



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CRISTIANA APARECIDA ITTNER**

**“MORFOLOGIA DE BLENDA DE  
POLI(ESTIRENO-*b*-BUTADIENO-*b*-ESTIRENO)  
E POLI(ÉTER METIL VINÍLICO)”**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de mestre em Química (Área de Concentração: Físico-Química).



CAMPINAS

1998



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
CAMPINAS**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**CRISTIANA APARECIDA ITTNER**

**“MORFOLOGIA DE BLENDA DE  
POLI(ESTIRENO-*b*-BUTADIENO-*b*-ESTIRENO)  
E POLI(ÉTER METIL VINÍLICO)”**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção do título de mestre em Química (Área de Concentração: Físico-Química).

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria do Carmo Gonçalves

Co-orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Suzana Pereira Nunes

CAMPINAS

1998

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

Ittner, Cristiana Aparecida

It1m Morfologia de blendas de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) e poli(éter metil vinílico) / Cristiana Aparecida Ittner -- Campinas, [SP: s.n.], 1998.

Orientador: Maria do Carmo Gonçalves

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

1. Copolímero. 2. Poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno).
3. Poli(éter metil vinílico). I. Gonçalves, Maria do Carmo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Ittner, Cristiana Aparecida

UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	T/UNICAMP
	It 7m
V. Ex.	
TOMBO BC/	35629
PROC.	395/98
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	27/10/98
N.º CPDQ	460079326-3

Morfologia de blendas de poli  
(estireno-*b*-butadieno-*b*-estire-  
no) e poli (éter metil vinílico  
T/UNICAMP/It7m - (35629/98)

## **DADOS CURRICULARES**

### **CRISTIANA APARECIDA ITTNER**

#### **1. DADOS PESSOAIS**

1.1. Nascimento: 19 de maio de 1972

1.2. Nacionalidade: Brasileira

1.3. Naturalidade: Campinas, SP

1.4. Estado Civil: Solteira

1.5. Filiação: João Ittner Neto

Aurea Zuim Ittner

1.6. Profissão: Bacharel em Química

1.7. Documento de Identidade: RG 21.819.579 (SSP-SP)

1.8. Cadastro de Pessoa Física: CPF 137.952.138-60

1.9. Endereço: Rua Brás Pierro, 67

Jardim Nossa Senhora Auxiliadora

Campinas, SP

CEP: 13.075-510

1.10. Endereço Profissional: Instituto de Química – UNICAMP

Cidade Universitária “Zeferino Vaz” – Distr. Barão Geraldo

CEP: 13.083-970

Campinas, SP

#### **2. FORMAÇÃO ACADÊMICA**

2.1. Bacharel em Química.

Curso de Bacharelado em Química concluído em 9 de dezembro de 1995 , no Instituto de Química-UNESP, Campus de Araraquara, SP.

2.2. Mestre em Química.

Curso de Pós-Graduação em Química, área de concentração: Físico-Química, a nível de mestrado, em andamento, no Instituto de Química-UNICAMP, Campinas, SP.

### 3. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

- ITTNER, C.A., DAVOLOS, M.R., Decomposição de oxalatos de estrôncio e de európio. estudo preliminar de luminescência. In: Jornada de Iniciação Científica do Instituto de Química/UNESP, 7, 1995, Araraquara. *Resumos...Araraquara, 1995*, p. 28. Prêmio: Primeira colocação na apresentação de painéis
- ITTNER, C.A., PIRES, A.M., DAVOLOS, M.R. Estudo de precursores para materiais luminescentes. Luminescência dos produtos de decomposição do oxalato de európio. In: Congresso de Iniciação Científica da UNESP, 7, 1995, Guaratinguetá. *Resumos...Guaratinguetá, 1995*, p. 35.
- ITTNER, C.A., PIRES, A.M., DAVOLOS, M.R. Estudo da luminescência dos produtos da decomposição do oxalato de estrôncio dopado com Eu (III). In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 19, 1996, Poços de Caldas. *Resumos...Poços de Caldas, 1996*, QI-114.
- ITTNER, C.A., NUNES, S.P., GONÇALVES, M.C. Estudo da morfologia de blendas de copolímero tribloco poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) e homopolímero poli(vinil metil éter) (hPVME). In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 4, 1997, Salvador. *Resumos (in CD-ROM)...Salvador, 1997*.
- ITTNER, C.A., NUNES, S.P., GONÇALVES, M.C. Caracterização morfológica de blendas poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) e poli(vinil metil éter). In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 21, 1998, Poços de Caldas. *Resumos...Poços de Caldas, 1998*, QM-102.
- ITTNER, C.A., TORRIANI, I.L., NUNES, S.P., GONÇALVES, M.C. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo e microscopia eletrônica de transmissão de blendas de poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) e poli(vinil metil éter). In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 13, 1998, Curitiba. *Aceito*.

