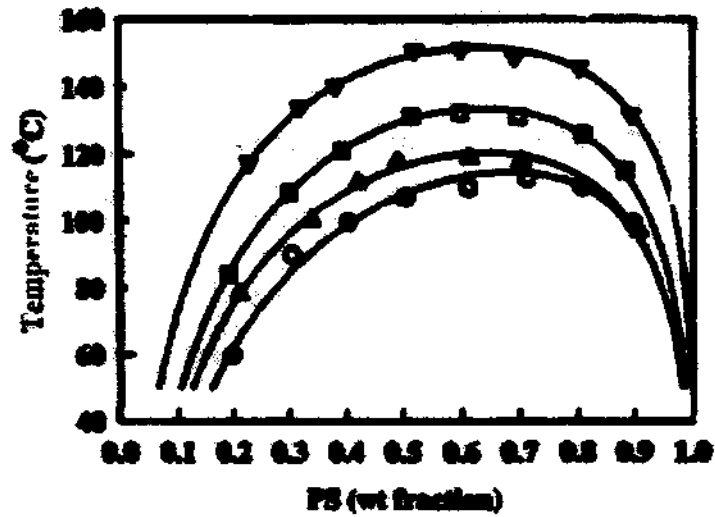


Figura 1.7 – Diagrama de fase para : (○) BR-7%/PS, (Δ) BR-32%/PS ; (□) BR-50%/PS e (▽) BR-78%/PS, onde a percentagem mostra o conteúdo de adição 1,2 [47].

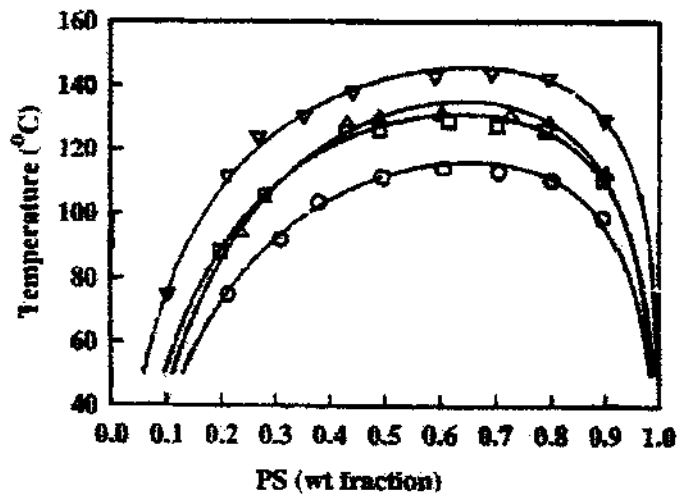


Figura 1.8 – Diagrama de fase para : (○) BR-26%/PS, (Δ) BR-43%/PS; (□) BR-61%/PS e (▽) BR-84%/PS, onde a percentagem mostra o conteúdo de adição 1,2 [47].

Todos os pares de BR/PS estudados apresentavam, aproximadamente o BR com a mesma massa molar, variando na faixa de 3.500 a 41.000 g.mol⁻¹, mas diferentes quantidades de conteúdo 1,2 (7 – 84%) enquanto, PS apresentava a mesma massa molar média ($\overline{M}_w = 1.500$ g.mol⁻¹). Os diagramas de fase nas Figuras 1.7 e 1.8 mostram que a temperatura crítica tende a se elevar à medida que o conteúdo de unidade 1,2 em BR cresce. Disto se conclui que a miscibilidade entre PS e BR diminui com o aumento da quantidade de unidade 1,2 [47]. Os autores repetiram o mesmo procedimento, porém variaram a massa molar de BR de $\overline{M}_w = 1.300$ à 1.600 g.mol⁻¹, o conteúdo de unidades 1,2 (7 – 93%), e usaram PS com massas molares na faixa de $\overline{M}_w = 2.900$ à 6.100 g.mol⁻¹. Eles observaram um comportamento similar ao observado nas Figuras 1.7 e 1.8 permitindo, portanto, que se generalizasse a conclusão. Além disto, observaram que os diagramas de fase não são simétricos evidenciando solubilidades diferentes de uma fase na outra como observado por BURNS et al. [33, 43]. Conclui-se, portanto, que a percentagem de unidades 1,2 na microestrutura do polibutadieno, as massas molares e as polidispersidades representam variáveis importantes no estudo de blendas dos homopolímeros PS e BR, bem como dos copolímeros SB dibloco e SBS tribloco [35].

1.3. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar a miscibilidade das blendas de P2VN e BR utilizando-se diversas técnicas de caracterização deste sistema, incluindo-se calorimetria diferencial de varredura, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica de fluorescência e espectroscopia de fluorescência.

Considerando-se que o P2VN possui propriedades semelhantes ao poliestireno [30] como por exemplo, temperaturas de transições vítreas próximas, parâmetros de solubilidade de Hildebrand também próximos, $\delta_{P2VN} = 9.5$

$(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ e $\delta_{\text{PS}} = 9.2 (\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ [13], e serem polímeros amorfos é possível estender as propriedades das suas blends com BR e aos sistemas comercialmente utilizados de PS/BR com as seguintes vantagens:

1. O PS emite fluorescência na região entre 270 nm e 330 nm, correspondentes aos máximos de emissão do monômero e do excímero, respectivamente, que são fracas.

2. O P2VN emite em comprimento de onda maiores e com rendimento quântico maior, o que torna mais fácil o estudo da dependência de I_D/I_M com a temperatura.

II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIAIS USADOS

Foram utilizados quatro amostras BR diferentes e uma amostra de P2VN, comerciais da Aldrich Chemical Co. Utilizou-se notação indicada na Tabela 2.1 para especificar cada amostra. As percentagens de ligações cis dos polibutadienos foram fornecidas pelo fabricante e serão objeto de análise posterior.

Tabela 2.1 - Notação adotada para designação dos homopolímeros

AMOSTRA	NOTAÇÃO
1,4 cis BR (98%)	BR - 98
1,4 cis BR (75%)	BR - 75
1,4 cis BR (72%)	BR - 72
1,4 cis BR (36%)	BR - 36
P2VN	P2VN

A amostra do polímero BR-98 apresentou um certo grau de oxidação identificado por espectroscopia na região do infravermelho, sendo, portanto, purificada por extração em um extrator de Soxhlet usando etanol como solvente. Monitorou-se a eficiência da extração através da espectroscopia do infravermelho das amostras e sendo determinado que o tempo ótimo para extração era de 40 h. As demais amostras não foram purificadas, pois não apresentaram índices de impurezas detectáveis por espectroscopia no infravermelho.

2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.2.1. Filmes de BR e P2VN

Foram feitos filmes das amostras sólidas (BR-98, BR-36 e P2VN) dissolvendo-as no solvente diclorometano. As soluções preparadas, após completa dissolução dos polímeros, foram transferidas para placas de Petry, colocadas sob lugar nivelado, sendo que se deixou o solvente evaporar à temperatura ambiente. Logo após a formação do filme estes foram separados em

partes sendo que uma delas foi submetida à um tratamento térmico por 7h em estufa a vácuo à 80 °C e uma outra parte foi reservada. A espessura final dos filmes foi de ~72 µm. Esta espessura foi escolhida pois permite a obtenção de um espectro na região do infravermelho no qual existe relação linear entre as intensidades das bandas de absorção e a concentração de grupos no polímero.

2.2.2. Filmes das blendas P2VN/BR

Os filmes de P2VN/BR foram preparados a partir da evaporação de uma solução em diclorometano, sendo definidas composições de P2VN 5, 10, 50, 90 e 95 % de modo a produzir filmes com massa total aproximada de 200 mg. Inicialmente o P2VN foi dissolvido em diclorometano até sua completa dissolução e em seguida acrescentou-se a correspondente massa de polibutadieno na proporção indicada. Após um dia de agitação periódica as soluções foram transferidas para uma placa de Petry, deixando-se evaporar o diclorometano à temperatura ambiente. Após completa evaporação do solvente, os filmes foram colocados em uma estufa a vácuo à temperatura de 80 °C por 7 h para se produzir um material o mais próximo possível do equilíbrio termodinâmico, com remoção de tensões que tenham sido formadas pelo processo de formação do filme da blenda à partir da evaporação do solvente.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS: HOMOPOLÍMEROS E BLENDA

2.3.1. Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises termogravimétricas dos homopolímeros foram realizadas em um analisador termogravimétrico TGA 5 100 com um módulo para tratamento de dados TGA 2 050, à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em fluxo de argônio, partindo da temperatura ambiente até que a massa não variasse em função do tempo.

As propriedades térmicas dos homopolímeros e de suas blendas foram medidas usando-se o calorímetro diferencial de varredura TA 4 000 com módulo DSC 2910 para tratamento de dados. Usou-se como padrão o Índio ($T_m = 156,60$ °C). As amostras submetidas ao tratamento térmico descrito anteriormente foram colocadas num porta amostra padrão de alumínio com massa entre 10 e 12 mg. Dois ciclos de aquecimentos foram feitos à uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de argônio. As amostras foram resfriadas rapidamente de 25 °C à -150 °C utilizando nitrogênio líquido, em seguida deu-se início ao primeiro ciclo de aquecimento até atingir 200 °C. Para fechar o primeiro ciclo um resfriamento a uma taxa de 20 °C/min foi feito até atingir -150 °C. A partir desta temperatura, uma segunda varredura foi realizada até 200 °C. O valor da T_g foi definido como o ponto médio da variação do fluxo de calor envolvido na transição vítrea. Este ponto médio é adquirido traçando-se tangentes paralelas no início e final da transição ou seja, nas mudanças de linha de base conforme Figura 2.1. Assim, dependendo dos pontos onde as tangentes são traçadas pode ocorrer variação no valor da temperatura. Um estudo foi feito neste sentido e sendo observada uma incerteza aproximada de $\pm 0,5$ °C.

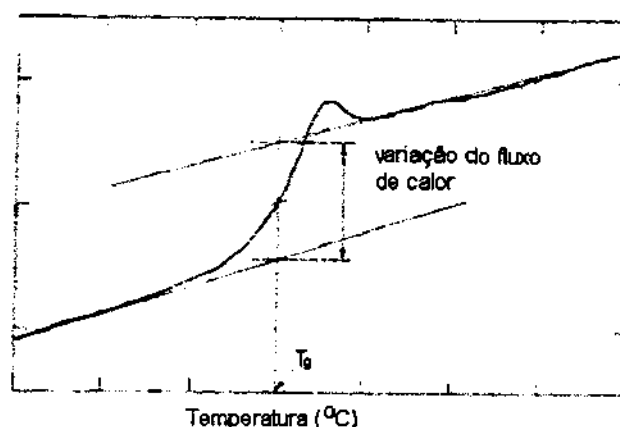


Figura 2.1 – Esquema do método do ponto médio para determinação da temperatura de transição vítrea.

2.3.2 - Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em Espectrofotômetro FT - IR da Perkin Elmer modelo 16 PC, utilizando-se uma faixa espectral de 400 – 5.000 cm^{-1} , resolução de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ e uma média dezesseis varreduras por espectro. Foram obtidos espectros das amostras BR-98 e BR-36 na forma de filmes, enquanto para as amostras BR-75 e BR-72, por estarem no estado líquido viscoso foram espalhados em janelas de KBr. Estes dados permitiram que se determinasse a microestrutura dos polibutadienos utilizados.

2.3.3. Cromatografia por Exclusão de Tamanho (GPC)

As massas molares médias das diferentes amostras de polibutadieno e do P2VN foram obtidas utilizando-se a cromatografia por exclusão de tamanho em um cromatógrafo Waters 486, com coluna tipo Ultrastyrerogel linear, utilizando THF como solvente à 40 °C e com um detector de índice de refração diferencial. Um padrão de PS foi utilizado para calibrar a coluna do GPC e para a determinação da massa molar de cada homopolímero, tomando-se o cuidado de se escolher o padrão adequado para cada faixa de massa molar. Todas as amostras foram dissolvidas em THF e após vinte quatro horas filtradas com filtro de 0,45 μm . Em seguida foram injetadas, seguindo o procedimento estabelecido por HAGEN et al. [67]. Considerando-se que após este procedimento somente com o P2VN ocorreu total solubilidade em THF, os valores de massas molares das amostras de BR se referem apenas à fração solúvel do polímero.

2.3.4. Microscopia Ótica de Fluorescência (FOM)

As fotomicrografias óticas de fluorescência foram obtidas utilizando-se um microscópio universal padrão – modelo Genalumar - Carl Zeiss, equipado com uma lâmpada de xenônio para excitação no ultravioleta ou visível e uma lâmpada de tungstênio-halogênio (luz branca) para servir de contraste ou mudança na cor de fundo da amostra. Na Figura 2.2 se mostra um esquema óptico de um microscópio de fluorescência. No microscópio utilizado, a luz de excitação pode ser

selecionada no modo incidência (sobre a superfície do material) ou modo de transmissão, sendo que, nos experimentos realizados neste trabalho optou-se pelas configurações: modo incidente da luz de excitação ou modo incidente de luz de excitação combinado com luz de halogênio transmitida.

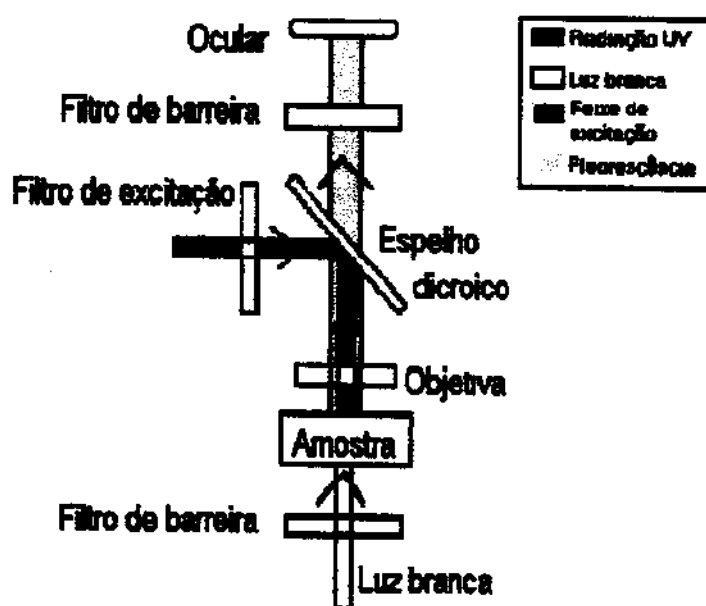


Figura 2.2 – Esquema óptico de um microscópio de fluorescência.

Para selecionar a faixa de comprimentos de onda de excitação o microscópio utiliza filtros de vidro primário para excitação na faixa de 360 – 410 nm (UV) e cassete de ondas, composto por vários espelhos dicróicos. O espelho dicróico está posicionado em um ângulo de 45° (esquema da Figura 2.2) em relação ao feixe de luz incidente e tem a função separar a luz fluorescente daquela proveniente da radiação incidente. Neste caso, o espelho dicróico transmite somente comprimentos de onda acima de 410 nm [68, 69]. Neste tipo de iluminação, chamada epifluorescência, a radiação UV de excitação selecionada pelos filtros primários e pelo espelho dicróico passa pela objetiva e incide sobre a

amostra. A seguir, tanto a luz emitida pela amostra como o feixe de excitação refletido retornam a objetiva, que desempenha, também, a função de condensador. O filtro barreira absorve o feixe de excitação residual, transmitindo somente o feixe de emissão que incide tanto na ocular, como na máquina fotográfica. Portanto, na iluminação epi, a lâmpada de xenônio (feixe de excitação na região do ultravioleta) é utilizada na posição incidente e a lâmpada de tungstênio-halogênio é utilizada na posição transmitida e foi este o modo de operação usado no presente trabalho [68, 69]. Utilizando somente a lâmpada de xenônio incidente resulta em uma micrografia onde se observa a emissão azul do grupo naftila do P2VN. No segundo tipo de micrografia foram utilizadas as duas lâmpadas de xenônio e de halogênio-tungstênio. No primeiro tipo de fotomicrografia pode-se analisar a superfície da amostra, enquanto no segundo tipo de fotomicrografia pode-se observar a morfologia da amostra sobre um fundo claro, cuja cor varia dependendo do filtro de vidro por onde passa a luz branca (transmitida). Se apenas esta lâmpada for usada o microscópio torna-se um microscópio óptico convencional. Foram fotografadas áreas dos filmes com aumentos de 39,69x correspondendo a objetiva 6,3; 78,75x correspondendo a objetiva de 12,5; 157,5x correspondendo a objetiva de 25 e por último 315x correspondendo a objetiva de 50. Estas fotomicrografias foram comparadas com as microscopias eletrônicas de varredura. As escalas destas fotomicrografias foram estabelecidas fotografando-se uma escala de 1 mm dividida em 100 partes, cada 0,1 mm medindo 100 μm .

2.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Para observação da superfície dos filmes foram amostradas áreas das blendas P2VN/BR. Estas amostras foram cortadas em tamanhos variados e coladas no porta amostra com uma fita de carbono. Em seguida foram revestidas com uma camada fina de ouro em um metalizador ("sputtering") Baltec MED – 020 e analisados em um microscópio eletrônico de varredura JSM - T300, com uma voltagem do feixe eletrônico de 20 kV. Foram fotografadas as áreas com vários ampliações (75x, 350x e 1000x), cuja escala está registrada nas fotomicrografias e

serão comparadas com a microscopia ótica de fluorescência. Foram obtidas fotomicrografias de fraturas das amostras com composição de P2VN 5, 10 e 95% utilizando um microscópio JEOL JSM 840 com voltagem do feixe eletrônico de 25 kV. Estas foram presas no porta amostra na posição vertical com relação à fratura, e presas nesta posição com cola de prata nas extremidades, de modo que a região da fratura ficasse visível. Em seguida foram revestidas com uma fina camada de ouro em um metalizador Edwards S 150 B com uma espessura aproximada de 4 nm. Os aumentos utilizados variaram de 1000 a 5000x .

2.3.6. Espectroscopia de Fluorescência Foto-estacionária

Foram adquiridos espectros de fluorescência das amostras de P2VN (intrinsecamente fluorescente), do BR contendo 2-metilnaftaleno (como sonda fluorescente) e das blendas P2VN/BR nas suas diversas proporções, utilizando-se um espectrofluorímetro montado no laboratório [70] que consiste basicamente de uma fonte de tensão universal/housing/ lâmpadas de xenônio, todo o conjunto da Oriel Eletro-optics, um compartimento para amostra, um monocromador de excitação Thermo Jarrel Ash, modelo 82-410 para selecionar a radiação de excitação apropriada ($\lambda_{exc} = 290$ nm) e um monocromador de emissão SPEX500, do tipo Ebert, com 50 cm de caminho óptico e grade de difração com 2300 ranhuras/mm e fendas com regulagem micrométrica, com controlador serial MSD2 de varredura da grade e posicionamento dos espelhos, para analisar a radiação fluorescente emitida. O compartimento para amostra consiste de um criostato displax acoplado a um compressor APD Cryogenics DE204 formando um ciclo fechado de hélio, com controlador digital de temperatura modelo 9650 operando num intervalo de 10 a 420 K, onde as amostras dos filmes foram colocadas à um ângulo de 45° da luz de excitação e prensadas em duas janelas de quartzo para fixar posição durante a obtenção dos espectros. Foram feitos dois ciclos de aquecimentos na amostra com um resfriamento entre eles. Inicialmente, foi realizado um resfriamento partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 30 K e a partir desta temperatura foram obtidos espectros de fluorescência a cada intervalo de 10 K. Em seguida um novo resfriamento foi feito de 410 a 30 K e um

novo registro de espectros foi obtido nas mesmas condições anteriores. Desta forma é possível comparar a relação I_D/I_M em função da temperatura com as curvas de DSC obtidas para os 1º e 2º aquecimentos. Os espectros eletrônicos de emissão de fluorescência à temperatura ambiente para soluções de 2-metilnaftaleno em diclorometano e filmes de BR-36 dopado com 2-metilnaftaleno foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro modelo SPF500C – SLM. Aminco, com comprimento de onda de excitação fixo em 290 nm e larguras das fendas de excitação e emissão equivalentes a 4 nm, com fator de multiplicação 1.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS HOMOPOLÍMEROS

3.1.1. *Massas molares*

Foram obtidos os valores das massas molares médias do P2VN e dos diferentes tipos de BR conforme Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente. O cromatograma do P2VN foi obtido de sua amostra completamente solubilizada em THF e em seguida injetada no cromatógrafo, enquanto, para as amostras de BR (BR-98, BR-75, BR-72 e BR-36) foram parcialmente solubilizadas e apenas a fração solúvel foi analisada.

Observando os cromatogramas podemos notar um pico acima da linha base, correspondente ao valor da massa molar média de cada homopolímero, enquanto o pico em dublete é devido ao solvente.