*A Deus*

*... que, incomparável e inconfundível na sua infinita bondade,  
compreendeu os meus anseios e me deu a necessária  
coragem para atingir o meu objetivo.*

*Pedi forças para sempre agir com eficiência  
em meu trabalho e acerto em minhas decisões.*

*Dedico...*

*A vocês, que me deram a vida e  
me ensinaram a vivê-la com dignidade.*

*A vocês, que me iluminaram os caminhos escuros com afeto e  
dedicação, para que trilhasse sem medo e cheia de esperança.*

*A vocês, que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos,  
para que muitas vezes, pudessem realizar os meus.*

*O meu muito obrigada...*

*Aos meus pais,*

*João e Aurea,*

*dedico este trabalho.*

*Dedico...*

*Eu sei que vou te amar,  
por toda minha vida, eu vou te amar,  
em cada despedida, eu vou te amar.  
Desesperadamente, eu sei que vou te amar,  
e cada verso meu será para te dizer,  
que eu sei que vou te amar por toda minha vida.*

*Eu sei que vou chorar,  
a cada ausência tua vou chorar,  
mas cada volta tua a de apagar,  
o que essa ausência tua me causou.  
eu sei que vou sofrer,  
a eterna desventura de viver,  
a espera de viver ao lado teu, por toda minha vida...*

*(Tom Jobim)*

*A você, Italo, meu amor...*

*"Se você conhece o inimigo e a si mesmo, não precisa temer o resultado de cem batalhas. Se você não conhece o inimigo mas a si mesmo, para cada vitória haverá uma derrota. Se você não conhece o inimigo nem a si mesmo, perderá todas as batalhas..."*

*(Sun Tzu)*

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível graças à colaboração direta ou indireta de muitas pessoas. Manifesto minha gratidão a todas elas e de forma particular:

à Profa. Dra. Maria do Carmo Gonçalves pela amizade e orientação;

à Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes pela co-orientação;

ao Instituto de Química pela oportunidade concedida;

à Profa. Dra. Iris L. Torriani do Laboratório de Cristalografia Aplicada a Raios-X do Instituto de Física “Gleb Wataghin”, pela oportunidade em realizar medidas de SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron;

ao Prof. Alfredo T. N. Pires pela realização das medidas de DSC;

a todos os meus professores que durante o meu processo acadêmico foram sempre muito importantes;

a todos os colegas do laboratório, em especial a Gislaine pelo apoio e amizade;

à Lúcia, técnica da microscopia eletrônica de varredura, pela realização das análises e principalmente pela amizade;

a todos os funcionários do Instituto de Química, principalmente à Márcia, Renata e Diva;

aos funcionários da biblioteca pela orientação quanto às bibliografias,

aos funcionários da Seção de Pós-Graduação, André e Isabel pela atenção, paciência e dedicação dispensada;

as senhoras Iara e Paula pela reprodução desta dissertação;

à Profa. Dra. Marly Jacobi pelo fornecimento do copolímero tribloco SBS PAL;

ao carinho da Família Mazali;

e à FAPESP pelo apoio financeiro.

---

**SUMÁRIO**

LISTA DE FIGURAS .....	III
LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE SÍMBOLOS .....	IX
LISTA DE ABREVIATURAS .....	X
RESUMO .....	XI
ABSTRACT .....	XIII
I. INTRODUÇÃO .....	1
I.1. Conceitos fundamentais .....	1
I.2. Copolímeros bloco .....	1
I.2.1. Copolímero tribloco poli(estireno- <i>b</i> -butadieno- <i>b</i> -estireno) (SBS) ..	6
I.3. Blendas poliméricas .....	8
I.3.1. Blendas de homopolímeros hPS e hPVME .....	9
I.3.2. Blendas de homopolímeros e copolímeros bloco .....	11
I.4. Métodos de caracterização morfológica .....	15
I.4.1. Microscopia eletrônica de transmissão .....	15
I.4.1.1. Crioultramicrotomia .....	18
I.4.2. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo .....	19
II. OBJETIVO .....	22
III. PARTE EXPERIMENTAL .....	23
III.1. Materiais .....	23
III.2. Fracionamentos .....	24
III.2.1. Copolímero tribloco SBS Kraton .....	24
III.2.2. Homopolímero hPVME .....	24
III.3. Preparação das amostras .....	25
III.3.1. Tratamento térmico .....	26
III.4. Técnicas de caracterização .....	27
III.4.1. Ressonância magnética nuclear de prótons (RMN <sup>1</sup> H) .....	27
III.4.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	27
III.4.3. Análise termogravimétrica (TGA) .....	27
III.4.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) .....	27

---

III.4.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	28
III.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	28
III.4.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	28
III.4.8. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	29
<b>IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>30</b>
IV.1 Ressonância magnética nuclear de prótons (RMN <sup>1</sup> H).....	30
IV.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	32
IV.2.1. Copolímeros tribloco.....	32
IV.2.2. Homopolímeros.....	35
IV.3. Análise termogravimétrica (TGA) .....	37
IV.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV).....	40
IV.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	49
IV.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	53
IV.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	59
IV.8. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	76
<b>V. CONCLUSÃO.....</b>	<b>87</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>89</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1–	Representação esquemática das cadeias macromoleculares em um homopolímero e copolímeros [2, 4].	2
Figura 2–	Algumas arquiteturas moleculares de copolímeros bloco [4, 9].	3
Figura 3–	Representação esquemática do diagrama de fases de um copolímero dibloco SI, mostrando as diferentes morfologias: esferas em retículo cúbico de corpo centrado, cilindros hexagonalmente empacotados, OBDD e lamelas [19, 23, 24].	4
Figura 4–	Representação esquemática das várias morfologias que podem ser formadas por um copolímero tribloco do tipo ABA [28].	5
Figura 5–	Representação da estrutura química do copolímero tribloco poli(estireno- <i>b</i> -butadieno- <i>b</i> -estireno) SBS [30].	6
Figura 6–	Interação do feixe de elétrons com átomos da amostra, produzindo elétrons elásticos, inelásticos e transmitidos, onde $E_0$ corresponde à energia inicial do feixe incidente e $\Delta E$ corresponde à perda de uma fração de energia.	15
Figura 7–	Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.	16
Figura 8–	Representação esquemática da região de corte do ultramicrotomo.	18
Figura 9–	Representação esquemática do espalhamento de raios-X a baixo ângulo.	21
Figura 10–	Representação esquemática das etapas de fracionamento do SBS Kraton.	25
Figura 11–	Representação esquemática das etapas de fracionamento do hPVME.	26
Figura 12–	Espectros de RMN $^1\text{H}$ dos copolímeros tribloco: (a) SBS Kraton e (b) SBS PAL.	31
Figura 13–	Representação da estrutura química das unidades 1,4 e 1,2 presentes no polibutadieno.	32
Figura 14–	Reação de acoplamento dos copolímeros dibloco SB para formação do copolímero tribloco SBS [65].	34
Figura 15–	Representação das estruturas químicas dos homopolímeros: (a) hPVME e (b) hPVEE [70].	36
Figura 16–	Curvas termogravimétricas dos copolímeros SBS Kraton e SBS PAL puros em atmosferas de argônio e ar sintético.	38
Figura 17–	Curvas termogravimétricas dos homopolímeros hPVME (não fracionado) e hPVEE em atmosferas de argônio e ar sintético.	39

Figura 18- Isotermas do copolímero tribloco SBS PAL e da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME realizadas a 150 °C por 1150 minutos em atmosfera de argônio. ....	40
Figura 19- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\overline{M}_n = 32,6 \times 10^3$ g/mol). ....	41
Figura 20- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200 $\text{cm}^{-1}$ para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\overline{M}_n = 11,5 \times 10^3$ g/mol). ....	43
Figura 21- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200 $\text{cm}^{-1}$ para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\overline{M}_n = 32,6 \times 10^3$ g/mol). ....	44
Figura 22- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para: (a) SBS PAL e blendas contendo (b) 10%; (c) 30%; (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol). ....	45
Figura 23- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200 $\text{cm}^{-1}$ para: (a) SBS PAL e blendas contendo (b) 10%; (c) 30%; (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\overline{M}_n = 11,5 \times 10^3$ g/mol). ....	45
Figura 24- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200 $\text{cm}^{-1}$ para: (a) SBS PAL e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol). ....	46
Figura 25- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVVEE ( $\overline{M}_n = 2,11 \times 10^3$ g/mol). ....	47
Figura 26- Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200 $\text{cm}^{-1}$ para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVVEE ( $\overline{M}_n = 2,11 \times 10^3$ g/mol). ....	48
Figura 27- Curvas de DSC para o copolímero tribloco SBS PAL puro e para suas blendas contendo 10, 30, 50 e 100% de hPVME. ....	51
Figura 28- Curvas de DSC para hPS puro e blendas contendo 40 e 100% de hPVME. ....	52
Figura 29- Micrografia eletrônica de varredura do copolímero tribloco SBS Kraton. ....	53