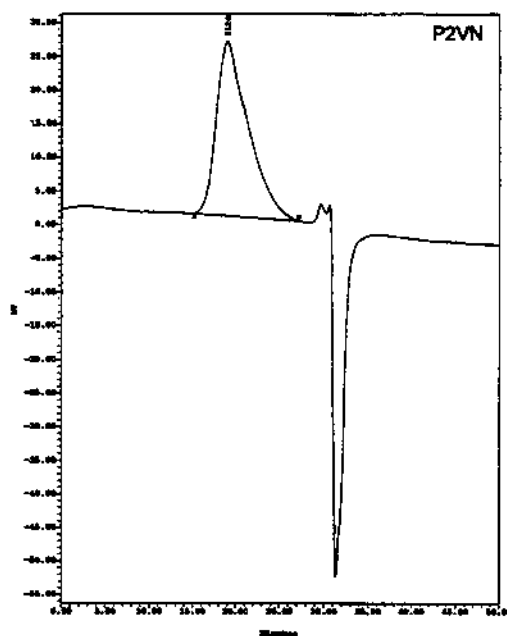
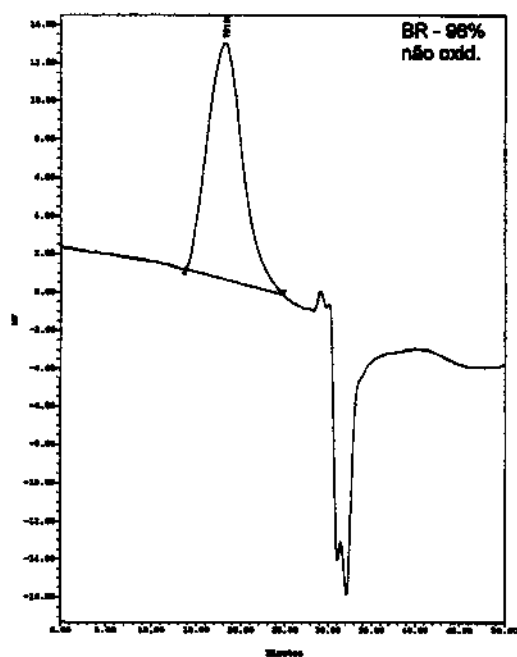
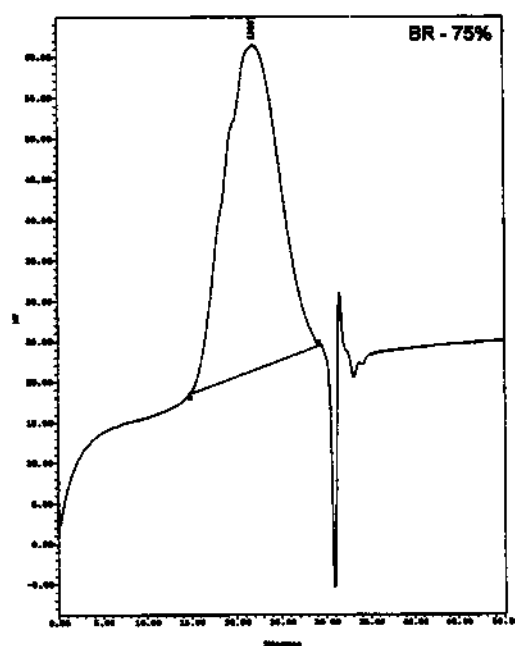


Figura 3.1 - Cromatograma de GPC em THF para amostra P2VN .

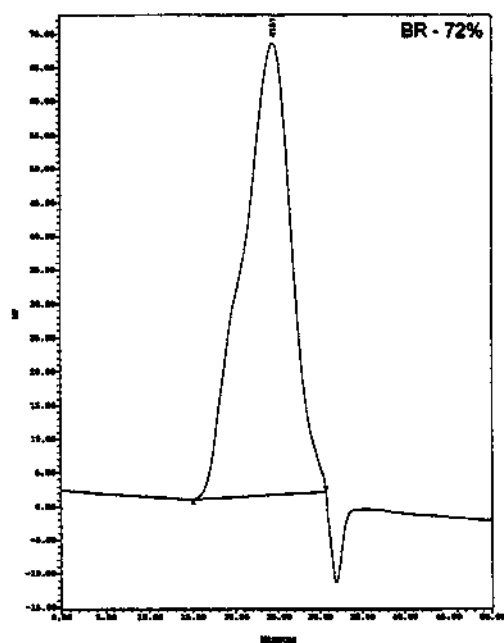
a.



b.



c.



d.

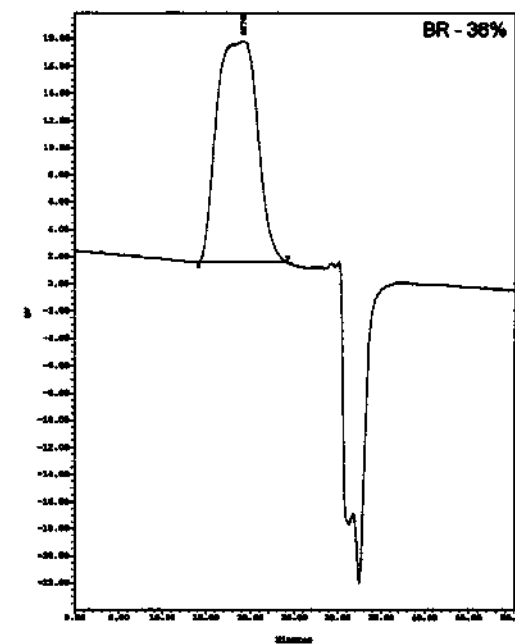


Figura 3.2 – Cromatogramas de GPC das frações solúveis em THF dos BR: a. BR-98, b. BR-75, c. BR-72 e d. BR-36.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os valores das massas molares médias e das polidispersidades dos homopolímeros. Os valores da polidispersidade indicam que os homopolímeros são polidispersos e não uniformes.

Tabela 3.1 - Massas molares médias e polidispersidades das amostras de BR e P2VN obtidas à partir dos cromatogramas mostrados nas Figuras 3.1 e 3.2.

AMOSTRA	VALORES MEDIDOS		
	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
	(g.mol ⁻¹)	(g.mol ⁻¹)	
BR-98*	267.279	49.499	5,40
BR-75*	41.620	10.815	3,85
BR-72*	21.396	7.361	2,91
BR-36*	203.208	49.056	4,14
P2VN	59.000	21.916	2,69

* valores para a fração solúvel em THF

Considerando que ambos os polímeros (P2VN e o BR) são polidispersos, espera-se por analogia com blendas PS/BR [24, 36, 42, 47] que o diagrama de fase das blendas de P2VN/BR se comporte como um diagrama típico, seja qual for a amostra escolhida para compor a blenda.

3.1.2. Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica em polímeros avalia a estabilidade térmica do material como a sua resistência ao calor e pode prever o tempo de vida útil do

material. O método tem significância se a retratação das propriedades de interesse for diretamente relacionada com a perda de massa [71].

Na Figura 3.3 estão ilustradas as curvas obtidas por termogravimetria dos polibutadienos: BR-98, BR-75, BR-72 e BR-36, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min em fluxo de argônio. Nestas curvas pode-se observar dois estágios de perda de massa ocorrendo à 380 °C e à 453 °C.

A degradação térmica de polibutadienos foi estudada por muitos autores [78-80]. Segundo BRAZIER e SCHWARTZ [72] os estágios de degradação térmica de polibutadienos mostraram que a extensão de cada estágio de degradação depende da velocidade de aquecimento (2, 5, 10, 20, 50 e 100 °C/min) e das quantidades de massas (5,50, 9,45, 19,50 e 50,20 mg) das amostras. Por exemplo, em uma série de ensaios aumentando-se a velocidade de aquecimento e conservando-se a massa constante, observou-se aceleração do processo referente a primeira perda de massa.

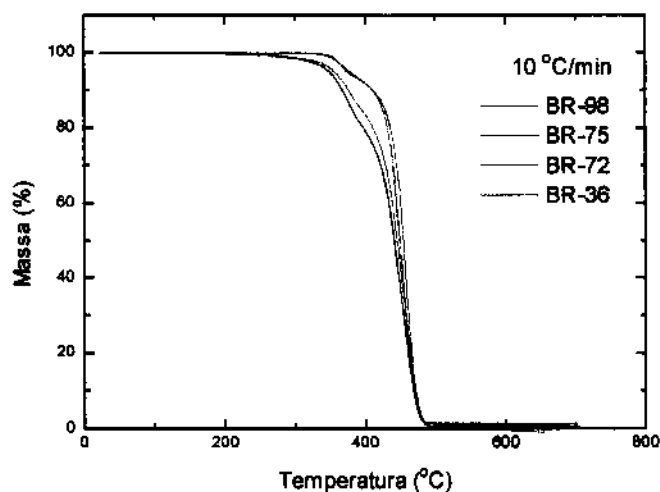


Figura 3.3 - Curvas termogravimétricas para as amostras: BR-98, BR-75, BR-72 e BR-36.

O mecanismo de degradação dos polibutadienos sugerido por GOLUG e GARGIULO in BRAZIER e SCHWARTZ [72] está ilustrado na Figura 3.4. Os autores constataram que usando uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, aproximadamente 66% da fração resultante da primeira perda de massa era

composta por butadieno e vinil-cicloexano, porém se a velocidade de aquecimento fosse de 100 °C/min, os dois produtos representavam uma fração de 95%. Observaram, ainda, que o aumento na velocidade de aquecimento e/ou na massa da amostra resultava em conteúdo maior de butadieno, enquanto o conteúdo vinil-cicloexano permaneceu constante. Estas observações sugerem que a primeira perda de massa é primariamente uma despolimerização do polibutadieno. O material que não sofreu despolimerização cicliza produzindo um resíduo que se degrada no segundo estágio de perda de massa. Os autores constataram, ainda, por DSC, que na faixa de temperatura do primeiro estágio de degradação ocorria um processo exotérmico. Este poderia se dever à remoção do conteúdo vinílico e isomerização cis-trans em decorrência da cisão da cadeia e subsequente despolimerização e ciclização [72].

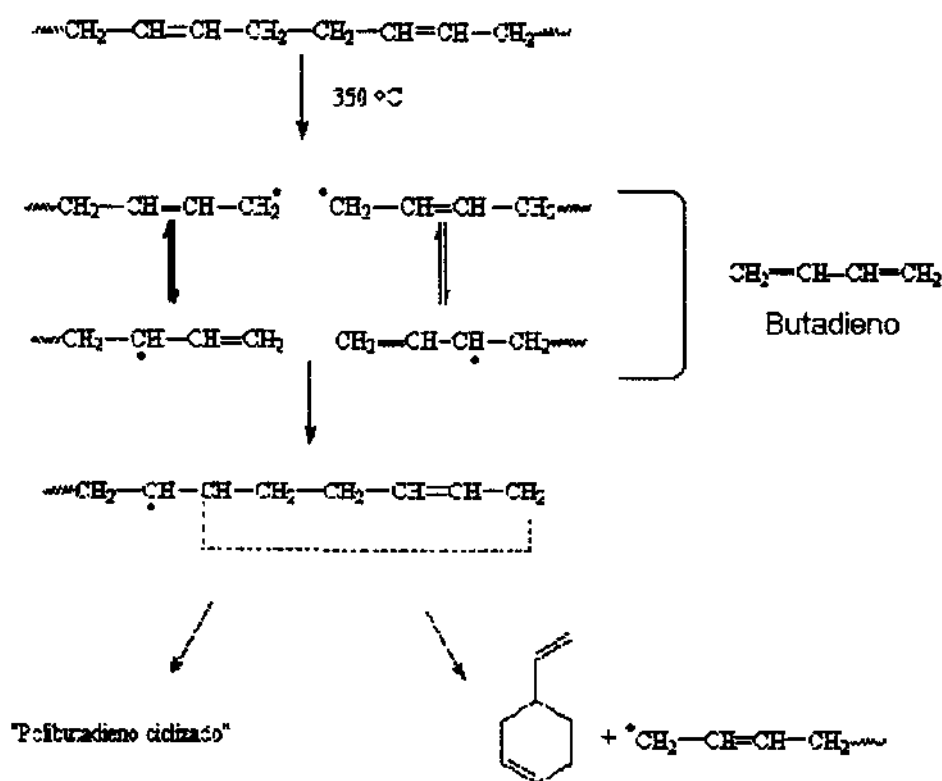


Figura 3.4 – Mecanismo de degradação do polibutadieno sugerido por GOLUG e GARGIULO [72].

Na Figura 3.5 está apresentada a curva termogravimétrica. Neia se pode perceber duas temperaturas de perdas de massa. A primeira perda de massa com início em 120 °C alcançando o máximo à 157 °C e a por volta de 423 °C. Pode-se propor um mecanismo de degradação para o P2VN baseado no mecanismo de degradação do PS [76 - 79] conforme Figura 3.6. Em temperaturas elevadas uma cisão aleatória da cadeia principal origina macro-radicaís primário e secundário. O macro-radical primário sofre despolimerização quase quantitativamente, enquanto os macro-radicaís secundários formam dímeros e trímeros. Inicialmente, no macro-radical secundário ocorre rearranjo do hidrogênio para um carbono terciário reativo e em seguida cisão β da cadeia gerando trímeros. Os dímeros são formados por transferência intramolecular 1,3 do grupo terminal para o carbono terciário reativo [77]. Acredita-se que o comportamento térmico do PS deve ser muito similar ao P2VN e provavelmente, a primeira perda de massa seja devida a despolimerização de suas macromoléculas, enquanto a segunda perda de massa deva levar à formação de oligômeros.

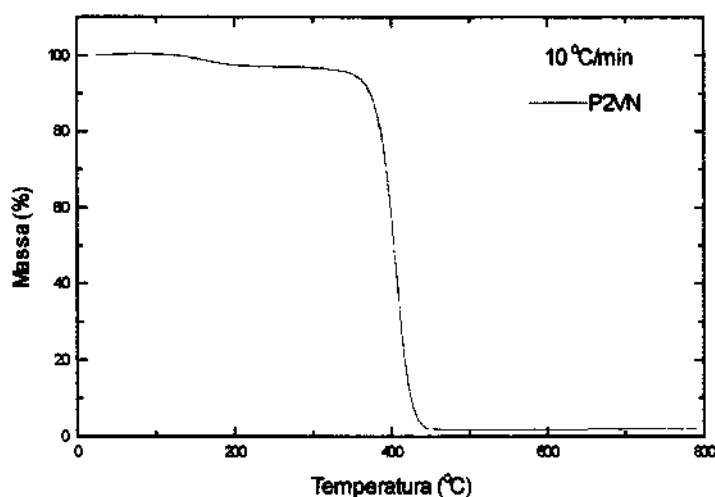


Figura 3.5 - Curva termogravimétrica para a amostra de P2VN.

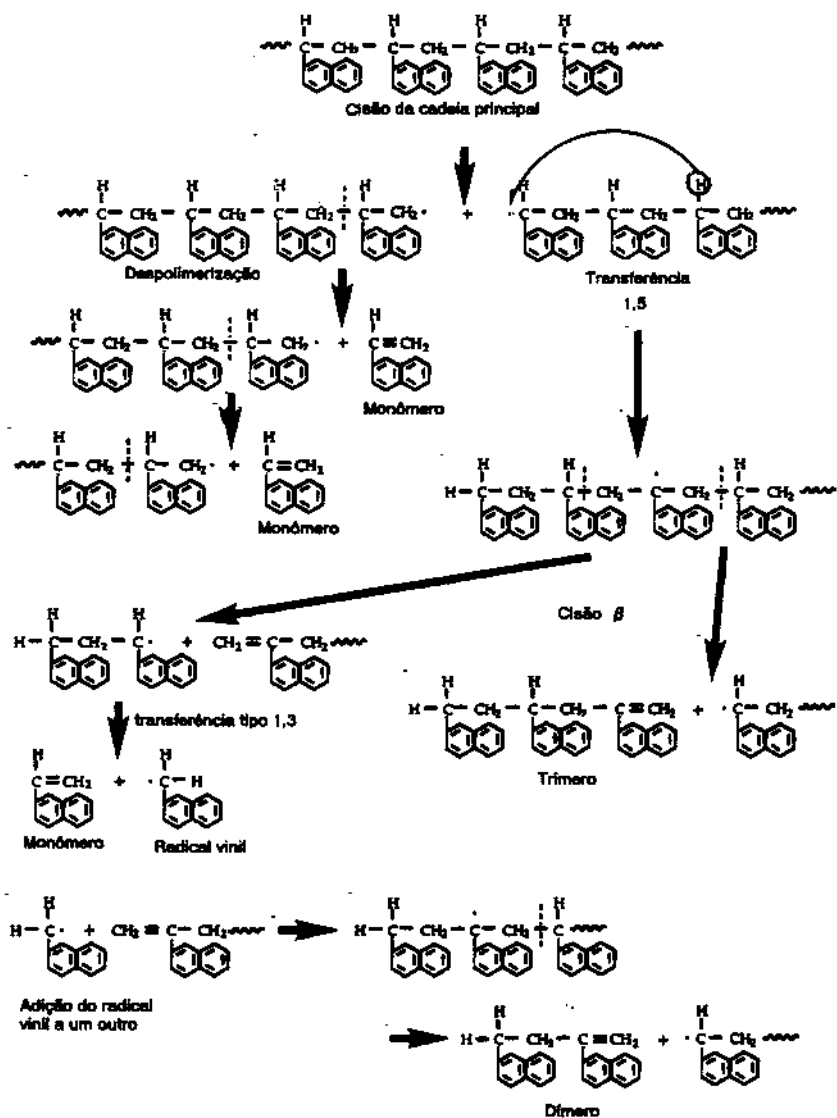


Figura 3.6 – Mecanismo proposto para a degradação do P2VN com base no mecanismo do PS [76].

3.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Na Figura 3.7 estão apresentadas as curvas de DSC referentes à segunda varredura para as amostras de polibutadieno BR-98, BR-75, BR-72 e BR-36, obtidas com uma taxa de 10 °C/min em atmosfera de argônio.

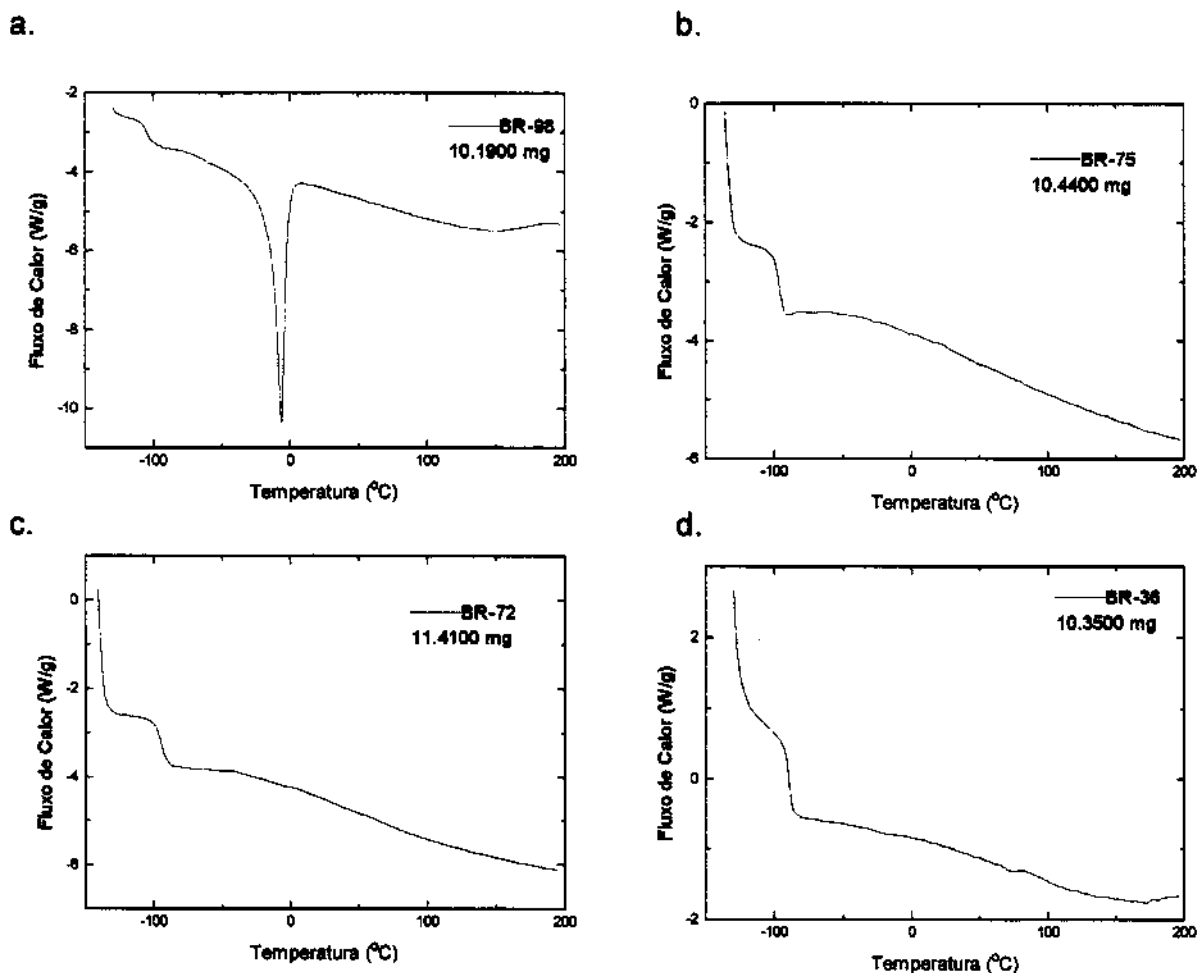


Figura 3.7 – Curvas de DSC (segundo aquecimento) para as amostras de a. BR-98, b. BR-75, c. BR-72 e d. BR-36. Velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

Nelas se pode perceber que dentre as amostras de polibutadieno somente a amostra BR-98 é um polímero semi-cristalino, com temperatura de fusão de 6 °C enquanto as demais são polímeros amorfos. Os valores de temperaturas de fusão (T_f) e de transição vítrea (T_g) estão na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Valores de T_g e T_f (°C) determinados por DSC.

AMOSTRA	T_g (°C)	T_f (°C)
BR-98	-104	-6
BR-75	-96	-
BR-72	-95	-
BR-36	-89	-

Na Figura 3.8 estão apresentadas as curvas de DSC para o P2VN com tratamento térmico, referentes ao primeiro e segundo aquecimentos. De acordo com a curva de DSC (primeiro aquecimento) o valor da T_g foi de 118 °C, sendo observado um pico endotérmico formado próximo ao final da transição. Este pico desaparece no segundo aquecimento e o valor da T_g passa a ser de 125 °C.

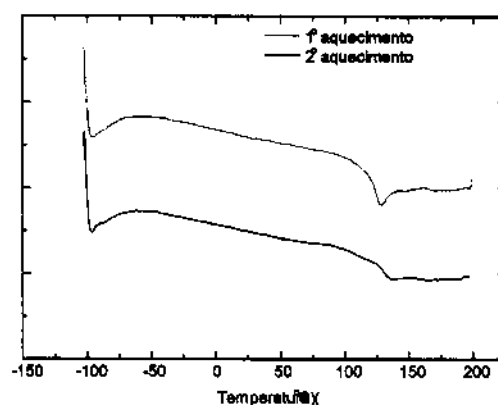


Figura 3.8 – Curvas de DSC para o P2VN. Velocidade de aquecimento de 10 °C/min, primeiro (-) e segundo (-) aquecimentos.