Figura 30- Micrografias eletrônicas de varredura (a) blenda 90/10 SBS Kraton/hPVME e (b) blenda 70/30 SBS Kraton/hPVME ( $\overline{M}_n = 32,6 \times 10^3$ g/mol).....	54
Figura 31- Micrografia eletrônica de varredura do copolímero tribloco SBS PAL.....	55
Figura 32- Micrografias eletrônicas de varredura (a) blenda 90/10 SBS PAL/hPVME e (b) blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol).....	55
Figura 33- Micrografias eletrônicas de varredura (a) blenda 90/10 SBS Kraton/hPVEE, (b) blenda 70/30 SBS Kraton/hPVEE e (c) 50/50 SBS Kraton/hPVEE ( $\overline{M}_n = 2,11 \times 10^3$ g/mol).....	57
Figura 34- Micrografias eletrônicas de varredura (a) blenda 90/10 SBS Kraton/hPVEE, (b) blenda 70/30 SBS Kraton/hPVEE e (c) 50/50 SBS Kraton/hPVEE ( $\overline{M}_n = 2,11 \times 10^3$ g/mol), tratadas com etanol.....	58
Figura 35- Reação do tetróxido de ósmio com as ligações duplas carbono-carbono.....	59
Figura 36- Micrografia eletrônica de transmissão do copolímero tribloco SBS Kraton.....	60
Figura 37- Micrografia eletrônica de transmissão do copolímero tribloco SBS PAL.....	61
Figura 38- Representação esquemática da transição morfológica incluindo coalescência dos cilindros.....	62
Figura 39- Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS Kraton/hPVME ( $\overline{M}_n = 32,6 \times 10^3$ g/mol).....	63
Figura 40- Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS Kraton/hPVME ( $\overline{M}_n = 32,6 \times 10^3$ g/mol).....	64
Figura 41- Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol).....	65
Figura 42- Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol).....	66
Figura 43- Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 50/50 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol).....	66
Figura 44- Representação esquemática da distribuição espacial de um homopolímero hA adicionado a um copolímero bloco ABA [45, 46, 50, 80]. .....	67
Figura 45- Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 11,5 \times 10^3$ g/mol).....	69

Figura 46– Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 11,5 \times 10^3$ g/mol) .....	70
Figura 47– Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 50/50 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 11,5 \times 10^3$ g/mol) .....	70
Figura 48– Micrografia eletrônica de transmissão do copolímero SBS PAL aquecido a 150 °C.....	72
Figura 49– Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas lentamente.....	72
Figura 50– Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas lentamente.....	73
Figura 51– Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 50/50 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas lentamente.....	73
Figura 52– Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas rapidamente. ....	74
Figura 53– Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas rapidamente. ....	74
Figura 54– Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 50/50 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas rapidamente. ....	75
Figura 55– Representação esquemática da transição morfológica da blenda SBS PAL/hPVME 50/50, promovida por aquecimento. ....	75
Figura 56– Curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para o SBS Kraton puro e suas blendas com 10, 30 e 50% em massa de hPVME ( $\overline{M}_n = 32,6 \times 10^3$ g/mol).....	79
Figura 57– Curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para o SBS PAL puro e suas blendas com 10, 30 e 50% em massa de hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$ g/mol).....	80
Figura 58– Espectro bidimensional da amostra 50/50 SBS PAL/hPVME, obtido em tempos de exposição crescentes. ....	86