O pico endotérmico observado em processos de transição vítrea pode ser atribuído à relaxações de regiões tensionadas do polímero ou a um processo que estabelece que um polímero pode se vitrificar em diferentes estados de energia [81].

3.1.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para determinar a microestrutura dos BR através da quantificação dos conteúdos de unidades 1,2 (grupos vinílicos) e 1,4 em suas conformações cis e trans [82-86].

Os espectros obtidos para os quatro tipos de polibutadienos estão apresentados na Figura 3.9. Analisando a Figura 3.9 observa-se um deslocamento na posição espectral da banda 1,4 cis ($\sim 728\text{ cm}^{-1}$) para o homopolímero BR-36 em relação aos demais espectros. Segundo SILAS [85] a posição da banda referente ao conteúdo cis muda dependendo da sua quantidade e das propriedades do meio quando comparada às bandas referentes ao conteúdo vinílico e trans. Esta sensibilidade ao meio foi notada em algumas olefinas, para as quais as bandas correspondentes às unidades trans e vinílicas permaneciam em um número de ondas constantes. Portanto, o número de onda exato da vibração 1,4 depende da configuração das unidades adjacentes, e se a banda de absorção é a soma das absorções de todas as unidades cis, quando a concentração cis muda o perfil da banda de absorção mudará.

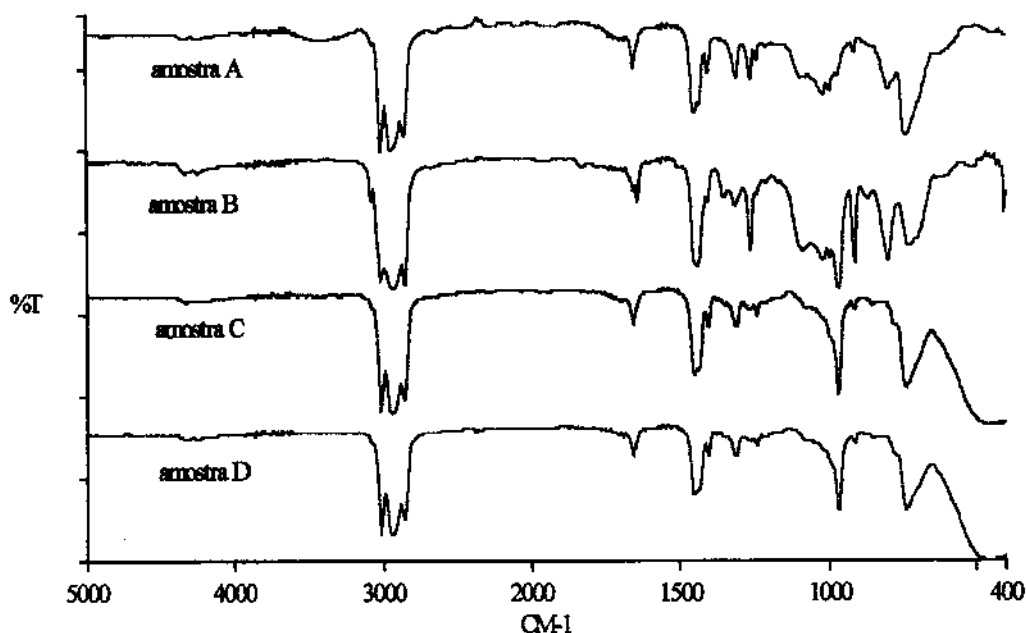


Figura 3.9 - Espectros de transmissão na região do infravermelho dos polibutadienos: A: BR-98, B: BR-36, C: BR-75 e D: BR-72.

É possível determinar as percentagens de distribuição das unidades sem o controle absoluto da concentração das amostras baseando-se na Lei de Beer:

$$\% 1,4 \text{ cis} + \% 1,4 \text{ trans} + \% 1,2 \text{ vinil} = 100\% \quad (3.1)$$

O método descrito por HASLAM [86] foi usado para determinação das percentagens das unidades nos diferentes tipos de polibutadieno e sendo utilizadas as intensidades das bandas à 967, 912 e 740 cm^{-1} segundo as equações 3.2:

$$\% 1,4 \text{ trans} = \frac{(A_{967} / 86)}{(A_{967} / 86) + (A_{912} / 120) + (A_{740} / 25)}$$

$$\% 1,2 \text{ vinil} = \frac{(A_{912} / 120)}{(A_{967} / 86) + (A_{912} / 120) + (A_{740} / 25)} \quad (3.2)$$

$$\% 1,4 \text{ cis} = \frac{(A_{740} / 25)}{(A_{967} / 86) + (A_{912} / 120) + (A_{740} / 25)}$$

onde A_v é a absorvância. Estas equações foram usadas no presente trabalho, sendo que na Tabela 3.3 estão apresentadas as percentagens dos diversos tipos de duplas ligações C=C nos polibutadienos, comparados com os valores fornecidos pelo fabricante. Os resultados evidenciam uma boa concordância dos conteúdos de insaturações com os valores apresentados pelo fabricante.

Tabela 3.3 - Percentagens das insaturações dos BR utilizando espectroscopia na região do infravermelho e comparadas com valores fornecidos pelo fabricante.

AMOSTRA	MÉTODO DE HASLAM (85)			FABRICANTE		
	Vinila(%)	1,4 trans(%)	1,4 cis(%)	Vinila(%)	1,4 trans (%)	1,4 cis (%)
BR-98	4	11	85	-	-	98
BR-75	4	24	73	1	24	75
BR-72	4	19	77	1	27	72
BR-36	14	50	36	9	55	36

É bem conhecida a influência da microestrutura nos valores da temperatura de transição vítrea para os diversos tipos de polibutadieno e, portanto, do grau de flexibilidade que o elastômero pode ter à temperatura ambiente [64]. Normalmente o valor das T_g varia conforme fatores estruturais e estrutura química da macromolécula e no caso dos BR, quando o conteúdo de grupo vinila, ou conteúdo 1,2 aumenta os valores das T_g tendem, também, a aumentar, pois os segmentos moleculares se tornam mais rígidos [64]. O inverso acontece para um conteúdo 1,4 cis, para o qual se terá uma estrutura química simétrica e flexível. Analisando a Tabela 3.2, com base nestas observações e comparando com a Tabela 3.3, observa-se uma aparente correlação. Dentre as amostras de BR, a BR-36 apresenta maior conteúdo 1,2, e portanto, maior valor na T_g , o inverso é observado na amostra BR-98 para a qual a percentagem de conteúdo 1,4 é maior tornando as cadeias mais flexíveis. Para BR-75 e BR-72 os conteúdos das ligações 1,2, 1,4 cis e 1,4 trans são bastante similares na estrutura química e portanto, apresentam, praticamente, os mesmos valores de T_g .

Assim, foi escolhido o BR-36 para compor blenda com P2VN por se apresentar como um polímero amorfo e com um maior conteúdo 1,4, o que leva à sua maior flexibilidade.

3.1.5. Espectroscopia de Fluorescência do P2VN

A molécula naftaleno faz parte de uma série de hidrocarbonetos aromáticos condensados, conhecidos pela eficiência quântica alta de fluorescência e pela boa resolução vibracional dos espectros eletrônicos de emissão. O tempo de decaimento da fluorescência é relativamente longo e as bandas vibracionais razoavelmente estreitas [87]. Se a transição ${}^1L_b \leftarrow {}^1A$ é polarizada ao longo do eixo maior (Figura 3.10), substituintes nas posições 2, 3, 6 e 7 tem um efeito grande no deslocamento espectral, tanto para emissão quanto para absorção quando comparados aos substituintes nas posições 1, 4, 5 e 8 [88] (Figura 3.11).

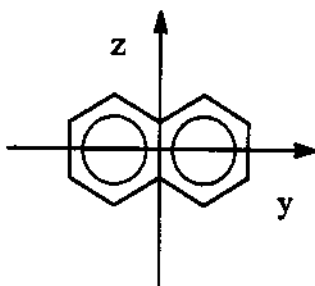


Figura 3.10 - Estrutura do naftaleno com seus eixos de polarização para transições eletrônicas (eixo x está perpendicular ao plano da molécula) [89].

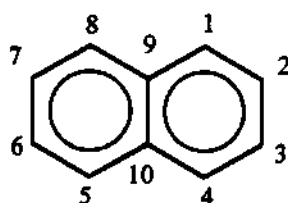


Figura 3.11 - Numerações das posições dos substituintes na molécula do naftaleno [89].

Várias características do espectro de fluorescência do naftaleno substituídos estão apresentadas na Tabela 3.4. Nela é notada que os substituintes

na posição 2 deslocam o espectro para comprimentos de onda maiores sem redução do tempo de decaimento. Por outro lado, substituintes na posição 1,4,8 ou/e 5 aumentam a energia do estado 1L_a , diminuem o valor de 1L_b e reduzem o tempo de decaimento de ~100 nsec para ~1 nsec [88].

Tabela 3.4 - Características das emissões de fluorescência do naftaleno e seus derivados em soluções de ciclo-hexano, à temperatura ambiente [88].

Molécula	ϕ_{FM}	τ_{FM} (nsec)	L_0/L
Naftaleno	0,23	96	6,4
1 – metilnaftaleno	0,25	67	5,5
2 – metilnaftaleno	0,32	59	4,1
2,3 – dimetilnaftaleno	0,38	78	5,8
2,6 – dimetilnaftaleno	0,45	38	3,3
1,4 – difenilnaftaleno	0,40	1,12	1,07

ϕ_{FM} = Rendimento quântico de fluorescência; τ_{FM} = Tempo de vida da fluorescência; L/L_0 = Razão entre a intensidade de fluorescência da solução na presença e na ausência de ar.

O P2VN é um polímero contendo na cadeia o grupo naftaleno substituído na posição 2, o que origina uma fluorescência intrínseca. O espectro de fluorescência de P2VN em solução de diclorometano apresenta dois tipos de bandas (Figura 3.12a): uma banda estruturada, na região de energia mais alta, atribuída à emissão do grupo naftila isolado e uma banda larga situada na região de energia menor, numa faixa de comprimento de onda de 390 – 490 nm, correspondente à emissão do excímero do naftila. A fluorescência do naftila isolado será chamada de fluorescência do monômero para distinguir da fluorescência dos excímeros.

A fim de confirmar a região de emissão do grupo naftila isolado foram obtidos espectros em solução à temperatura ambiente de uma molécula modelo 2-

metilnaftaleno (2MeNaf); utilizando diclorometano como solvente, nas concentrações de 10^{-4} e 10^{-5} Mol.L $^{-1}$ e em filme de BR-36. Os espectros estão mostrados na Figura 3.12 b. Nas duas soluções utilizadas e no filme de BR-36 observou-se apenas a emissão da molécula isolada, com máximo em ~ 336 nm. A presença dos excímeros do grupo naftila no P2VN se deve, portanto, a presença de grupos naftilas vicinais nas cadeias poliméricas, caracterizando os excímeros intramoleculares, quando os mesmos estão em solução diluída (Figura 3.12a).

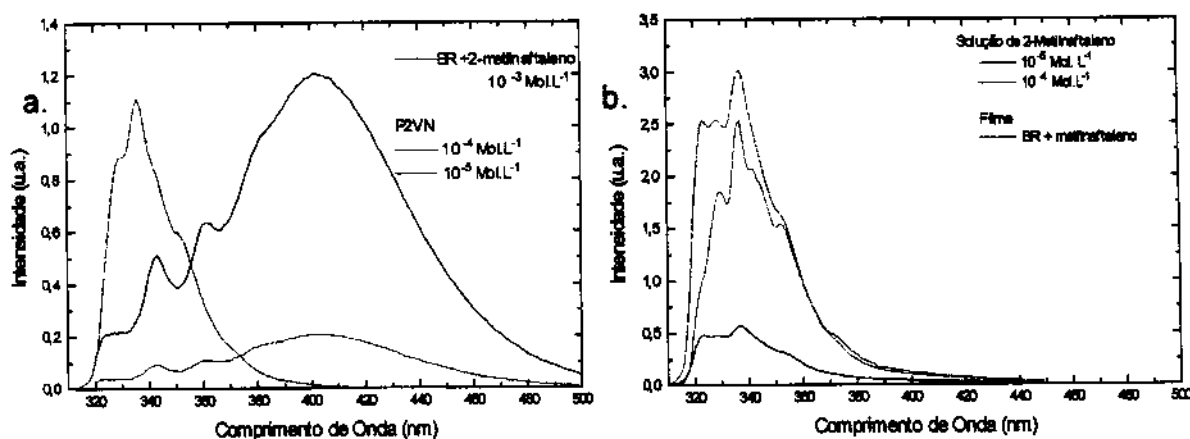


Figura 3.12 – Espectros de fluorescência à temperatura ambiente. a: P2VN em soluções de diclorometano (10^{-4} e 10^{-5} Mol.L $^{-1}$) e 2MeNaf (10^{-3} Mol.L $^{-1}$) e b: 2MeNaf em soluções de diclorometano (10^{-4} e 10^{-5} Mol.L $^{-1}$) e em BR-36. $\lambda_{exc.} = 290$ nm.

O espectro de fluorescência do 2MeNaf em solução 10^{-4} Mol.L $^{-1}$ quando comparado com a concentração 10^{-5} Mol.L $^{-1}$ evidencia um processo de auto absorção e reemissão de fluorescência do monômero, reduzindo a intensidade relativa da banda na região de energia maior. Isto também ocorre para o 2MeNaf dissolvido em BR-36, demonstrando que apesar de não haver emissão de excímero, há o processo radiativo de transferência de energia.

Na transferência de energia radiativa (migração de energia) a molécula doadora emite um fóton, que é absorvido e reemitido pela molécula receptora. Neste caso ocorre uma mudança, com a concentração, no rendimento quântico de

fluorescência e no tempo de vida do estado eletrônico excitado, além de uma modificação na intensidade relativa das bandas.

3.1.6. Dependência da Intensidade de fluorescência com a temperatura: homopolímeros P2VN e BR-36/2MeNaf

Na Figura 3.13 estão apresentados os espectros de fluorescência do P2VN em várias temperaturas para o primeiro e segundo aquecimentos (a e b) e para o BR-36/2MeNaf referente ao primeiro aquecimento (c).

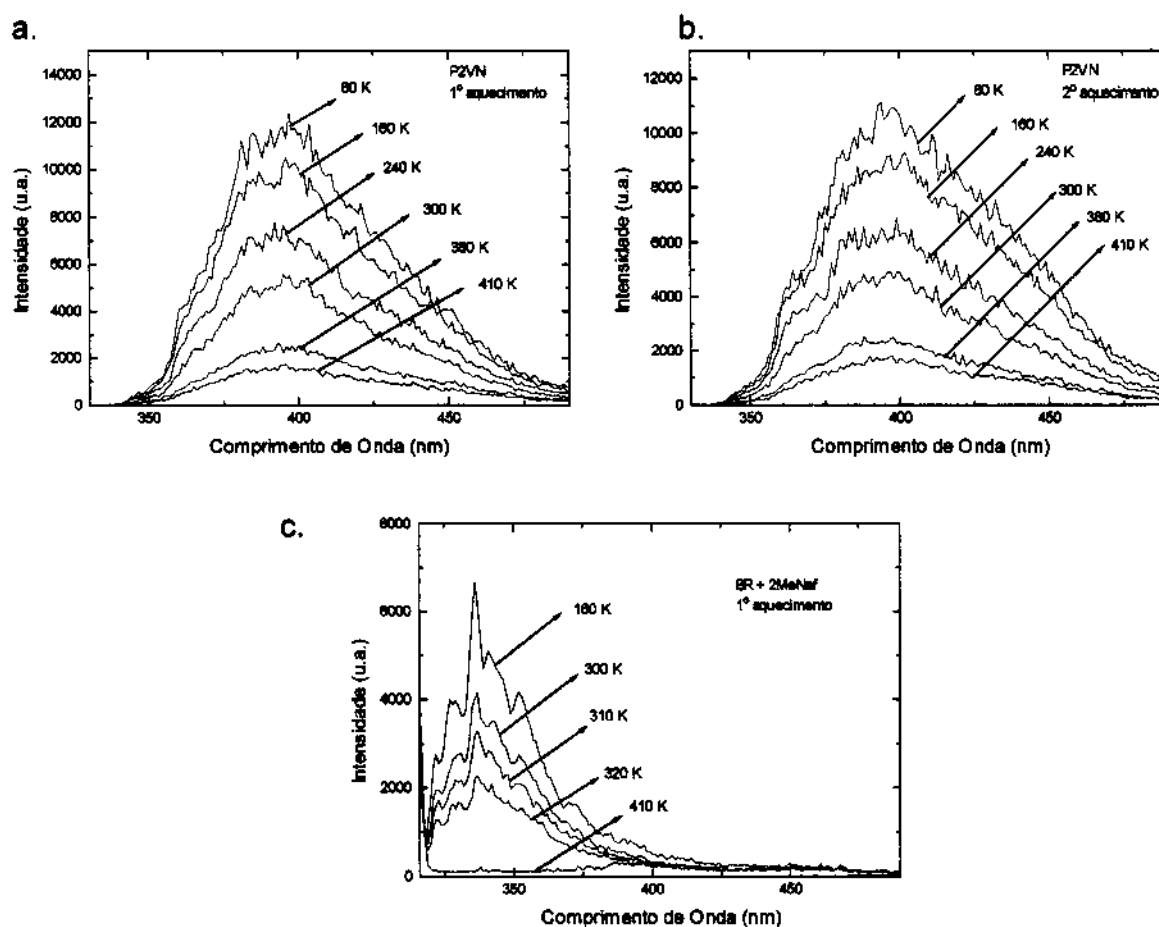


Figura 3.13 – Espectros de fluorescência em várias temperaturas para: a. P2VN – primeiro aquecimento; e b. segundo aquecimento; c. BR-36/2MeNaf primeiro aquecimento. $\lambda_{exc} = 290$ nm.

Estes espectros mostram que, enquanto a emissão do 2MeNaf sorvido em BR-36 é característico da molécula isolada, independentemente da temperatura,

na concentração usada no presente trabalho, o espectro do P2VN sólido apresenta uma banda de fluorescência complexa com emissão do monômero (340-380 nm) sobreposta à banda larga do excímero (360-470 nm). Nota-se, ainda, uma diminuição da intensidade de emissão com o aumento da temperatura para o 2MeNaf, além de um alargamento das suas bandas vibrônicas.

O excímero, assim como o grupo naftila tendem a dissipar o excesso de energia de excitação para o meio até atingir o equilíbrio térmico, esse processo de relaxação térmica ocorre por relaxação vibracional seguida de conversão interna. A eficiência deste processo aumenta com o aumento de temperatura e portanto, espera-se que a intensidade de fluorescência diminua com o aumento da temperatura [87]. Simultaneamente, ocorre um alargamento das bandas vibracionais devido a um aumento relativo na população dos estados vibracionais excitados.

Na Figura 3.14 estão apresentadas as relações entre as intensidades de emissão do monômero e do excímero do P2VN em forma de filme referente ao primeiro e segundo aquecimentos da amostra. A relação entre as intensidades do excímero e do monômero (I_D/I_M) permanece aproximadamente constante; posteriormente apresenta um crescimento significativo até atingir um ponto de máximo, a partir do qual passa a diminuir com a temperatura. Os valores das temperaturas em que ocorrem estes processos são maiores no segundo aquecimento da amostra, conforme mostrado na Tabela 3.5. Este comportamento pode ser explicado através dos diversos tipos possíveis de relaxações que o P2VN pode sofrer, por similaridade com o poliestireno [90-92]. Tem sido mostrado por diversos autores que o poliestireno apresenta pelo menos 4 processos de relaxações em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, destacando-se a faixa de temperatura à 150 e 180 K atribuída à rotação do grupo fenila e em 340 – 350 K atribuída à movimentos oscilatórios de segmentos da cadeia principal, denominada de relaxação β , movimentos ro-vibracionais considerados como um modo de relaxação local.

De modo similar ao que ocorre com o PS, ao ser permitida a mobilidade do grupo naftila, ocorre um aumento na intensidade relativa do excímero e ao se permitir a oscilação de partes da cadeia, estes excímeros deverão se dissociar. Neste trabalho propõe-se, portanto, que a temperatura na qual se iniciam os processos de mobilidade do grupo naftila se tem T_γ e de dissociação do excímero se tem T_β (ver Figura 3.15 e Tabela 3.5). Destaca-se entretanto, que o comportamento da curva da relação $I_D/I_M \times T$ é complexo e deve estar relacionado com os diversos processos cinéticos que levam à formação e dissociação do excímero. Dada a complexidade destes processos, a sua cinética não será analisada no presente trabalho.

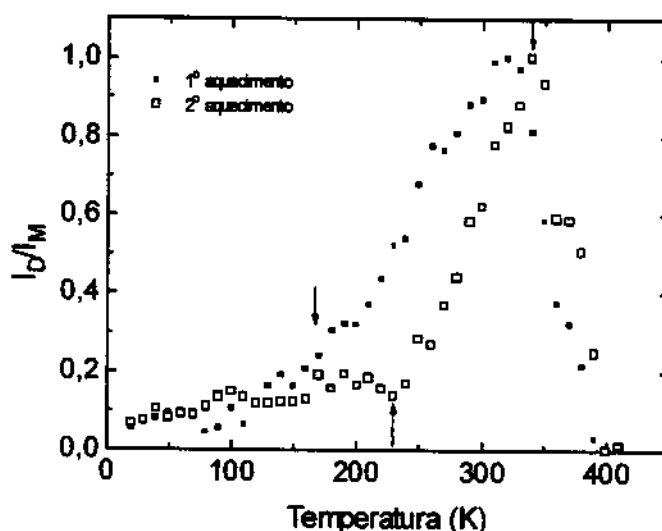


Figura 3.14 – Relação de intensidades do excímero (I_D) e a do monômero (I_M) normalizados em função da temperatura.

A Figura 3.15 apresenta o comportamento da intensidade de emissão total do 2MeNaf em BR-36 no primeiro ciclo de aquecimento da amostra. Infelizmente, com a evaporação do 2MeNaf do BR-36 no primeiro aquecimento da amostra não foi possível obter o conjunto de espectros para o segundo aquecimento. A sorção do 2MeNaf em sítios da matriz detecta o início do movimento de suas cadeias e conseqüentemente, o aumento do volume livre no meio. Isto é observado no gráfico de intensidade de fluorescência versus temperatura com uma forte redução do sinal de emissão, provavelmente devido ao fato de que o fluoróforo está sofrendo um processo de vaporização à uma temperatura ≥ 250 K (~ 20 °C). A

comparação com os dados de DSC revela que esta é mais alta que a T_g (-89 °C) do BR-36, refletindo, portanto, processos térmicos de natureza diferentes.

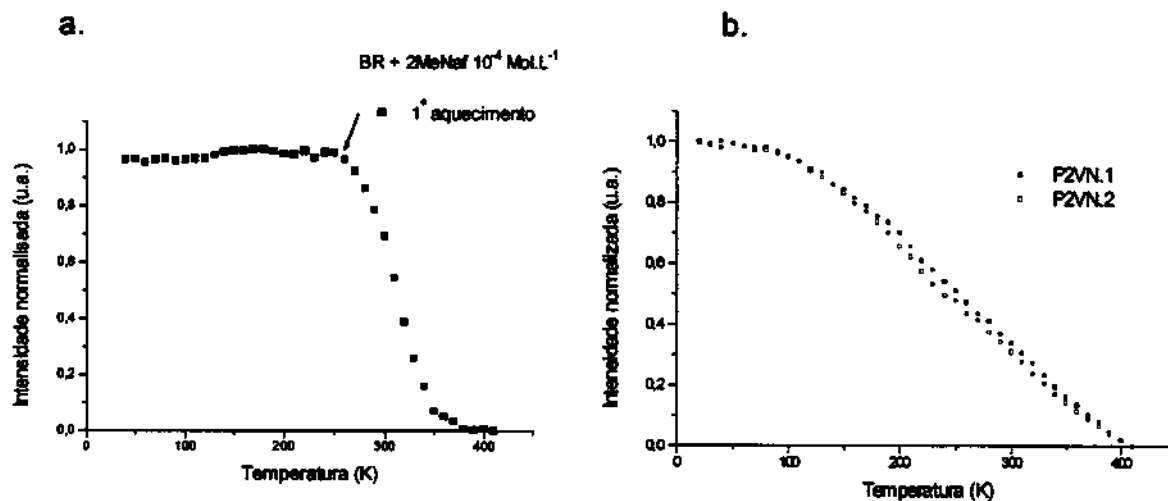


Figura 3.15 – Gráfico de Intensidade total de fluorescência normalizados com variação da temperatura. a. 2MeNaf em BR-36 (primeiro aquecimento) e b. P2VN (1º e 2º aquecimentos).

Tabela 3.5 – Temperaturas de relaxações do P2VN para o primeiro e segundo aquecimentos determinados por espectroscopia de fluorescência e transição vítrea por DSC (à partir da Fig. 3.15 b).

	Temperatura (K)	
	1º aquecimento	2º aquecimento
T_γ	130	130
T_β	325	340
T_g (DSC)	391	398

3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS BLENDA P2VN/BR

Neste trabalho foram preparadas blendas de P2VN/BR nas seguintes proporções em massa de P2VN 5, 10, 50, 90 e 95%. Considerando-se que estes dois homopolímeros não apresentam nenhum tipo de interações específicas, estes devem ser considerados imiscíveis. Esta consideração explica a aparência visual dos materiais preparados que revelam amostras translúcidas, e portanto, com separação de fases, sendo que o tamanho dos domínios depende da composição inicial das misturas. Como o P2VN forma um filme transparente nas condições de preparação e como as blendas de P2VN $\geq 50\%$ apresentaram áreas translúcidas e mais transparentes, estabeleceu-se como procedimento de caracterização dos materiais nas diversas composições, proceder análise das duas regiões (sempre que presentes) com características ópticas diferentes: a translúcida e a mais transparente.

3.2.1. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A miscibilidade de dois polímeros pode ser observada pela ocorrência de uma temperatura de transição vítrea única, intermediária entre as dos componentes poliméricos isoladamente. No caso de blendas constituídas por polímeros imiscíveis, nas quais ocorre separação de fase, observam-se transições vítreas à temperaturas idênticas aquelas dos correspondentes homopolímeros e a largura das transições não muda devido à presença do outro componente polimérico. No caso de miscibilidade parcial, é comum se observar um alargamento da transição vítrea. Com base nestas considerações a técnica de DSC foi utilizada para obter informações sobre o comportamento das fases.

As curvas de DSC referentes ao primeiro e segundo aquecimentos para as blendas P2VN/BR e seus respectivos homopolímeros estão apresentadas nas Figuras 3.16 - 3.23. Observa-se, de modo geral, nestas curvas que para composições baixas de um dos homopolímeros (5-10%) sua transição vítrea não

pode ser detectada. Isto revela uma limitação na sensibilidade da técnica nestes limites mais baixos de concentração.

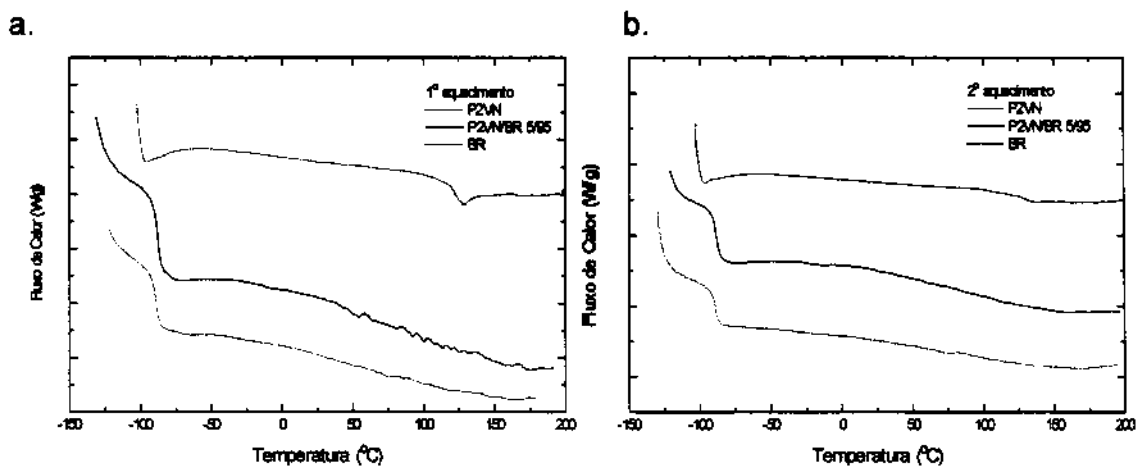


Figura 3.16 – Curvas de DSC para a blenda P2VN 5%, com seus respectivos homopolímeros. a. primeiro e b. segundo aquecimentos a 10 °C/min.

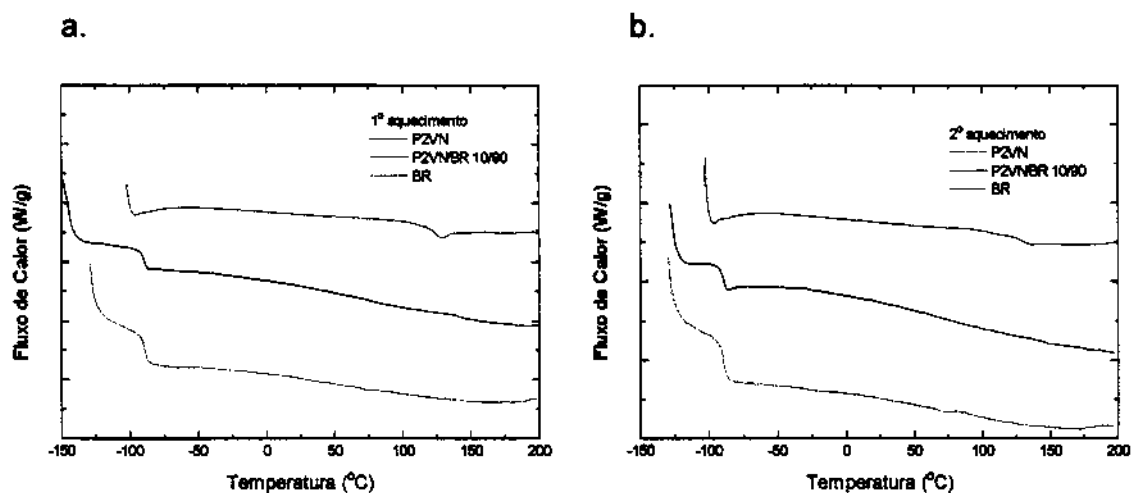


Figura 3.17 – Curvas de DSC para a blenda P2VN 10%, com seus respectivos homopolímeros. a. primeiro e b. segundo aquecimentos a 10 °C/min.

As observações realizadas à partir das medidas de DSC podem ser resumidas da seguinte forma:

1. As temperaturas de transições vítreas característica do BR nas blendas tanto para o primeiro quanto para o segundo aquecimentos, conforme comparação das curvas dos homopolímeros, são similares dentro do erro experimental de medida. A largura das transições não mudaram devido a presença do P2VN, sugerindo que a fase do P2VN não se dissolve na fase do BR como foi observado nas blendas PS/BR [33].

2 – Resultado similar foi observado para as regiões transparente e translúcida da blenda P2VN 50% (Figura 3.18).

3 – A temperatura de transição vítrea do P2VN é sempre maior na blenda comparado ao homopolímero; este valor aumenta no segundo aquecimento (da mesma forma que no caso do homopolímero) e em geral é sempre maior na região translúcida do material, comparada à região transparente.

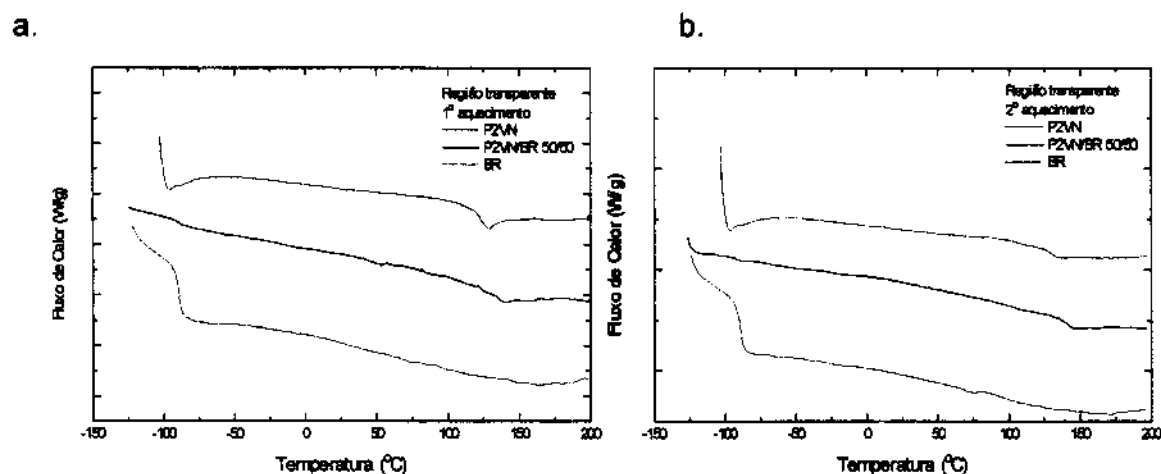


Figura 3.18 – Curvas de DSC para a blenda P2VN 50% obtidas da região transparente, com seus respectivos homopolímeros. a. primeiro e b. segundo aquecimentos a 10 °C/min.

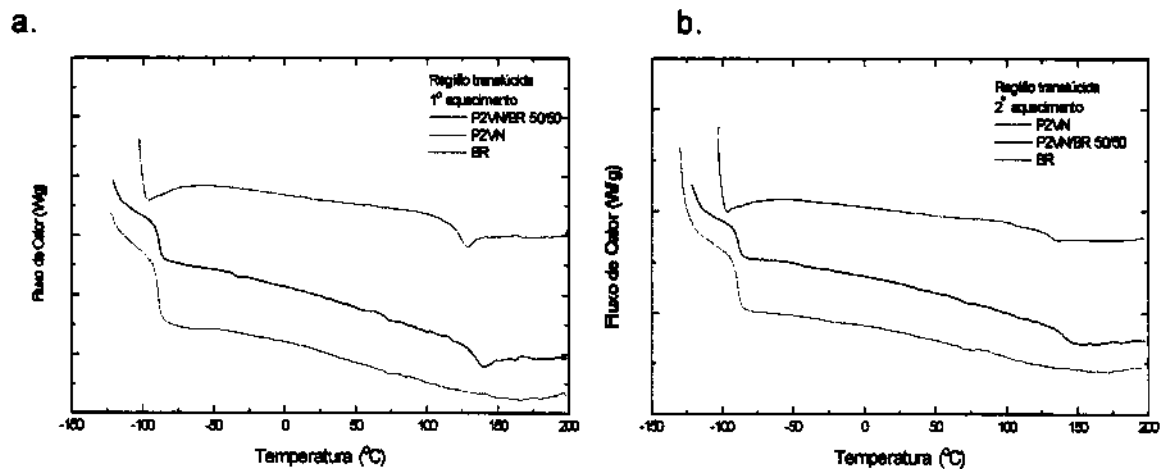


Figura 3.19 – Curvas de DSC para a blenda P2VN 50% obtidas da região translúcida, com seus respectivos homopolímeros. a. primeiro e b. segundo aquecimentos a 10 °C/min.

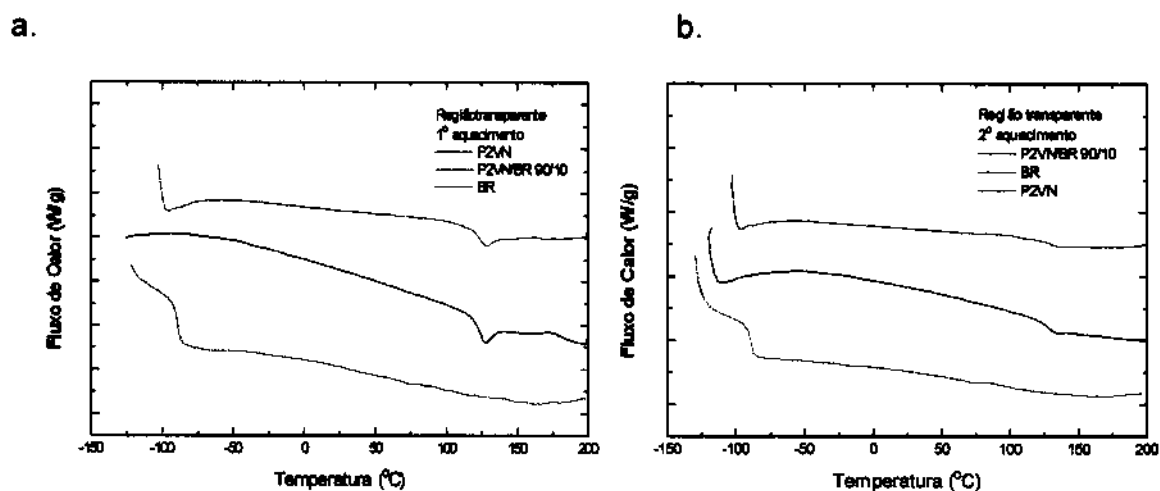


Figura 3.20 – Curvas de DSC para a blenda P2VN 90% obtidas da região transparente, com seus respectivos homopolímeros. a. primeiro e b. segundo aquecimentos a 10 °C/min.

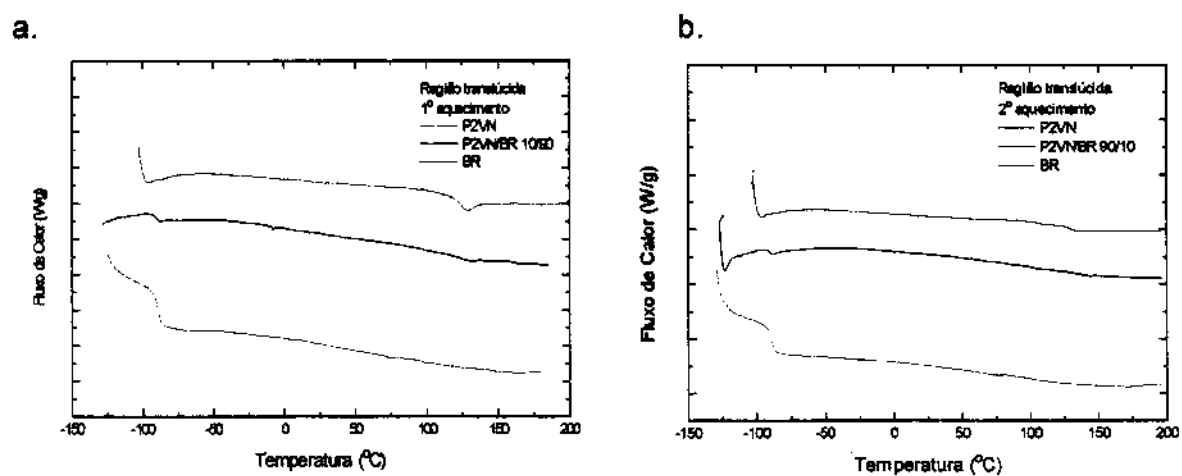


Figura 3.21 – Curvas de DSC para a blenda P2VN 90% obtidas da região translúcida, com seus respectivos homopolímeros. a. primeiro e b. segundo aquecimentos a 10 °C/min.

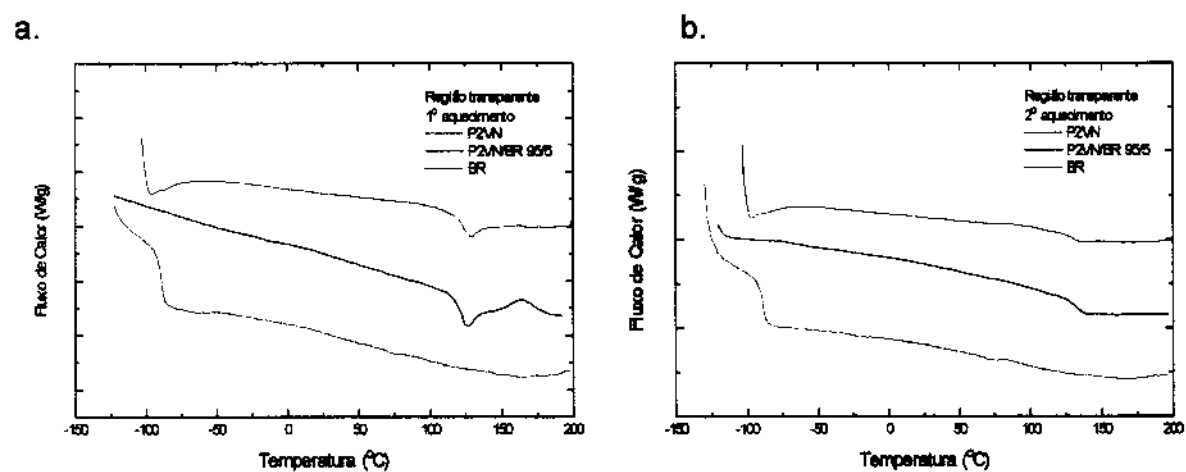


Figura 3.22 – Curvas de DSC para a blenda P2VN 95% obtidas da região transparente, com seus respectivos homopolímeros. a. primeiro e b. segundo aquecimentos a 10 °C/min.

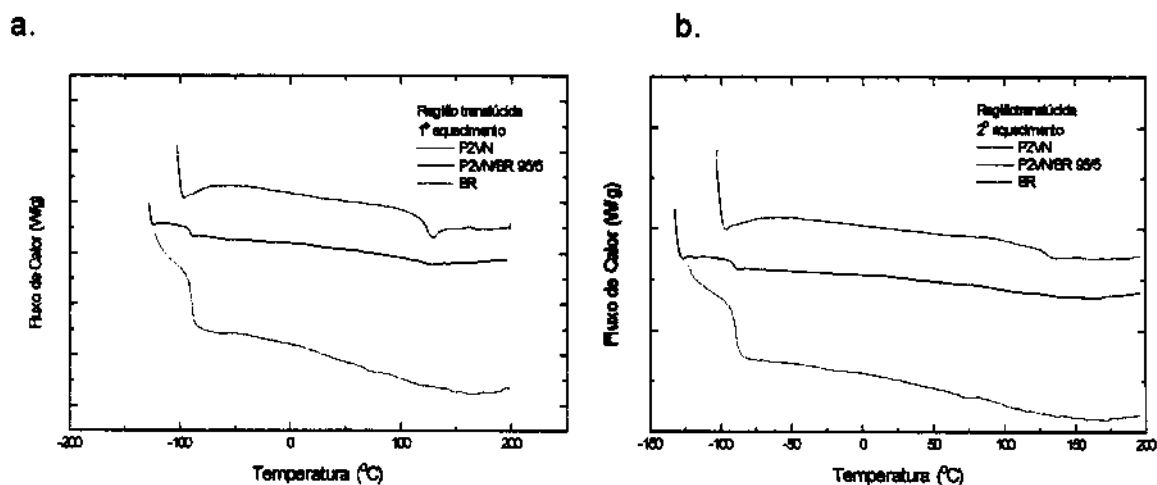


Figura 3.23 – Curvas de DSC para a blenda P2VN/BR 95% obtidas da região translúcida, com seus respectivos homopolímeros. a. primeiro e b. segundo aquecimentos a 10 °C/min.