---

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1– Características dos copolímeros tribloco poli(estireno- <i>b</i> -butadieno- <i>b</i> -estireno) (SBS). .....	23
Tabela 2– Características dos homopolímeros poli(éter metil vinílico) (hPVME) e poli(éter etil vinílico) (hPVEE). .....	23
Tabela 3– Atribuições dos picos de RMN <sup>1</sup> H do PS e PB [32, 33, 62, 63, 64]. .....	30
Tabela 4– Resultados de RMN <sup>1</sup> H dos copolímeros SBS Kraton e SBS PAL. ....	32
Tabela 5– Valores de massas molares médias em número ( $\bar{M}_n$ ), massas molares médias em massa ( $\bar{M}_w$ ) e polidispersidades ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) dos copolímeros tribloco. ....	33
Tabela 6– Valores de massas molares médias em número ( $\bar{M}_n$ ), massas molares médias em massa ( $\bar{M}_w$ ) e polidispersidades ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) de alíquotas das frações superior e inferior das duas etapas de fracionamento do copolímero SBS Kraton. ....	33
Tabela 7– Parâmetros de solubilidade ( $\delta_s$ ) dos polímeros constituintes do copolímero tribloco SBS e dos solventes utilizados no fracionamento [9]. ....	35
Tabela 8– Valores das massas molares médias dos copolímeros e dos blocos constituintes dos copolímeros SBS Kraton e SBS PAL. ....	35
Tabela 9– Valores de massas molares médias em número ( $\bar{M}_n$ ), massas molares médias em massa ( $\bar{M}_w$ ) e polidispersidades ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) dos homopolímeros. ....	37
Tabela 10– Valores de massas molares médias em número ( $\bar{M}_n$ ), massas molares médias em massa ( $\bar{M}_w$ ) e polidispersidades ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) de alíquotas das frações superior e inferior das duas etapas de fracionamento do homopolímero hPVME. ....	37
Tabela 11– Temperaturas correspondentes à máxima taxa de decomposição (TDM) dos polímeros em atmosferas de argônio e ar sintético. ....	38
Tabela 12– Atribuições das bandas no espectro vibracional na região do infravermelho do SBS e dados da literatura [66, 73]. ....	42
Tabela 13– Valores de Tg do SBS PAL, hPVME e blendas SBS PAL/hPVME. ....	50
Tabela 14– Valores de Tg do hPS, hPVME e da blenda 60/40 hPS/hPVME. ....	52

---

Tabela 15- Valores teóricos das razões entre as reflexões de maior ordem e a reflexão de primeira ordem [85].....	78
Tabela 16- Valores experimentais das razões entre as reflexões de maior ordem e a de primeira ordem para o copolímero SBS Kraton e suas blendas. ....	81
Tabela 17- Distâncias interplanares (d) calculadas para o SBS Kraton e suas blendas com hPVME. ....	82
Tabela 18- Valores experimentais das razões entre as reflexões de maior ordem e a reflexão de primeira ordem para o copolímero SBS PAL e suas blendas. ....	83
Tabela 19- Distâncias interplanares (d) calculadas para o SBS PAL e suas blendas com hPVME. ....	84
Tabela 20- Parâmetros de rede calculados a partir das distâncias interplanares $d_{10}$ para o SBS Kraton e suas blendas. ....	85
Tabela 21- Parâmetros de rede calculados a partir das distâncias interplanares $d_1$ para o SBS PAL e suas blendas. ....	86

---

**LISTA DE SÍMBOLOS**

$2\theta$ .....	ângulo de desvio do feixe espalhado
$\Phi$ .....	composição do polímero
$\lambda$ .....	comprimento de onda dos raios-X
$\delta$ .....	deslocamento químico
$d$ .....	distância interplanar
$\Delta\bar{G}_m$ .....	energia livre molar de Gibbs
$\Delta\bar{H}_m$ .....	entalpia molar de mistura
$\Delta\bar{S}_m$ .....	entropia molar de mistura
$N$ .....	grau de polimerização do polímero
$\bar{M}_w$ .....	massa molar média em massa
$\bar{M}_n$ .....	massa molar média em número
$\bar{M}_v$ .....	massa molar média viscosimétrica
$n$ .....	ordem de reflexão
$\chi$ .....	parâmetro de interação de Flory-Huggins
$\alpha$ .....	parâmetro de rede
$\chi N$ .....	parâmetro reduzido
$\delta_s$ .....	parâmetro de solubilidade
$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ .....	polidispersidade
$P$ .....	pressão
$\sigma$ .....	razão entre as massas molares médias do homopolímero e o segmento do copolímero bloco
$T$ .....	temperatura absoluta
$T_g$ .....	temperatura de transição vítrea
$q$ .....	vetor de espalhamento

---

**LISTA DE ABREVIATURAS**

TGA.....	análise termogravimétrica
DSC.....	calorimetria diferencial de varredura
GPC.....	cromatografia de permeação em gel
OBDD.....	diamante duplo bicontínuo ordenado
SAXS.....	espalhamento de raios-X a baixo ângulo
IV .....	espectroscopia vibracional na região do infravermelho
hPS .....	homopoliestireno
ahPS.....	homopoliestireno atático
ihPS .....	homopoliestireno isotático
hPVEE.....	homopoli(éter etil vinílico)
hPVME.....	homopoli(éter metil vinílico)
hPPO .....	homopoli(óxido de 1,4-fenil de 2,6-dimetila)
AFM .....	microscopia de força atômica
TEM .....	microscopia eletrônica de transmissão
SEM .....	microscopia eletrônica de varredura
LCST.....	mínima temperatura crítica de solução
PB.....	polibutadieno
PS .....	poliestireno
SB.....	poli(estireno- <i>b</i> -butadieno)
SBS.....	poli(estireno- <i>b</i> -butadieno- <i>b</i> -estireno)
SI.....	poli(estireno- <i>b</i> -isopreno)
SIS.....	poli(estireno- <i>b</i> -isopreno- <i>b</i> -estireno)
PI.....	poli(isopreno)
RMN <sup>1</sup> H.....	ressonância magnética nuclear de próton
TDM.....	temperatura correspondente a máxima taxa de decomposição
THF .....	tetrahidrofurano

---

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo morfológico de uma blenda de copolímero bloco/homopolímero, poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS)/poli(éter metil vinílico) (hPVME), onde o homopolímero é considerado um bom solvente para o bloco de PS e um não-solvente para o outro bloco de PB.

Os polímeros utilizados foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de prótons, cromatografia de permeação em gel, análise termogravimétrica e espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

Segundo os resultados obtidos através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho as blendas apresentam miscibilidade nas composições estudadas. Por outro lado, através dos resultados de DSC, é possível propor a coexistência de pelo menos três fases amorfas: uma delas correspondendo ao copolímero SBS, outra correspondendo a uma mistura miscível dos blocos de PS com hPVME e uma outra relacionada a macrodomínios segregados de hPVME.

A morfologia dos copolímeros bloco e blendas foi estudada principalmente por microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e espalhamento de raios X a baixo ângulo. Foram investigados os efeitos de porcentagem de PS no copolímero, massa molar e concentração de homopolímero e da temperatura de preparação das blendas sobre a morfologia dos materiais.

A morfologia obtida por microscopia eletrônica de transmissão para o copolímero tribloco SBS Kraton, que contém 30% em massa de PS, é formada basicamente por cilindros de PS hexagonalmente empacotados e dispersos na matriz de PB. As blendas deste copolímero com hPVME apresentam também microdomínios cilíndricos de PS em arranjo bastante regular, porém em várias áreas examinadas são também observadas projeções características de domínios lamelares.

A morfologia do copolímero SBS PAL, que possui 70% em massa de PS, é constituída por lamelas alternadas de PS e PB, sendo também observados cilindros hexagonalmente empacotados de PB dispersos na matriz de PS em algumas regiões isoladas. Para a blenda contendo 10% em massa de hPVME é observada apenas a ocorrência de morfologia lamelar. Entretanto, a adição de 30 e 50% em massa de homopolímero promove a transição da morfologia lamelar para cilíndrica.

As blendas constituídas por SBS PAL e hPVME foram submetidas a tratamentos térmicos, para avaliar o efeito da temperatura no comportamento morfológico. Em todas as

---

blendas foi observada a formação de morfologia cilíndrica, além de macrodomínios originados pela segregação do homopolímero inicialmente solubilizado nos microdomínios de PS.

Os resultados de SAXS para o SBS Kraton e blendas indicaram a existência de estruturas de rede cilíndrica em empacotamento hexagonal, confirmando assim os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão. É proposto neste caso que o intumescimento dos microdomínios de PS por hPVME é característico de solubilização localizada. As blendas de SBS PAL apresentaram valores típicos para dois tipos de estruturas de rede: lamelar e cilíndrica em empacotamento hexagonal. A partir desses resultados é proposto que apenas uma fração de homopolímero é solubilizada de maneira uniforme nos microdomínios de PS.

---

**ABSTRACT**

In this work, a morphological study of a block copolymer/homopolymer blend, poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) (SBS)/poly(vinylmethylether) (hPVME) is presented. The homopolymer is considered a good solvent for the PS block and a non-solvent for the PB block.