Na Tabela 3.6 estão apresentados os valores das transições vítreas dos homopolímeros BR e P2VN e suas blendas determinados por DSC. Com base na análise destes dados e com as análises feitas nas curvas de DSC conclui-se que o comportamento térmico das blendas com composições de P2VN 5 e 10% foi definida pela fase elastômerica, pois o fluxo de calor envolvido na transição vítrea do componente em proporção menor foi insuficiente para ser detectado. Em segundo lugar, as regiões transparentes das blendas com composições de P2VN 50, 90 e 95 apresentaram comportamento térmico característico do P2VN. Além disto, não ocorreu alargamento das transições vítreas referente a fase do BR, apenas, a região translúcida da blenda de composição P2VN 95% apresentou, no primeiro aquecimento, uma transição vítrea referente a fase do P2VN que sugere difusão de fases. Assim, nas blendas P2VN/BR a interface entre as fases é assumida ser muito estreita e o efeito de interação pequeno.

Tabela 3.6 - Valores das temperaturas de transições vítreas das blendas poliméricas de P2VN e BR determinadas por DSC.

P2VN, BR E BLENDAS	1º AQUECIMENTO		2º AQUECIMENTO	
	T _g (BR) (°C)	T _g (P2VN)(°C)	T _g (BR) (°C)	T _g (P2VN) (°C)
5/95	-88	N. D.	-88	N.D.
10/90	-90	N.D.	-90	N.D.
50/50 A	-88	122	N.D.	134
50/50 B	-88	130	-89	142
90/10 A	N.D	119	N.D.	127
90/10 B	-90	123	-92	136
95/5 A	N.D.	126	N.D.	127
95/5 B	-92	111	-92	127
BR *	-90 ± 2	-	-90 ± 2	-
P2VN *	-	120 ± 2	-	127 ± 4

A: região transparente; B: região translúcida; N.D. = não detectada; *: amostra com resultado em duplicata.

Kim and Burns [33] examinaram as blendas de PS e BR por análise térmica numa fração em massa variando de 5 a 95% e em filmes obtidos por evaporação do solvente e por fusão da mistura de seus componentes. Os autores observaram que a T_g do BR permaneceu invariável com o concomitante aumento da concentração de PS. Isto implicaria em que a fase do P2VN não se dissolve na fase do BR sendo que os resultados das curvas de DSC sugerem uma imiscibilidade completa entre o P2VN e o BR quando misturadas nas proporções estudadas.

3.2.2. Microscopias eletrônica de varredura e ótica de fluorescência

Conforme indicado anteriormente, a análise da morfologia das blendas de P2VN/BR foi feita utilizando-se duas técnicas: a microscopia ótica de fluorescência, através da luminescência intrínseca do P2VN; pela presença de grupos naftilas ligados a macromolécula e a microscopia eletrônica de varredura. Os grupos naftilas do P2VN ao absorverem radiação na região do UV, emitem radiação na região do ultravioleta e visível, possibilitando um contraste de fase que permite ser fotografado quando utilizado um microscópio ótico de fluorescência.

a. Blenda P2VN 5%

Considerando-se que a blenda nesta proporção produziu uma amostra uniformemente translúcida, com uma aparente distribuição uniforme de tamanhos de domínios, analisou-se por SEM e por microscopia ótica de fluorescência (FOM) áreas similares de uma mesma amostra (Figura 3.24).

A análise da morfologia da superfície dos filmes desta blenda polimérica obtida por SEM mostrada na Figura 3.24a, indica a existência de uma topologia elevada em um substrato plano. A área que delimita estas duas regiões está apresentada na Figura 3.24b, enquanto que a área referente às regiões mais elevadas está mostrada na Figura 3.24c. Efetivamente não se pode identificar a presença de domínios discretos na superfície deste material e, portanto, o fato de se observar um material óticamente translúcido não pode ser constatado pela morfologia superficial através de SEM.

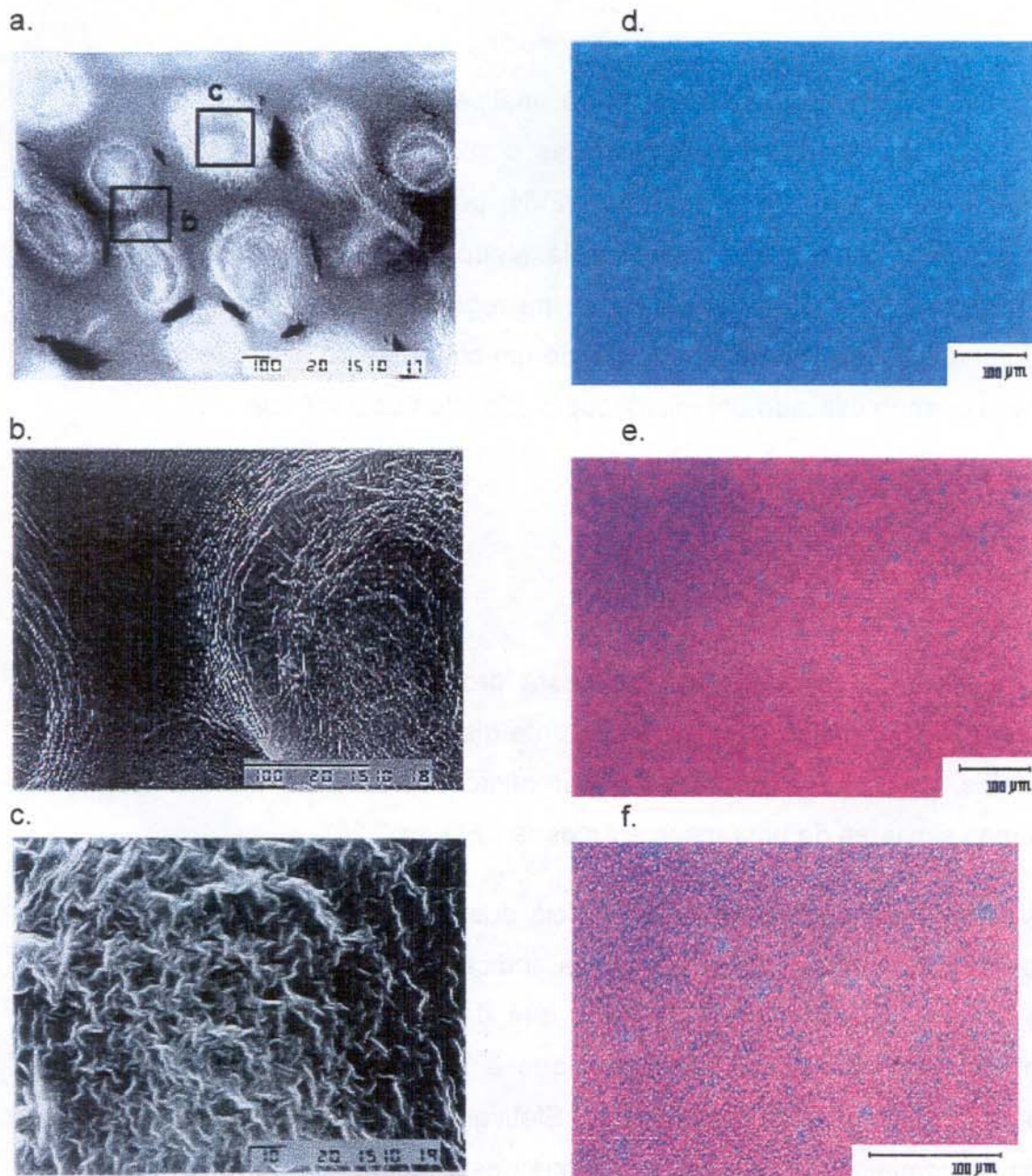


Figura 3.24 – Fotomicrografias do filme da blenda P2VN 5%: SEM (a-c) e FOM (d-f). b e c se referem à ampliações das áreas marcadas em a.

A análise desta mesma amostra por FOM mostra (Figura 3.24d), domínios circulares ($>10 \mu\text{m}$) distribuídos ao longo de toda a matriz, sendo fortemente fluorescentes (pontos mais claros dispersos na matriz mais escura). Para se obter um contraste melhor entre esta fase fluorescente (azul) e a matriz azulada devido

à radiação UV/VIS espalhada, optou-se por registrar uma micrografia usando uma combinação das lâmpadas de UV (luz incidente) e halogênio/tungstênio (luz transmitida), conforme se mostra na Figura 3.24e (aumento 157,5 vezes) e 3.24f (aumento 315 vezes). Desta forma, pode-se identificar esses domínios como devidos ao P2VN (pontos azuis), dispersos na matriz elastomérica de BR (não-fluorescente). Uma outra observação relevante obtida por FOM é que, ao se modificar o foco da objetiva do microscópio da superfície do material para o seu interior, obtém-se imagens de outros domínios demonstrando que os mesmos são formações esféricas (gotas) de P2VN distribuídas na massa toda do material e não em sua superfície.

A fim de se confirmar esta observação obteve-se uma micrografia eletrônica de varredura de uma fratura do material, como se pode observar na Figura 3.25, onde os domínios esféricos estão dispersos no interior da matriz, e portanto, em concordância com os resultados obtidos através da microscopia ótica de fluorescência.



Figura 3.25 – Fotomicrografia eletrônica de varredura de fratura do filme da blenda P2VN 5%.

b. Blenda P2VN 10%

O aumento na proporção relativa de P2VN nesta blenda comparada àquela com 5% resulta em uma amostra com morfologia e topologia muito similares, porém com um número maior de domínios por unidade de área do material (Figura 3.26). Novamente, tem-se uma amostra translúcida em toda a sua extensão, com uma aparente distribuição uniforme de tamanhos de domínios ($\sim 10 \mu\text{m}$).

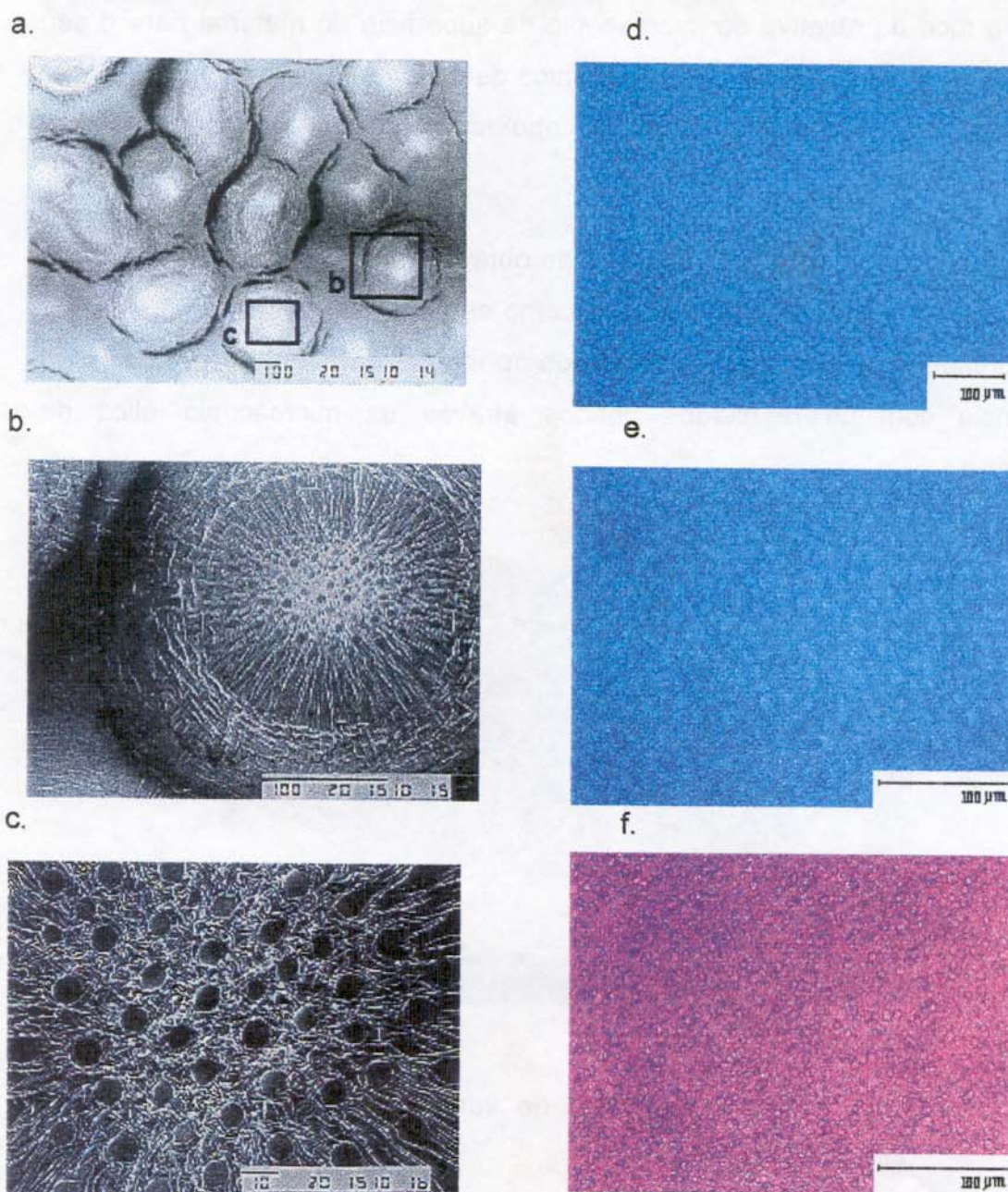
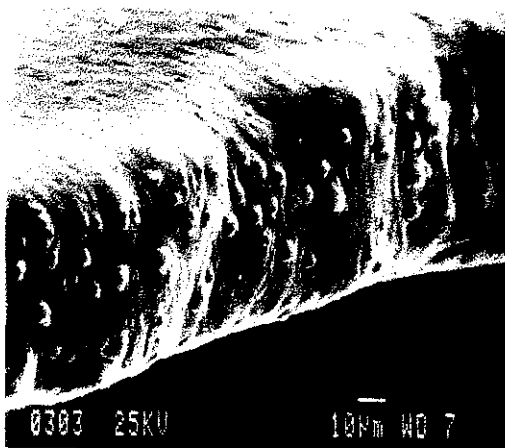


Figura 3.26 - Fotomicrografias do filme da blenda P2VN 5%: SEM (a-c) e FOM (d-f). b e c. se referem à ampliações das áreas marcadas em a.

Fazendo-se uma comparação entre a morfologia observada nesta blenda e na anterior se nota um comportamento morfológico similar no que se refere a dispersão do P2VN na matriz de BR. As diferenças que podem ser observadas por SEM estão relacionadas com a região topologicamente mais elevada, na qual se observam domínios circulares com diâmetro aproximado de $\sim 10 \mu\text{m}$, e uma distribuição estreita de tamanhos. Este tipo de topologia não pode ser observada por FOM (Figura 3.25 d-f), que por sua vez revela um conjunto de domínios circulares distribuídos por toda a amostra, porém, em maior número por unidade de área que da amostra com 5% de P2VN. Novamente pode-se observar por FOM que estes domínios são formações esféricas distribuídas por toda a massa do material, o que também foi confirmado por SEM da superfície de fratura (Figura 3.27).

a.



b.

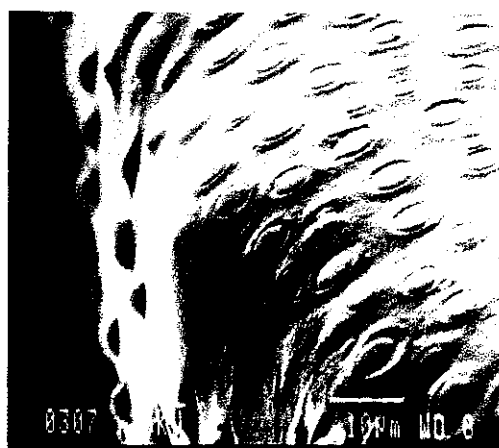
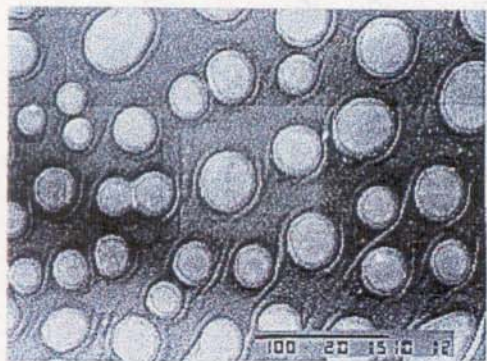


Figura 3.27 – Fotomicrografias eletrônicas de varredura da fratura do filme da blenda P2VN 10%: a região de fratura e b: região que delimita a superfície e a fratura.

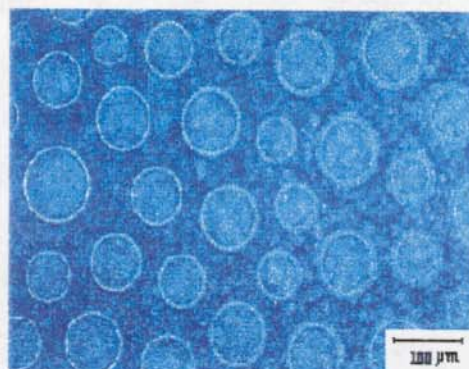
c. Blenda P2VN 50%

O filme desta blenda apresenta duas regiões distintas. A primeira translúcida, com domínios dispersos e uma segunda região transparente. As fotomicrografias de SEM e FOM destas duas regiões estão mostradas nas Figuras 3.28 e 3.29, respectivamente.

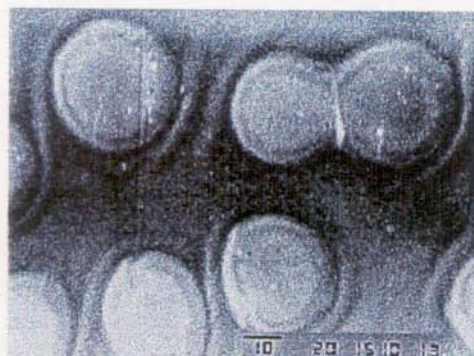
a.



c.



b.



d.

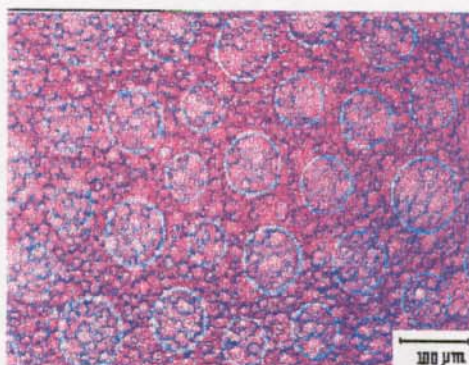


Figura 3.28 - Fotomicrografias da região translúcida da blenda P2VN 50%: SEM (a e b) e FOM (c e d).

As micrografias eletrônicas de varredura na Figura 3.28, referente a região translúcida, evidenciam uma dispersão de domínios circulares com diâmetros bem maiores que as blendas anteriores ($\sim 80 \mu\text{m}$) e distribuídos de forma regular. Alguns domínios presentes no material apresentam uma coalescência parcial, como se mostra na Figura 3.28 a. e b.

Analisando as micrografias óticas de fluorescência, Figura 3.28 c. e d., observa-se que os domínios dispersos são luminescentes e portanto,

característicos do P2VN. Observa-se, ainda, que a interface tem uma intensidade de fluorescência mais alta, indicando um gradiente de concentração do centro do domínio em direção à interface. Vários estudos mostraram [46, 62] que deverá existir um acúmulo preferencial de cadeias menores na interface quando se utiliza polímeros polidispersos. Considerando-se que a massa molar do P2VN utilizado foi muito menor do que a do BR-36, este resultado deveria ser efetivamente observado. A microscopia ótica de fluorescência forneceu, portanto, informações qualitativas sobre a composição e interface do material.

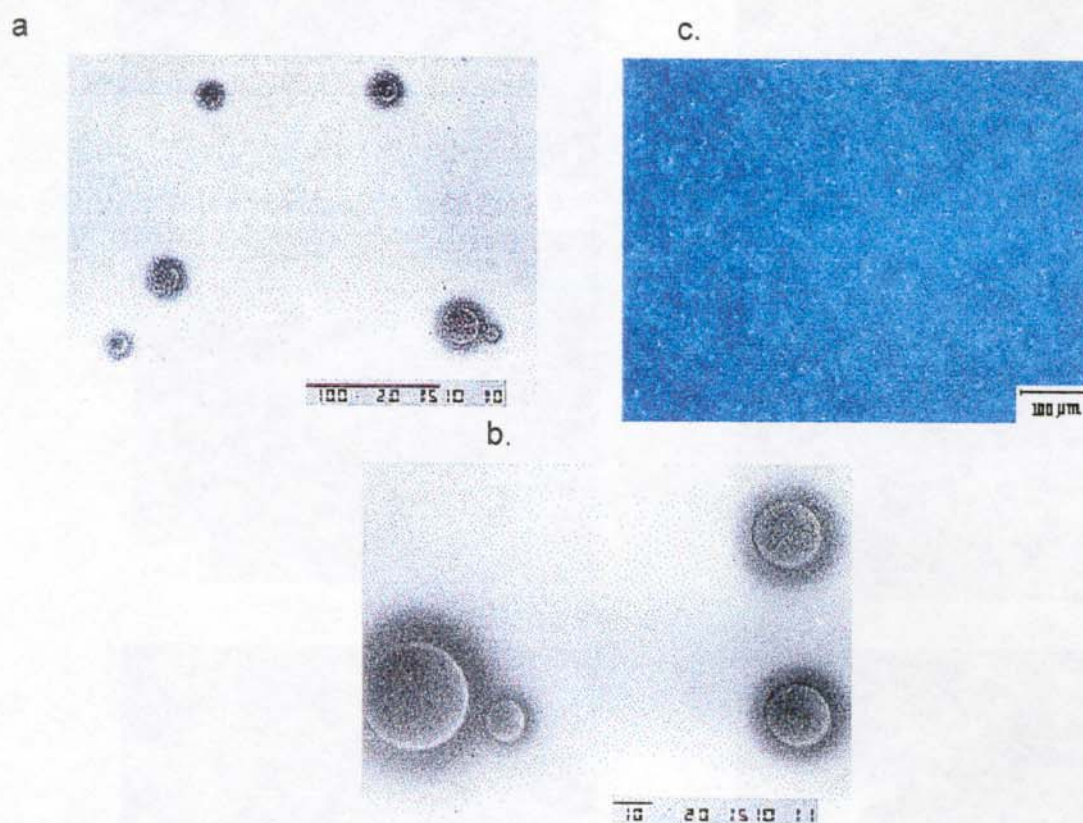


Figura 3.29 - Fotomicrografias da região transparente do filme da blenda P2VN 50% SEM: (a e b) e FOM (c).