The polymers used in this work were characterized by proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermogravimetric analysis (TGA), and infrared spectroscopy (IR).

The results from the IR analysis indicated that all the blend compositions studied are miscible. On the other hand, by DSC it was possible to detect the coexistence of, at least, three amorphous phases in these samples: one corresponding to the SBS copolymer, the other one, to a miscible mixture of the PS blocks and hPVME, and a third one related to segregated domains of hPVME.

The morphology of the block copolymer and the derived blends were studied mainly by transmission (TEM) and scanning (SEM) electron microscopies, and X-ray small angle scattering (SAXS). It was also investigated the effect of the PS content in the copolymer, the molecular weight and concentration of the homopolymer, and the temperature of the blends preparation on the blends morphology.

TEM results showed that the triblock SBS Kraton copolymer, with 30 wt% of PS, presents a morphology consisting basically of PS cylinders hexagonally packed in the PB matrix. The blends derived from this copolymer with hPVME also showed cylindrical microdomains of PS in a very regular arrangement, however, in some regions, the projections characteristic of lamellar domains were also observed.

The morphology of the SBS PAL copolymer, with 70 wt% of PS, is constituted of alternating lamellae of PS and PB, and in some isolated regions, also of hexagonally packed PS cylinders immersed in the PS matrix. For the blend containing only 10% in weight of hPVME, it is mainly observed the occurrence of the lamellar morphology. Nevertheless, the addition of 30% to 50% in weight of the homopolymer promotes the lamellar-cylindrical morphology transition.

Blends formed by SBS PAL and hPVME were submitted to thermal treatments in order to evaluate the effect of the temperature on its morphological behaviour. In all cases, the formation of cylindrical morphology and hPVME microdomains from the segregation of the homopolymer initially solubilized in PS microdomains were observed.

SAXS results for the SBS Kraton and the derived blends suggested the existence of cylindrical network structures in a hexagonal packing, corroborating the TEM results. In this respect, one proposes that the PS microdomains swollen by hPVME is characteristic of a localized solubilization. The SBS PAL blends showed typical values for the two network arrangements: lamellae and cylinders in hexagonal packing. From these results, it is suggested that only part of the homopolymer is uniformly solubilized into PS microdomains.

## I. INTRODUÇÃO

### *1.1. Conceitos fundamentais*

Os polímeros são essenciais à nossa vida, pois são constituintes importantes de todos os seres vivos. Estão presentes em nosso cotidiano, fazendo parte da constituição de alimentos, produtos têxteis, agrícolas, farmacêuticos, utensílios e materiais para embalagens, na forma de macromoléculas naturais ou sintéticas [1, 2].

Quando se deseja ressaltar o fato de que o polímero tem apenas um tipo de unidade química repetitiva em sua composição, usa-se a expressão homopolímero. No caso de haver mais de um tipo de unidade química repetitiva, este é designado como copolímero [3].

Os copolímeros cujas unidades químicas não seguem qualquer ordenação, dispendo-se ao acaso, são chamados de copolímeros estatísticos. Por outro lado, quando há perfeita regularidade de constituição, ou seja, quando as diferentes unidades químicas estão dispostas de modo alternado, são chamados de copolímeros alternados. Quando um número grande de unidades químicas iguais formam blocos na macromolécula, o polímero é denominado copolímero em bloco. No caso particular desses blocos existirem como ramificações poliméricas do esqueleto principal da macromolécula, o copolímero é dito “graftizado” ou enxertado [3].

A Figura 1 fornece uma representação esquemática das cadeias macromoleculares em homopolímero e copolímeros [3, 4].

### *1.2. Copolímeros bloco*

Os copolímeros bloco são formados pelo arranjo linear de vários blocos de comonomeros, ou seja, um copolímero bloco é a combinação de dois ou mais blocos de polímeros unidos cabeça a cauda por ligações covalentes [3, 5, 6]. Dentre os métodos gerais para síntese de copolímeros bloco, a polimerização aniônica tem se mostrado mais eficiente na preparação de copolímeros aproximadamente monodispersos e com estruturas bem definidas [7, 8].

Dentro da classe dos copolímeros bloco, há uma variedade de arquiteturas moleculares possíveis; algumas delas podem ser observadas na Figura 2 [4, 9].