Fazendo-se uma comparação da morfologia apresentada na região translúcida Figura 3.28 e na região transparente Figura 3.29, se observa inversão nesta parte do filme desta blenda, isto é, o material coeso e formado principalmente por P2VN (fluorescência aparece em todo o material) com alguns domínios dispersos de BR (SEM).

d. Blenda P2VN 90%

O filme desta blenda também apresentou duas regiões morfologicamente distintas, uma região transparente (Figura 3.30) e uma região translúcida (Figura 3.31).

a.



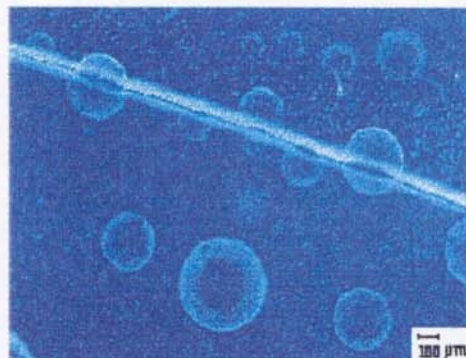
d.



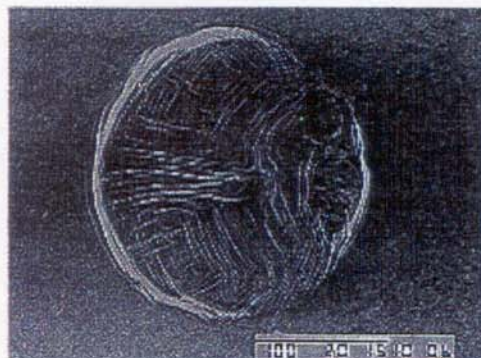
b.



e.



c.



f.

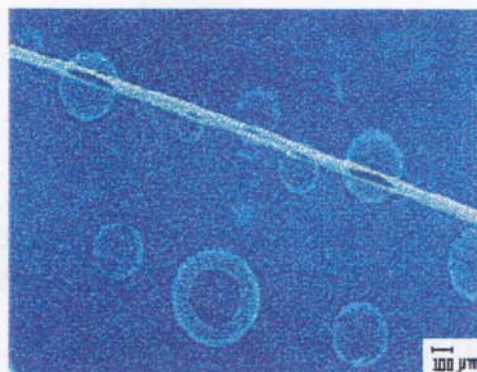


Figura 3.30 – Fotomicrografias da região transparente do filme da blenda P2VN 10%: SEM (a-c) e FOM (d-f).

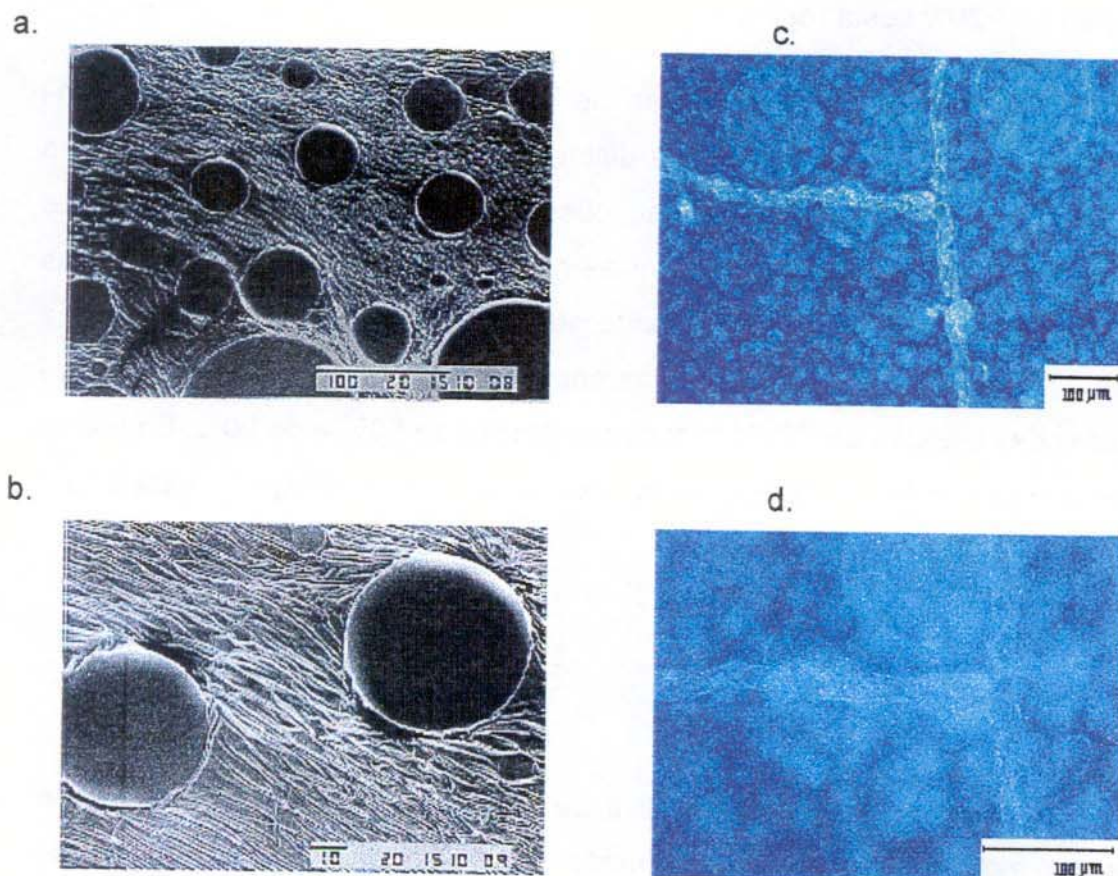


Figura 3.31 – Fotomicrografias da região translúcida do filme da blenda P2VN 10%: SEM (a e b) e FOM (c e d).

A análise da superfície da região transparente desta blenda por SEM revela (Figura 3.30a) duas áreas distintas: uma sem separação de fase aparente, e outra com separação de fase. A análise por FOM da área sem aparente separação de fase mostra (Figura 3.30d), uma fase coesa, fortemente fluorescente, e portanto rica em P2VN. Esta fase está conectada à fase translúcida através de uma região contendo alguns domínios circulares esparsos. Nas Figuras 3.30e. e 3.30f., obtidas combinando-se as lâmpadas de xenônio e halogênio com intensidade baixa, mostram que estes domínios apresentam um centro não fluorescente

devidos ao BR, e uma forte emissão nas interfaces evidenciando, novamente, uma segregação de P2VN nesta região.

A análise da morfologia da superfície da região translúcida (Figura 3.31) evidencia domínios circulares com uma distribuição de tamanhos larga, em uma matriz com topologia elevada, similar ao observado para as blendas P2VN 5 e 10%. Fazendo-se uma comparação com as micrografias obtidas por FOM estas sugerem que estes domínios sejam devido ao P2VN e portanto, dispersos numa matriz de BR. É importante salientar a diferença morfológica entre as duas regiões translúcidas das blendas de P2VN com concentração de 50% e de 90%. Enquanto na primeira a matriz de BR apresenta-se com uma superfície regular, esta última apresenta-se rugosa.

e. Blenda P2VN 95%

A diminuição na proporção relativa de BR nesta blenda resulta em uma amostra com morfologia na região translúcida muito distinta em relação as blendas anteriores, conforme Figuras 3.32. A microscopia eletrônica de varredura (Figura 3.32 a e b) mostra domínios menores dispersos de tamanhos e formatos irregulares e domínios maiores, circulares, com diâmetro variável, em torno de 100 μm . A morfologia dos domínios maiores foi analisada por FOM especificamente em um domínio muito maior que os anteriores. Nelas se percebe que estes domínios são circundados por um conjunto de domínios e interface luminescentes, devido ao P2VN. A análise de seu centro (Figura 3.32c.) confirma a luminescência dos domínios. Para analisar essa morfologia foram feitas fraturas em um de seus domínios, como também em um dos domínios menores, segundo micrografias eletrônicas (Figura 3.33).

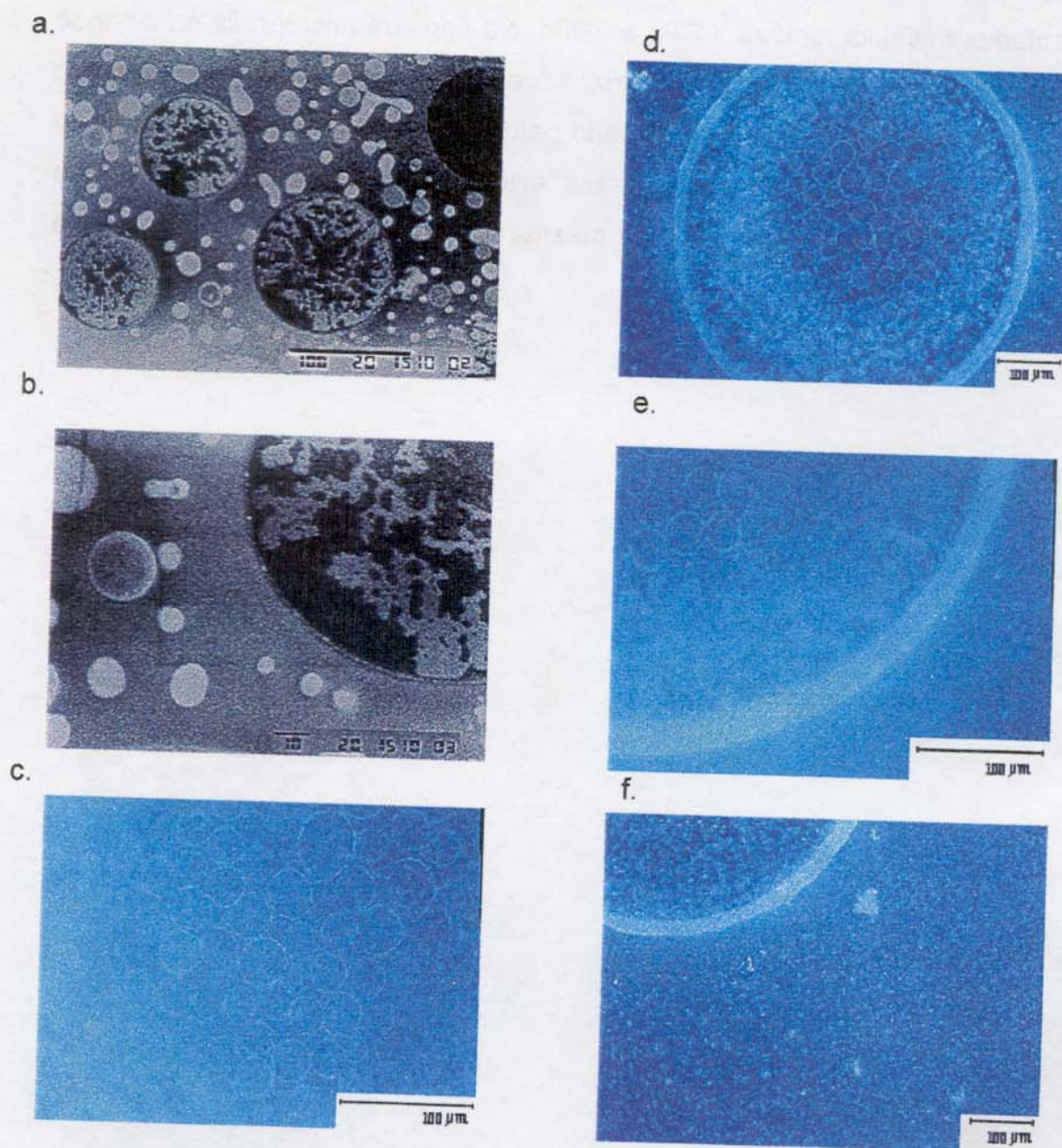


Figura 3.32 - Fotomicrografias da região translúcida do filme da blenda P2VN 95%: SEM (a e b) e FOM (c-f).

Observando na Figura 3.33a a superfície de fratura referente a um dos domínios maiores, percebe-se uma estrutura com domínios menores agrupados. Na Figura 3.33b se observa a região que delimita este domínio e a matriz. Diferentemente da fratura feita no domínio anterior, a fratura de um dos domínios

menores foi produzida pela fraca adesão entre o domínio e a matriz, conforme apresentadas nas micrografias 3.33c. e 3.33d. Na primeira micrografia observa-se a separação entre o domínio e a matriz; na qual a parte superior se refere ao domínio e a parte inferior ao vazio deixado pelo domínio na matriz. Uma visão do interior da matriz na segunda micrografia evidencia-se buracos deixados pela morfologia do domínio, o que sugere a mesma formação morfológica do domínio maior.

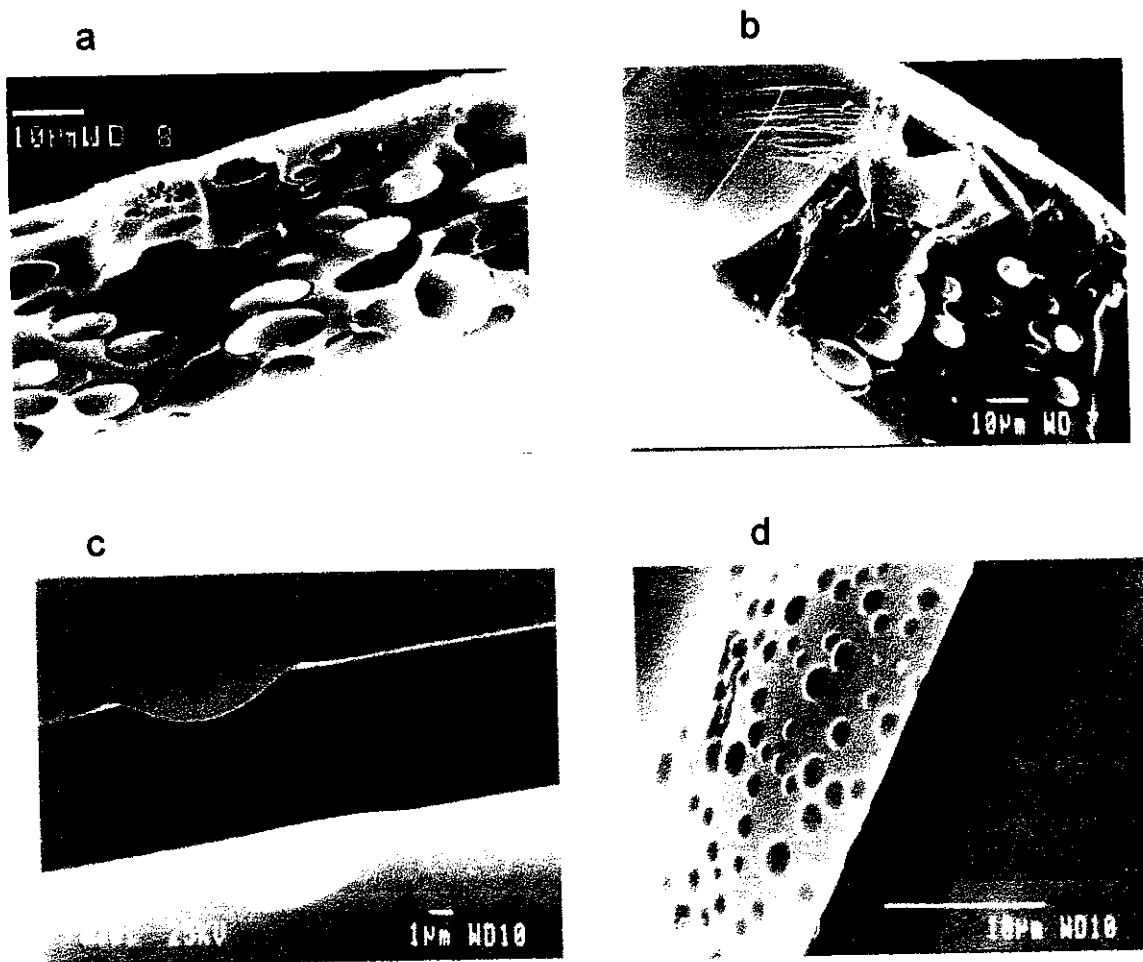


Figura 3.33 – Micrografias eletrônicas de varredura obtidas pela fratura dos domínios da região translúcida da blenda.

Analisando a região transparente desta blenda (Figura 3.34) se observa um comportamento morfológico similar as blendas anteriores, isto é uma matriz coesa de P2VN, fluorescente, contendo pequenos domínios dispersos de BR.

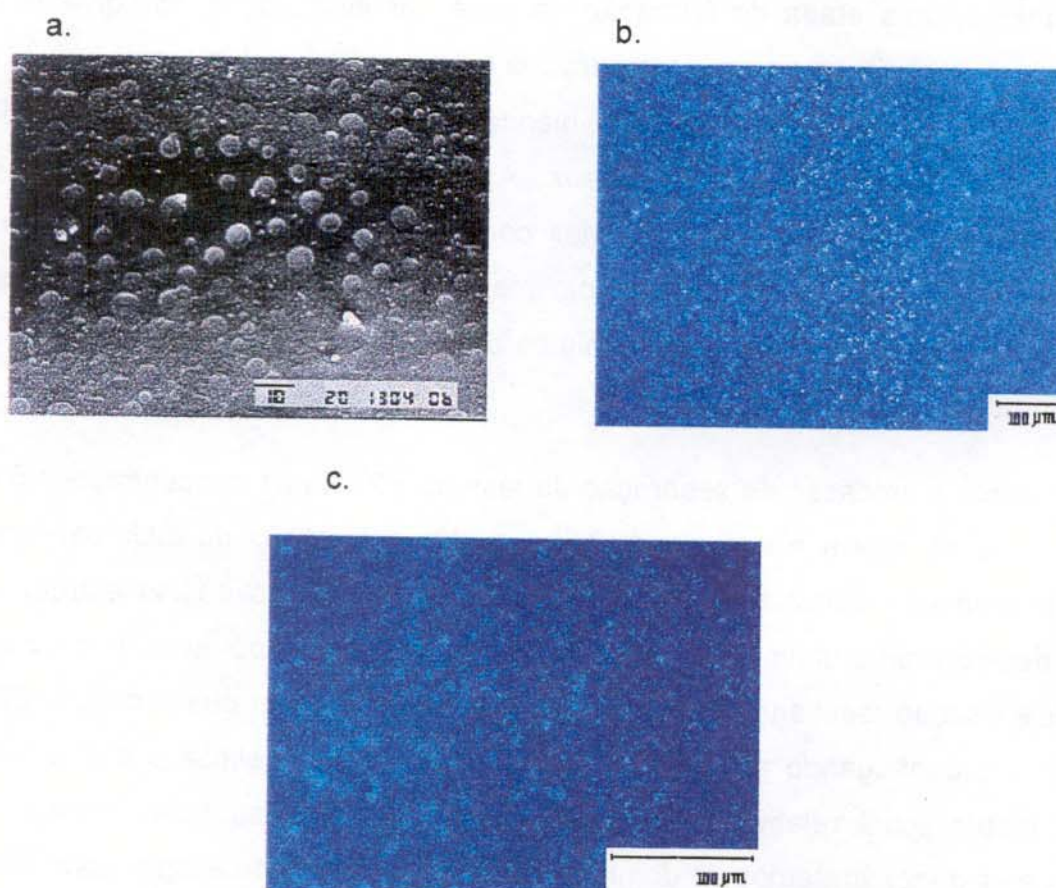


Figura 3.34 - Fotomicrografias do filme da blenda P2VN 95% obtida por SEM (a) e FOM (b e c).

f. Mecanismo de separação de fase

Tomando-se como base as informações obtidas pelas microscopias e o processo de preparação destas amostras, que envolveu uma etapa de dissolução dos polímeros, uma etapa de formação do filme por evaporação do solvente e uma etapa de recozimento a uma temperatura acima da T_g do elastômero (80 °C), conclui-se que a morfologia final nas blendas P2VN/BR deve ser resultado sinérgico deste conjunto de processos. A separação de fase se deveu a miscibilidade baixa entre P2VN e BR nas condições de temperatura e pressão utilizadas. Como o BR se apresenta com menor solubilidade em diclorometano que o P2VN, deve-se esperar que domínios de BR sejam formados enquanto o P2VN ainda está em solução.

Durante o processo de separação da fase do P2VN nas concentrações 5% e 10%, onde se obtém a sua dispersão, a contínua remoção do diclorometano origina inicialmente estruturas não estáveis. A movimentação destas estruturas diminui devido a uma diminuição do conteúdo do solvente e portanto, o meio se torna mais viscoso resultando em um longo tempo para ocorrer coalescência [37]. Desta forma, continuando a remoção do solvente a matriz gelifica e a interface domínio-matriz ficará relativamente imóvel. Nesta fase as estruturas tornam-se estáveis e as denominaremos de domínios. No último estágio de evaporação, cria-se uma tensão superficial na matriz onde o solvente restante evapora induzindo a formação de regiões topológicas mais elevadas, com canais para saída do solvente.

A coalescência das estruturas não-estáveis da fase dispersa aumenta com o aumento de concentração da fase dispersa para blendas imiscíveis [57]. Esse comportamento leva à formação morfológica da região translúcida da blenda P2VN 50%. As mesmas considerações anteriores são válidas, como a formação de estruturas não estáveis no início da evaporação do solvente. No entanto, com a contínua remoção do diclorometano, diferentemente das blendas anteriores, ocorre uma maior fusão destas estruturas não estáveis, ocasionado pelo tempo

menor para coalescência, devido a concentração maior da fase dispersa. Portanto, nesta blenda o efeito da concentração alta de P2VN gera domínios maiores que nas blendas contendo P2VN 5 e 10%.

O processo de separação de fases das blendas nas quais o BR é a fase dispersa, composições P2VN 90 e 95%, apresenta uma velocidade de evaporação do diclorometano mais rápida que às blendas anteriores, e novamente, estruturas não estáveis devem inicialmente se formar. Com a remoção contínua do solvente essas estruturas não estáveis se difundem na solução de P2VN que age como "lubrificante" facilitando movimentação e originando uma maior mobilidade interfacial quando comparada as soluções das blendas P2VN 5 e 10%. No último estágio de evaporação a morfologia se define com domínios circulares.

A etapa de recozimento à temperatura acima da T_g do elastômero (80 °C), porém, abaixo da transição vítrea do P2VN, por 7 h, possibilita somente a mobilidade dos domínios de BR. Assim, os domínios de P2VN segregados (blendas P2VN 5, 10% e regiões translúcidas) não se difundem.

A preparação de blendas na qual o P2VN está em proporção menor leva inicialmente, à sua dispersão até que o P2VN se torna a fase contínua. Para componentes com valores de viscosidades muito próximos o ponto de inversão de fase deve ocorrer próximo a composição relativa de 50% dos componentes [57]. Nas blendas em estudo a inversão de fase deve estar na faixa de concentração entre 50% e 90% de P2VN, em razão das diferenças de viscosidades.

As blendas P2VN 5 e 10% apresentaram uma dispersão uniforme de domínios de P2VN ao longo da matriz elastomérica, enquanto que à partir da composição de 50% originam-se duas regiões com característica de fases inversas, ou seja, uma região transparente onde domínios de BR estão dispersos na matriz de P2VN e uma região translúcida com inversão de fase em relação a região anterior. A existência destas regiões sugerem flutuações de concentrações por uma baixa dispersão entre as fases.

3.2.3. Espectroscopia de Fluorescência

Os espectros de fluorescência das blendas de P2VN/BR apresentam-se, em geral, com bandas de emissão de excímeros muito mais intensas do que as dos monômeros. Nas Figuras 3.35 e 3.36 observam-se os perfis destas bandas à 30 e 300 K, respectivamente. A emissão dominante do excímero a 400 nm frente a fraca emissão do monômero a 344 nm indica uma eficiente migração de energia das unidades monoméricas excitadas para EFS o que conduz uma emissão dominante do excímero. Este comportamento espectral evidencia agregação intercadeias de P2VN gerando conformações necessárias para EFS entre anéis de naftaleno de diferentes cadeias moleculares, como no caso do P2VN isolado, o que reflete o processo de separação de fases já identificado por outras técnicas.

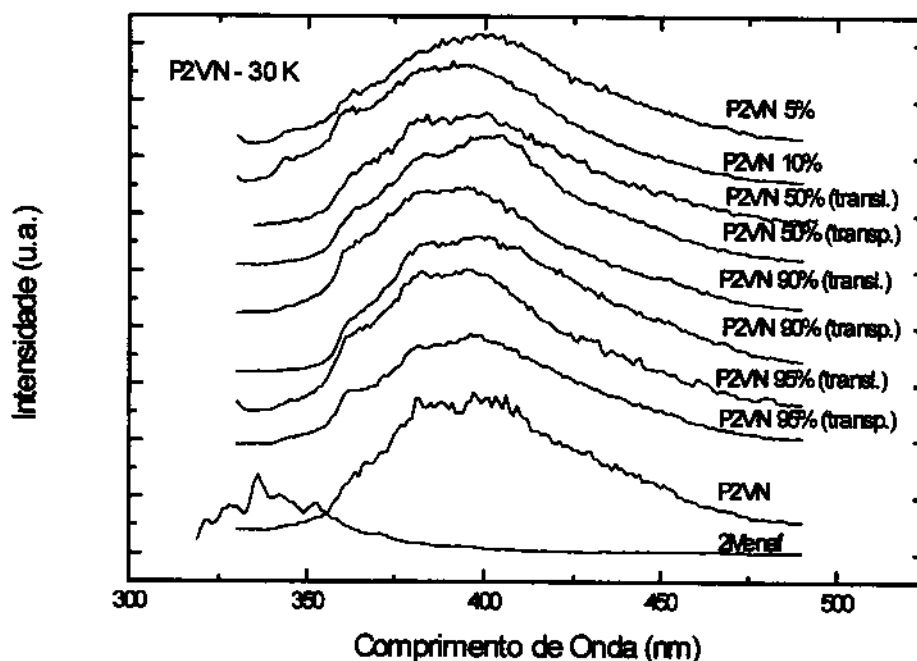


Figura 3.35 - Espectros de fluorescência das blendas de P2VN/BR, do P2VN e do BR/2MeNaf à temperatura de 30K (primeiro aquecimento) ($\lambda_{exc} = 290$ nm).

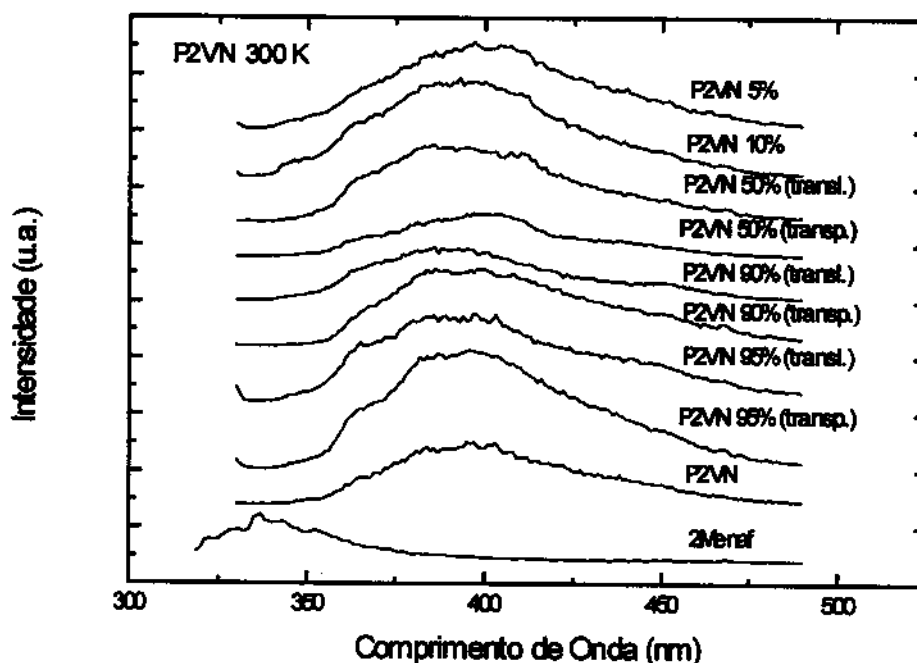


Figura 3.36 - Espectros de fluorescência das blendas de P2VN/BR, do P2VN e do BR/2MeNaf à temperatura de 300K (primeiro aquecimento) ($\lambda_{exc} = 290$ nm).

Pode-se fazer uma comparação qualitativa dos perfis das curvas das Figuras 3.35 e 3.36 com a morfologia das blendas através das micrografias óticas de fluorescência. Os perfis espectrais não variaram significativamente com o efeito da concentração evidenciando que cadeias de P2VN estão enoveladas e segregadas em conformação necessária a EFS. Isto reflete interações fracas entre os homopolímeros. No entanto, quando se observa os espectros das blendas com composição de 5 e 10% de P2VN verifica-se que ocorre uma emissão relativamente mais intensa do monômero, em 344 nm, comparadas às outras. A morfologia das blendas nestas duas composições iniciais são aquelas mostradas nas Figuras 3.24 e 3.26, respectivamente, nas quais existe um conjunto de

domínios pequenos, fluorescentes, distribuídos uniformemente em todo o material composto por uma matriz coesa e não fluorescente.

Como a liberdade rotacional é reduzida no estado sólido a fração de sítios formadores de excímeros nos filmes das blendas em estudo foram pré – formadas durante o processo de preparação do material. O recozimento efetuado a temperatura 80 °C por 7 h foi abaixo da transição vítrea do P2VN impedindo uma movimentação dos segmentos de suas cadeias, de tal forma que os sítios formadores de excímeros nos domínios devem ter ficado restritos, sem nenhuma interdifusão domínio-matriz. Como a agregação das cadeias de P2VN origina concentrações das armadilhas ("traps"), EFS, seu número aumenta com a separação de fases na blenda. A existência da emissão de moléculas isoladas deve refletir uma interpenetração parcial das fases, desenrolando as cadeias nestas regiões.

Como o parâmetro experimental mais interessante para examinar a eficiência da formação do excímero sob condições estacionárias é a razão das intensidades de emissão de fluorescência do excímero, I_D , e do monômero, I_M , gráficos desta razão em função da temperatura foram construídos, em duplicata, para o primeiro e segundo aquecimentos de partes de toda as amostras (Figuras 3.37 e 3.38). No caso de amostras com regiões translúcidas e transparentes estas também foram analisadas. Conforme se pode observar, os perfis destas curvas diferem da curva para o homopolímero P2VN (Figura 3.14), mostrando que o processo de desativação do mesmo nas blendas sofrem mudanças pela presença da fase elastomérica. Com estas alterações é possível obter informações mais específicas sobre a mobilidade das fases.

A fim de analisar a reprodutibilidade dos espectros foram feitas duplicatas das medidas conforme Figura 3.38. Observa-se comportamento na relação I_D/I_M as vezes não similar ao da Figura 3.37, apesar do seu perfil se conservar. O material apresenta-se com domínios de tamanhos variados distribuídos na fase contínua e assim, os perfis das curvas não são exatamente reprodutíveis.

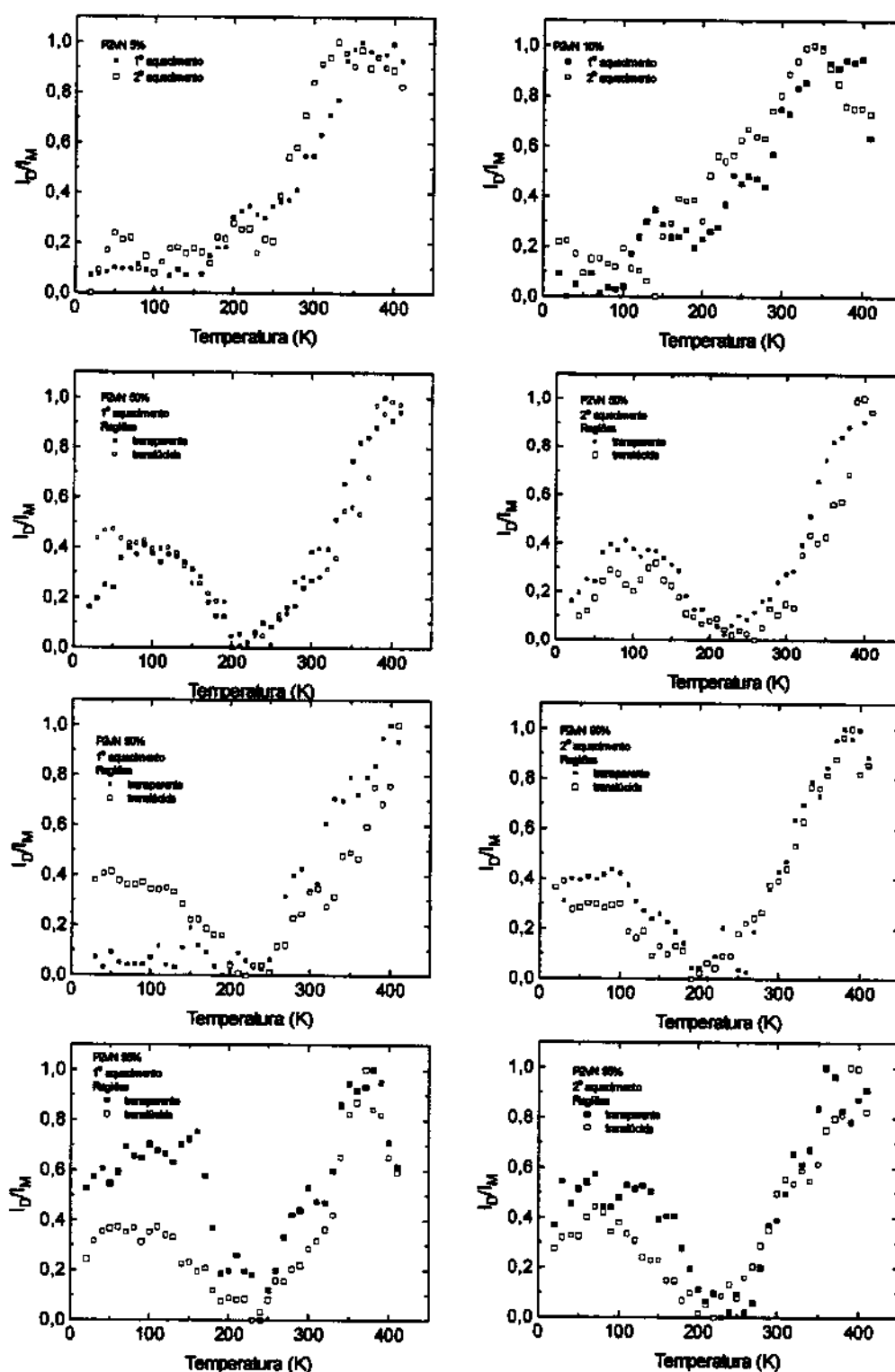


Figura 3.37 – Relação de intensidade entre a emissão do excímero (D) e a do monômero (M), I_D/I_M em função da temperatura (1º e 2º aquecimentos) para as blenda P2VN/BR conforme legenda.

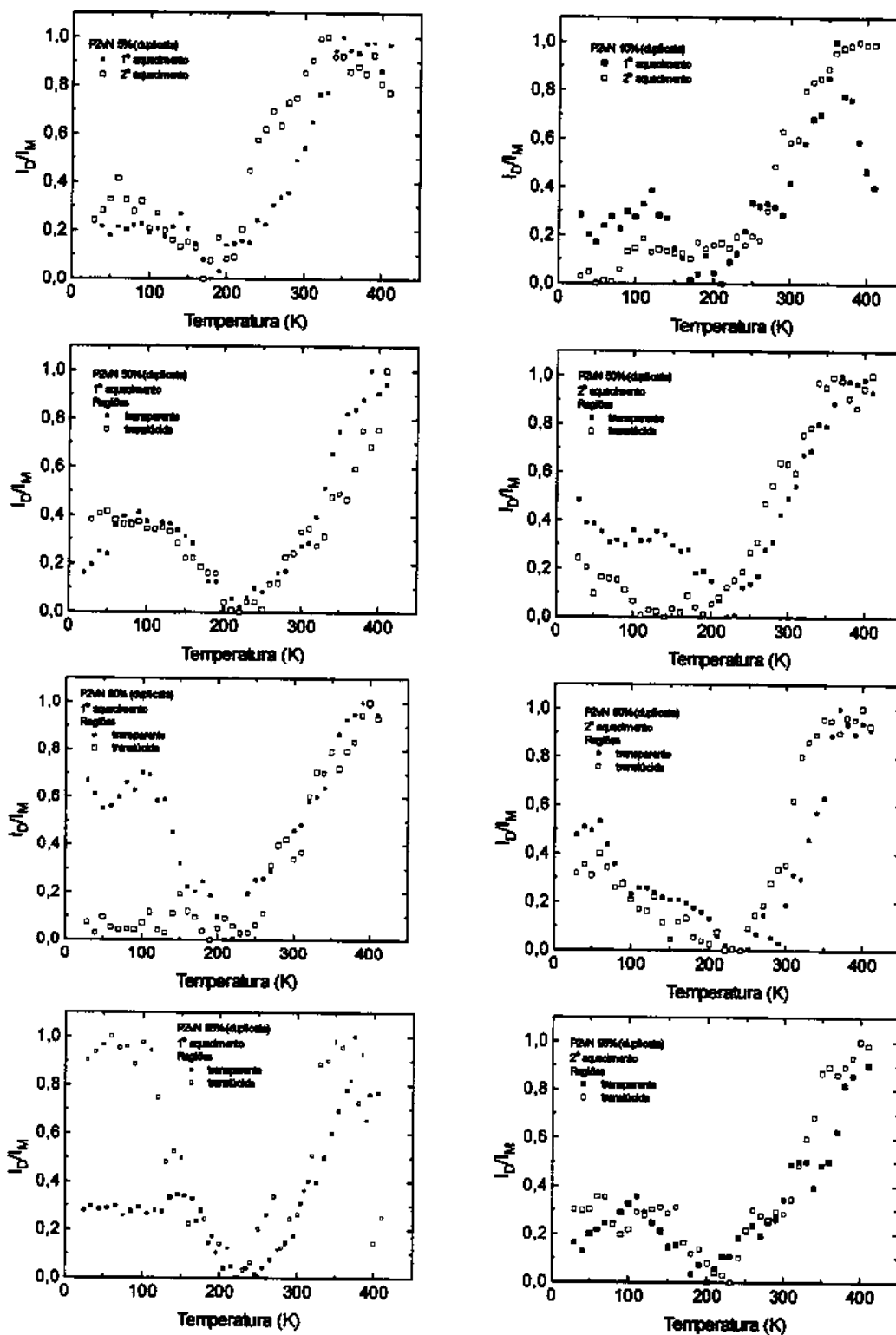


Figura 3.38 – Duplicatas para a relação de intensidade entre a emissão do excímero (D) e a do monômero (M), I_D/I_M em função da temperatura (1^o e 2^o aquecimentos) para as blenda P2VN/BR conforme legenda.

Como a agregação das cadeias de P2VN origina concentrações das armadilhas ('traps'), EFS, seu número aumenta com a separação de fase na blenda. Porém, quando normalizados as intensidades de emissões do grupo naftila isolado e do excímero o comportamento torna-se semelhantes em sua relação tanto nas regiões transparentes como as translúcidas evidenciando que as cadeias de P2VN estão enoveladas e segregadas, quer estejam como a fase dispersa ou como a fase contínua do material e portanto, o perfil torna-se conservativo.

Uma descrição geral do comportamento das curvas de $I_D/I_M \times T$ evidencia que na região de temperaturas baixas (≤ 150 K) que esta relação é razoavelmente maior para o P2VN nas blendas em relação ao homopolímero isolado; esta relação passa por um primeiro máximo em ~ 130 K, ausente no P2VN, passa por um mínimo em $\sim 190 - 200$ K, ausente no P2VN; passa a aumentar em $T > 230$ K (de modo similar ao que ocorre no P2VN isolado); e finalmente atinge máximo em uma temperatura que aumenta com a proporção inicial da blenda, atingindo 370 K para P2VN 95%. Este máximo é superior ao observado para o P2VN isolado. Conclui-se com estes dados, que os movimentos termicamente ativados das cadeias da fase elastomérica interferem na mobilidade dos segmentos do P2VN que levam à formação dos excímeros. Conseqüentemente, a eficiência da formação de excímeros dependerá do sinergismo de movimentos nas fases elastomérica e de P2VN.

Tem sido reportado na literatura [93] que o polibutadieno apresenta pelo menos dois tipos de processos de relaxações: transições de segmentos dos isômeros de adição 1,4 à 166 K e transição vítrea à ~ 210 K. Considerando-se estas informações, pode-se assumir que quando o sistema está em temperaturas menores que 160 K, todas as fases estão no estado vítreo, e conseqüentemente a fase de polibutadieno vitrificada se contrai e impõe uma compressão a fase do P2VN. Esta compressão induzida pelo meio produz restrições aos movimentos das cadeias de P2VN localizadas na região interfacial produzindo um aumento

relativo na emissão de excímeros. Quando parte da fase elastomérica pode relaxar, ela reduz as tensões impostas na região interfacial, isto aumenta a mobilidade de segmentos das cadeias de P2VN e parte dos excímeros podem se dissociar. Observa-se portanto, o decréscimo de I_D/I_M para $T > 120-140$ K. Este processo deveria continuar na medida em que T_g da fase elastomérica fosse atingida ($T = 190$ K) quando a mobilidade interfacial se torna maior, o que de fato ocorre. Nota-se ainda que a emissão de excímero volta a crescer (e portanto sua formação passa a ser novamente mais eficiente) em $T > 220$ K, equivalente à do processo de relaxação γ do P2VN e aí o processo cinético passará a ser controlado pelos movimentos térmicos no P2VN, de modo similar ao que ocorre no processo de relaxação γ do PS.

ZHAO et al [5] utilizaram a técnica de espectroscopia de fluorescência de excímeros em blendas poliméricas miscíveis de poli(tereftalato-co-caprolactano de etileno) (TCL) com Poli(cloreto de vinila) clorado (PVC) para determinar a temperatura de separação de fases. Os autores observaram que a temperatura de separação de fases eram geralmente menores que as obtidas por DSC. Isto se devia ao fato que aumentando-se a intensidade da fluorescência de excímero resulta em um aumento na extensão de agregação das cadeias podendo-se obter o início da separação de fases. Porém, a espectroscopia de fluorescência de excímeros se tornava menos sensível quando a concentração de TCL era elevada. Para isto eles consideraram que a temperatura na qual a relação I_D/I_M é máxima correspondente à temperatura crítica de miscibilidade.

Em conclusão, os processos de formação e de decomposição dos excímeros no P2VN podem ser estudados por analogia com as relaxações secundárias para o PS. A relaxação do grupo fenila no PS ocorre por volta de 200K [90-92] o que por analogia deve estar acontecendo para o naftil no P2VN em 230K. Portanto, a cinética de desativação dos excímeros a temperaturas inferiores a 200 K está relacionada com as relaxações secundárias do polibutadieno e com a sua transição vítrea.

O mais interessante é concluir que nas blendas ocorre perturbações na eficiência os processos de formação e decomposição dos excímeros na fase do P2VN pelos movimentos térmicos da fase elastomérica (BR). Estas perturbações devem ocorrer preferencialmente na região interfacial, mostrando um acoplamento entre as fases.

V – CONCLUSÕES

Os filmes das blendas P2VN/BR produzidos à partir da evaporação de diclorometano apresentaram separação de fases no material e duas áreas distintas: áreas translúcidas e mais transparentes. Esta separação de fases foi observada por inspeção visual, confirmada por calorimetria diferencial de varredura e por espectroscopia de fluorescência de excímeros. Este comportamento é semelhante ao observado em materiais correlatos formados por blendas de PS/BR.

A análise morfológica do material por microscopia eletrônica de varredura e por microscopia ótica de fluorescência revela amostras com domínios circulares de tamanhos variados. Observou-se comportamento topológico similares nas blendas com composição de P2VN 5 e 10%. Na região translúcida da blenda P2VN 50% foi observado uma dispersão de domínios P2VN circulares com diâmetros bem maiores que as blendas anteriores, distribuídos de forma regular e com coalescência parcial de alguns domínios. A blenda com composição de P2VN 90% também apresentou uma região translúcida com domínios de P2VN circulares com uma distribuição de tamanho larga e por fim, a morfologia da região translúcida da blenda P2VN 95% apresentou domínios dispersos de formatos irregulares e domínios maiores, circulares, com diâmetro variável. As regiões transparentes das três últimas blendas apresentaram comportamento similares, dispersão de domínios BR em uma matriz de P2VN. A inversão de fase deve estar na faixa de concentração entre 50% e 90% de P2VN. Deve-se destacar que enquanto a micrografia eletrônica de varredura forneceu informações sobre a morfologia superficial dos materiais, a microscopia ótica de fluorescência permitiu a identificação química "in situ" dos domínios formados, sendo portanto, técnicas complementares bastante convenientes.

O estudo do comportamento térmico destas blendas foi realizado usando-se duas técnicas: DSC e espectroscopia de fluorescência do P2VN. Os resultados de DSC sugerem que as blendas em todas as composições estudadas são

completamente imiscíveis porque as temperaturas de transições vítreas ocorrem na mesma temperatura dos homopolímeros. Os resultados usando-se a espectroscopia de fluorescência através da relação I_D/I_M versus temperatura mostraram que apesar de baixa miscibilidade, ocorrem perturbações na eficiência dos processos de formação e decomposição dos excímeros na fase do P2VN pelos movimentos térmicos da fase elastoméricas (BR). Estas perturbações devem ocorrer preferencialmente na região interfacial, mostrando um acoplamento entre as fases.

V. REFERÊNCIAS

1. D. F. Siqueira, R. E. Bruns and S. P. Nunes, *Polímero a: Ciência e Tecnologia*, abr/jun, p. 15-19, 1993.
2. D. R. Paul and S. Newman, Eds., "*Polymer Blends*", Vol I, Academic Press, New York, 1978.
3. R. Xie, B. Yong and B. Jiang, "Excimer Fluorescence of poly(vinyl methyl ether) and Styrene - Butadiene -Styrene - Triblock Copolymer", *Polymer*, **34**: 5016 – 5019, (1993).
4. Y. Zhao, J. Levesque, P. C. Roberg and R. E. Prud'homme, "A Study of Polymer Blends by Nonradiative Energy Transfer Fluorescence Spectroscopy", *J. Polym. Sci.*, **27**:1955-1970 (1989).
5. M. O. Cruz, A. S. Mendelsohn, J. M. Torkelson, "Fluorescence Nonradiative Energy in Bulk Polymer and Miscible and Phase-Separated Polymer Blends: A quantitative Analysis Including Correlation Effects" *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, **32**: 2667-2681 (1994).
6. Y. Zhao and R. E. Prud'homme, "Nonradiative Energy of Miscible Polymer Blends: Influence of the Concentration of Fluorescent Chromophores in Labeled Polymers", *Macromolecules*, **24**:2103-2105 (1991).
7. I. F. Piérola, T. D. Z. Atvars, C. Salom and M. G. Prolongo, "Polymer-Polymer Interactions (Fluorescence Studies)", *Polymeric Materials Encyclopedia*, ed. Joseph C. Salamone, p. 6362 – 6371(1996).
8. Y. Zhao, De-Zhu Ma and R. E. Prud'homme, "Investigation of Polymer Blend Miscibility using Excimer Fluorescence", *Polymer*, **32**: 791-795 (1991).
9. H. Zhao, M. Gao and B. Huang, "Poly(methyl ether)/Poly(methyl methacrylate) Blends Using Diblock Copolymer of Styrene and Methyl Methacrylate as Compatibilizer", *Polymer J.*, **29**: 637 – 641 (1997).
10. M. Klopffer, L. Bokobza and L. Monnerie, "Analysys of Polymer Mobility by Fluorescence Spectroscopy", *Macromol. Symp.*, **119**: 119 – 128 (1997).
11. H. Zhao, Z. Lei and B. Huang, "Excimer Fluorecence Studies on the Miscibility of Polyolefins in the Amorphous Phase", *Polymer J.*, **30**: 149 – 151 (1998).
12. M. Jiang, X. Cao, W. Chen and T. Yu, "The Effect of Introduced Hydrogen Bonding on Miscibility of Polymer Blends Studied by Excimer Fluorescence", *Polymer Bull.*, **21**: 599-605 (1989).
13. S. N. Semerak and C. W. Frank, "Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of Polymer Blend Miscibility. 6. Effect of Molecular Weight in Blends of

- Poly(2-vinylnaphthalene) with Poly(methyl methacrylate)", *Macromolecules*, **17**: 1148-1157 (1984).
14. S. N. Semerak and C. W. Frank, "Excimer Fluorescence Probe of Blend Miscibility. 3. Effect of Molecular Weight of the Host Matrix", *Macromolecules*, **14**: 443-449 (1981)
 15. C. W. Frank and N. Gashgari, "Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of Polymer Blend Compatibility. 1. Blends of Poly(2-vinylnaphthalene) with Poly(alkyl methacrylates)", *Macromolecules*, **12**: 163-165 (1979).
 16. W. C. Tao and C. W. Frank, "Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of Polymer Blend Miscibility. 9. Effects of Guest Concentration and Annealing in Blends of Poly(2-vinylnaphthalene) with Poly(cyclohexyl methacrylate)", *Macromolecules*, **23**: 3275-3283 (1990).
 17. S. N. Semerak and C. W. Frank, "Effect of Molecular Weight on Blend Miscibility - A Study by Excimer Fluorescence", *Adv. Chem. Ser.* **206**: 77 - 100 (1984).
 18. R. Gelles and C. W. Frank, "Energy Migration in the Aromatic Vinyl Polymers. 3. Three-Dimensional Migration in Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether)", *Macromolecules*, **15**: 747-752 (1982).
 19. M. A. Gashgari and C. W. Frank, "Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of Blend Miscibility. 4- Effect of Temperature in Solvent Casting", *Macromolecules*, **14**: 1558- 1567 (1981).
 20. M. A. Gashgari and C. W. Frank, "Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of Blend Miscibility. 7 Nonequilibrium Solvent Casting Effects in Blends of Poly(2-vinylnaphthalene) with Poly(n-butyl methacrylate) and Poly(methyl methacrylate)", *Macromolecules*, **21**: 2782-2790 (1988).
 21. C. W. Frank and L. Harrah, "Excimer Formation in Vinyl Polymers. II Rigid Solutions of Poly(2-vinyl naphthalene) and Polystyrene", *J. Chem. Phys.*, **61**: 1526 - 1541 (1974).
 22. W. C. Tao, J. W. Thomas Jr and C. W. Frank, "Excimer Fluorescence as a Molecular Probe of Polymer Blend Miscibility: 8. Polymeric and Glassy Solvent Host Matrices", *Polymer*, **29** :1625 - 1634 (1988).
 23. R. G. Gelles and C. W. Frank "Phase Separation in Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether) Blends as Studied by Excimer Fluorescence", *Macromolecules*, **15**: 1486-1491 (1982).
 24. F. Tsai and J. M. Torkelson, "Phase Separation of Oligomeric Polystyrene - Polybutadiene Blends as Studied by Excimer Fluorescence", *Macromolecules*, **21**: 1026-1033 (1988).

25. R. Gelles and C. W. Frank, "Effect of Molecular Weight on Polymer Blend Phase Separation Kinetics", *Macromolecules*, **16**: 1448-1456 (1983).
26. C. W. Frank, M. A. Gashgari, e S. N. Semerak, "Polymer Blend Thermodynamics: Flory Huggins Theory and its Applications to Excimer Fluorescence Studies" em "Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Sci.", M. A Winnik, (Ed.) – D. Reidel Publishing Company – Dordrecht, p. 523 (1986).
27. J. B. Birks; *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience, London, cap. 2 (1970).
28. M. Bank, J. Leffingwell and C. Theis, "The Influence of Solvents Upon the Compatibility of Polystyrene and Poly(vinyl methyl ether)", *Macromolecules*, **4**: 43-46 (1971).
29. C. W. Frank e W. C. Zin, "Morphology in Miscible and Immiscible Polymer Blends" em "ACS Symposium Serie 358 – Photophysics of Polymer Blends", Hoyle, C. E. e J. M. Torkelson – American Chemical Society – Washington – 18 (1987).
30. M. S. Alger, "*Polymer Science Dictionary*", Elsevier Science Publishing Co, New York, 1989, p. 390.
31. D. Braun, M. Klein and G.P. Hellman, "Toughened Blends of Polystyrene and Polybutadiene Filled with Chalk", *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**: 981-990 (1996).
32. Compatibility in "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", H. F. Mark, N. M. Bekales, C. G. Overberger and G. Menges (eds.), John Wiley, New York, **3**: 758-775 (1987).
33. W. N. Kim and C. M. Burns, "Compatibility Studies of Polystyrene – Polybutadiene Blends by Thermal Analysis", *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**: 2989-3004 (1986).
34. D. G. Cory, J. C. Boer and W. S. Veeman, "Magic Angle Spinning ^1H NMR Imaging of Polybutadiene/Polystyrene Blends", *Macromolecules*, **22**: 1618 – 1621(1989).
35. L. H. Chu, S. H. Guo, W. Y. Chiu and H. C. Tseng, "Viscosity – Morphology – Compatibility Relationship of Polymer Blends", *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**: 1791-1797 (1993).
36. S. K. Danchinov, Y. D. Shibanov and Y. K. Godovsky, "Morphology Resulting from Coupling of Phase Separation and Glass Transition in Polymer Blends", *Macromolecules Symp.*, **112**:69-76 (1996).

37. K. Xi and S. Krause, "Droplet Deformation and Structure Formation in Two – Phase Polymer/Polymer/Toluene Mixture in Electric Field", *Macromolecules*, **31**: 3974 – 3984 (1998).
38. N. Shah, J. E. Sax and J. M. Otino , "Influence of Morphology on the Transport Properties of Polystyrene/Polybutadiene Blends: Modelling Results", *Polymer*, **26**: 1239 – 1246 (1985).
39. J. E. Sax and J. M. Ottino, "Influence of Morphology on the Transport Properties of Polystyrene/Polybutadiene Blends. 1 Experimental Studies", *Polymer*, **26**: 1073 – 1083 (1985).
40. R. G. Hill , P. E. Tomlins and J. S. Higgings,, "A Preliminary Study of the Dynamics of Phase Separation in Oligomeric Polystyrene – Polybutadiene Blends", *Polymer*, **26**: 1708 – 1712 (1985).
41. R. J. Roe , "Evolution of the Polymer-Polymer Interaction Parameter from the Equation of State Thermodynamic Theory", *Adv. Chem. Ser.*, **176**: 599 – 607 (1979)
42. R. J. Roe and W. C. Zin, "Determination of the Polymer-Polymer Interaction Parameter for the Polystyrene – Polybutadiene Pair", *Macromolecules*, **13**: 1221-1228 (1980).
43. N. Narasimhan, R. Y. M. Huang and C. M. Burns "Polymer-Polymer Interaction Parameter of Polystyrene and Polybutadiene from Studies in Solutions of Toluene or Tetrahydrofuran", *J. Polym. Sci.*, **21**: 1993-2001 (1983).
44. P. E. Tomlins and J. S. Higgins, "Temperature and Concentration Dependence of the Interaction Parameter in Oligomeric Polymer Blends from Small – Angle Neutron Scattering and Calorimetric Measurements", *Macromolecules*, **21**: 425 – 432 (1988).
45. H. S. Lee, W. N. Kim and C. M. Burns, "Determination of the Flory-Huggins Interaction Parameter of Polystyrene-Polybutadiene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**:1301-1308 (1997).
46. R. H. Nem and W. H. Jo, "The Effect of Molecular Weight and Polydispersity of Polystyrene on the Interfacial Tension between Polystyrene and Polybutadiene", *Polymer*, **36**: 3727 – 3731 (1995).
47. C. D. Han, S. B. Chun, S. F. Hahn, S. Q. Harper, P. J. Savickas, D. M. Meunier, L. Li and T. Yalcin, "Phase Behavior of Polystyrene Polybutadiene and Polystyrene/Hydrogenated Polybutadiene Mixtures: Effect of the Microstructure of Polybutadiene", *Macromolecules*, **31**: 394 – 402 (1998).

48. J. L. Lin, D. Rigby and R. J. Roe, "Deuterium Isotope Effect on the Compatibility between Polystyrene and Polybutadiene", *Macromolecules*, **18**: 1609 – 1611 (1985).
49. I. S. Miles and A. Zurek, "Preparation, Structure and Properties of Two – Phase Co-continuous Polymer Blends", *Polym. Eng. Sci.*, **28**: 798 – 805 (1988).
50. S. H. Anastasiades, I. Gancarz and J. T. Koberstein, "Interface tension of Immiscible Polymer Blends: Temperature and Molecular Weight Dependence", *Macromolecules*, **21**: 2980 – 2987 (1988).
51. G. Venupal, S. Krause and G. E. Wnek, "Morphological Variations in Polymer Blends Made in Electric Fields", *Chem. Mater.*, **4**: 1334 – 1343 (1992).
52. J. W. Yu, J. F. Douglas, E. K. Hobbie, S. Kim and C. C. Han, "Shear-Induced "Homogenization" of a Diluted Polymer Blend", *Phys. Rev. Lett.* **78**: 2664-2667 (1997).
53. A. Adedeji, A. M. Jamieson and S. D. Hudson, "Phase Inversion in Compatibilized Immiscible Polymer Blends with Exothermic Interfacial Mixing", *Macromolecules*, **28**: 5255 – 5261 (1995).
54. R. J. Roe and C. M. Kuo, "Effect of Added Block Copolymer on Phase – Separation Kinetics of a Polymer Blend 1. A Light – Scattering Study", *Macromolecules*, **23**: 4635 – 4640 (1991).
55. D. W. Park and R. J. Roe, "Effect of Added Block Copolymer on Phase – Separation Kinetics of a Polymer Blend 2. Optical Microscopic Observations", *Macromolecules*, **24**: 5324 – 5329 (1991).
56. S. H. Anastasiadis, I. Gancarz and J. T. Koberstein, "Compatibilizing Effect of Block Copolymer Added to the Polymer-polymer Interface", *Macromolecules*, **22**: 1449 – 1453 (1989).
57. U. Sundararaj and C. W. Macosko, "Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization", *Macromolecules*, **28**: 2647 – 2657 (1995).
58. C. L. Jackson, L. Sung and C. C. Han, "Evolution of Phase Morphology in Compatibilized Polymer Blends at Constant Quench Depths: Complementary Studies, Light Scattering and Transmission Electron Microscopy", *Polym. Eng. Sci.*, **37**: 1449 – 1457 (1997).
59. C. A. Correa, "Caracterização de Polímeros Multifásicos . Parte 1: Processamento e Morfologia", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Jan/mar: 24 – 33 (1995).

60. S. L. Aggarwal and R. A. Livigni, "Structure and Properties of Microcomposites and Macrocomposites from Block Polymers", *Polym. Eng. Sci.*, **17**: 498 –505 (1977).
61. M. Fischer and G. P. Hellman, "On the Evolution of Phase Patterns during the High – Impact Modified Polystyrene Process", *Macromolecules*, **29**: 2498 – 2509 (1996).
62. D. Broseta, G. H. Fredrickson, E. Helfand and L. Leibler, "Molecular Weight and Polydispersity Effects at Polymer-Polymer Interfaces", *Macromolecules* **23**: 132 – 139 (1990).
63. C. M. Burns, "Effect of Molecular Weight Distribution on Cloud Point Curves for the System Polystyrene/Polybutadiene/tetralin" , *Polym. Let. Edit.*, **11**: 339-341 (1973).
64. M. A Schröder, "Polymer Characterization", Hanser Publishers, 1989, p.207
65. Butadiene Polymers in "*Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*", H. F. Mark, N. M. Bekales, C. G. Overberger and G. Mengles (eds.), John Wiley, New York, **2**: 537-581 (1987).
66. W. S. Bahary, D. I. Sapper, and J. H. Lane "Structure of Polybutadienes", *Rubber Chemistry and Technology*, **40**: 1529 – 1543 (1967).
67. R. Hagen, L. Salmen, D. Karlsson and B. Wesslén, "Viscoelastic Properties and Film Morphology of Heterogeneous Styrene – Butadiene Latexes", *J. Polym. Sci.*, **62**: 1067 – 1078 (1996).
68. S. Kim, J. W. Yu and C. Han, "Shear Light Scattering Photomer with Optical Microscope for the Study of Polymer Blends", *Rer. Sci. Instrum.* **67**: 3940 – 3947 (1996).
69. M. Pluta, "Advanced Light Microscopy", Elsevier, Amsterdam V. 2 (specializad Methods) p. 211 (1991).
- 70 . T. D. Z. Atvars e M. Talhavini, "Modificações em um Espectrofluorímetro para o Uso Dedicado ao Estudo de Relaxações em Polímeros", *Química Nova*, **18**(3): 298 – 300 (1995).
71. J. M. Barton, W. A. Lee and W. W. Wright, "Some Applications of Thermal Methods of Analysis to Polymers", *J. Thermal Anal.*, **13**: 85-89 (1978).
72. D. W. Brazier and N. V. Schwartz, "The Effect of Heating on the Thermal Degradation of Polybutadiene", *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**:113-124 (1978).

73. J. P. Lin, C. Y. Chang, C. H. Wu and S. M. Shih, "Thermal Degradation Kinetics of Polybutadiene Rubber", *Polym. Degradation and Stability*, **53**: 295-300 (1996).
74. P. T. Williams and S. Besler, "Pyrolysis-thermogravimetric Analysis of Tyres and Tyre Components", *Fuel*, **74**: 1277-1283 (1995).
75. L. Slusarski, "Thermal Stability of Elastomers", *J. Thermal Anal.*, **29**: 905-912 (1984).
76. M. Yang and Y. Shibasaki, "Mechanisms of Thermal Degradation of Polystyrene, Polymethacrylonitrile, and their Copolymers on Flash Pyrolysis", *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **36**: 2315 – 2330 (1998).
77. H. Ohtani, T. Yuyama, S. Tsuge, B. Plage and H. R. Schulten, "Study on Thermal Degradation of Polystyrenes by Pyrolysis-gas Chromatography and Pyrolysis-field Ionization Mass Spectrometry", *Eur. Polym.J.*, **26**: 893-899 (1990).
78. K. Kishore, V. R. P. Verneker, and M. N. Nair, "Thermal Degradation of Polystyrene", *J. Appl. Polym. Sci*, **20**: 2355-2365 (1976).
79. T. Sawaguchi and M. Seno, "Controlled Thermal Degradation of Polystyrene Leading to Selective Formation of End-Reactive Oligomers", *J. Polym. Sci Part A: Polym. Chem.* **36**: 209 – 213 (1998).
80. J. A. Brydson, "*Rubbery Materials and Their Compounds*", Elsevier, New York, p. 128. (1988).
81. E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, (1981).
82. R. R. Hampton., "Infrared Analyses of Low Temperature Polymers", *Anal. Chem.*, **21**: 923-926 (1949).
83. J. L. Binder, "Analysis of Polybutadienes and Butadiene-Styrene Copolymers by Infrared Spectroscopy", *Anal. Chem.*, **26**: 1877-1882 (1954).
84. W. S. Richardson, "The Microstructure of Diene Polymers. I. Polyisoprenes and Polybutadienes Prepared at High Temperatures", *J. Polym. Sci.*, **13**: 229-234 (1954).
85. R. S. Silas, J. Yates and Thornton, V.; "Determination of Unsaturation Distribution in Polybutadienes by Infrared Spectrometry", *Anal. Chem.*, **31**: 529 - 532 (1959).
86. J. Frankland, H. G. Edwards, A. F. Johnson, I. R. Lewis. and S. Poshyachinda, "Critical Assessment of Vibrational and NMR Spectroscopic Techniques for

- the Microstruture Determination of Polybutadienes", *Spectrochimica Acta*, **47A**:1511-1524 (1991).
87. J. B. Birks; *Photophysics of Aromatic Molecules*, Willey-Intercience, London, cap. 7 (1970).
88. I. B. Berlman, "*Handbook of Fluorescence Spectrum of Aromatic Molecules*", 2^a ed., Academic Press, New York (1971), p. 72 – 74.
89. I. N. Levine, "Quantum Chemistry", 4 ed., Prentice-Hall, (1991), p.560.
90. T. Kawaguchi, T. Kanaya, K. Kaji, "Fast Relaxations of amorphous Polystyrene", *Physica B*, **213/214**: 510-512 (1995).
91. O Yano, Y. Wada, "Dynamic Mechanical and Dielectric Relaxations of Polystyrene Below the Glass Temperatura", *J. Polym. Sci. Part. A2*, **9**:669-686 (1971).
92. H. Nakatani, K. Nitta , K. Soga, "Effect of Hydrogenation on Dynamic Mechanical Relaxation 1. Atatic Polystyrene", *Polymer*, **39**: 4273-4278 (1998).
93. A. Havránek, J. Pospíšil, J. Buriánek, J. Honskus and J. Nedbal, "Relaxation Properties of Butadiene-styrene Copolymers", *Progr. Colloid. & Polym. Scie.*, **78**:17 (1988).