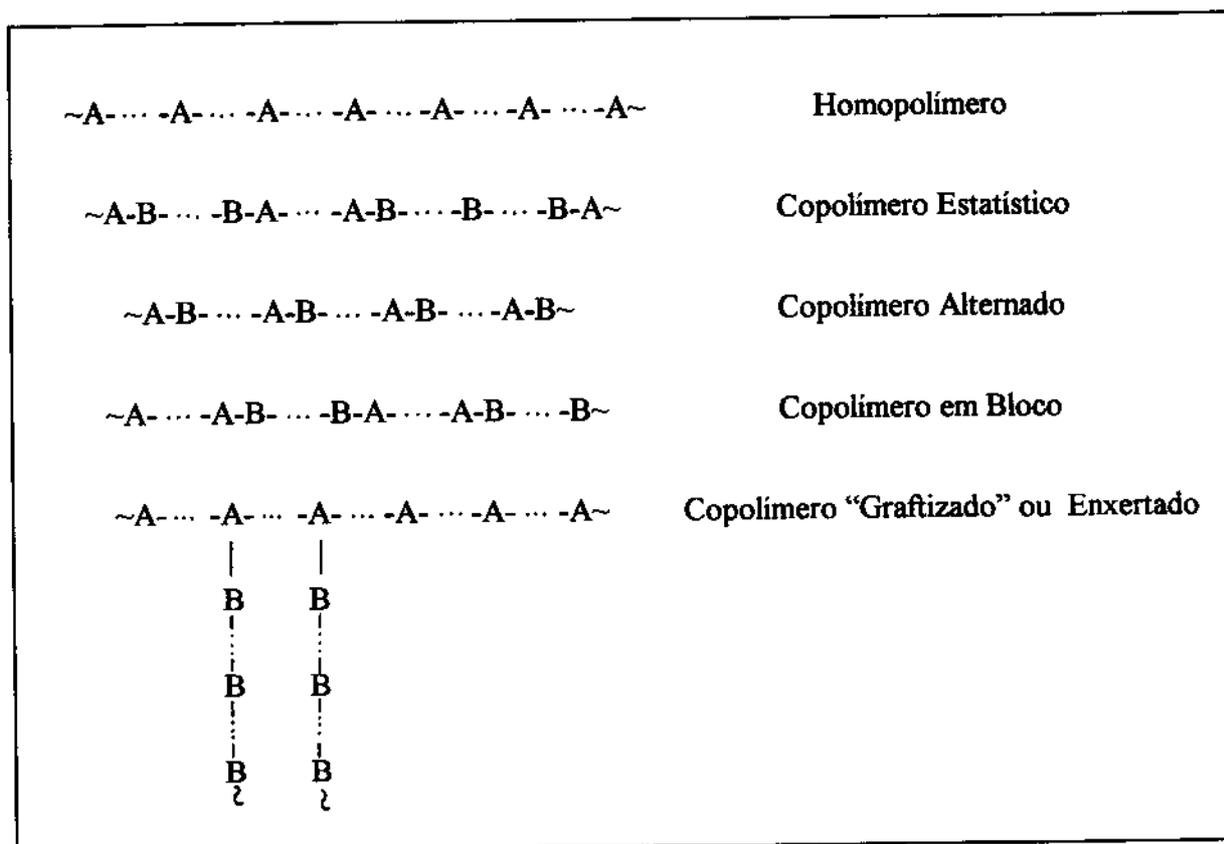


Figura 1 – Representação esquemática das cadeias macromoleculares em um homopolímero e copolímeros [3, 4].

Algumas das aplicações dos copolímeros bloco incluem adesivos, aditivos em borrachas, agentes compatibilizantes em blendas poliméricas, agentes emulsificantes, modificadores de impacto, revestimentos e membranas [7, 10, 11].

Os copolímeros bloco constituem uma importante classe de materiais multicomponentes, sendo sua morfologia e suas propriedades mecânicas extensivamente estudadas nos últimos anos [11, 12, 13, 14, 15, 16]. A separação de fases em copolímeros contendo blocos imiscíveis fornece propriedades mecânicas comercialmente importantes, destacando-se como exemplo os elastômeros termoplásticos [17].

A estrutura particular de duas fases de copolímeros dibloco e tribloco é uma consequência da separação de microfases causada pela imiscibilidade geralmente observada entre os blocos constituintes do copolímero [5, 12, 14, 18]. As ligações covalentes que unem os blocos são fatores determinantes do comportamento de fases apresentado por esses materiais. Estas ligações restringem a separação macroscópica dos blocos de polímeros quimicamente diferentes, impondo a formação de microdomínios.

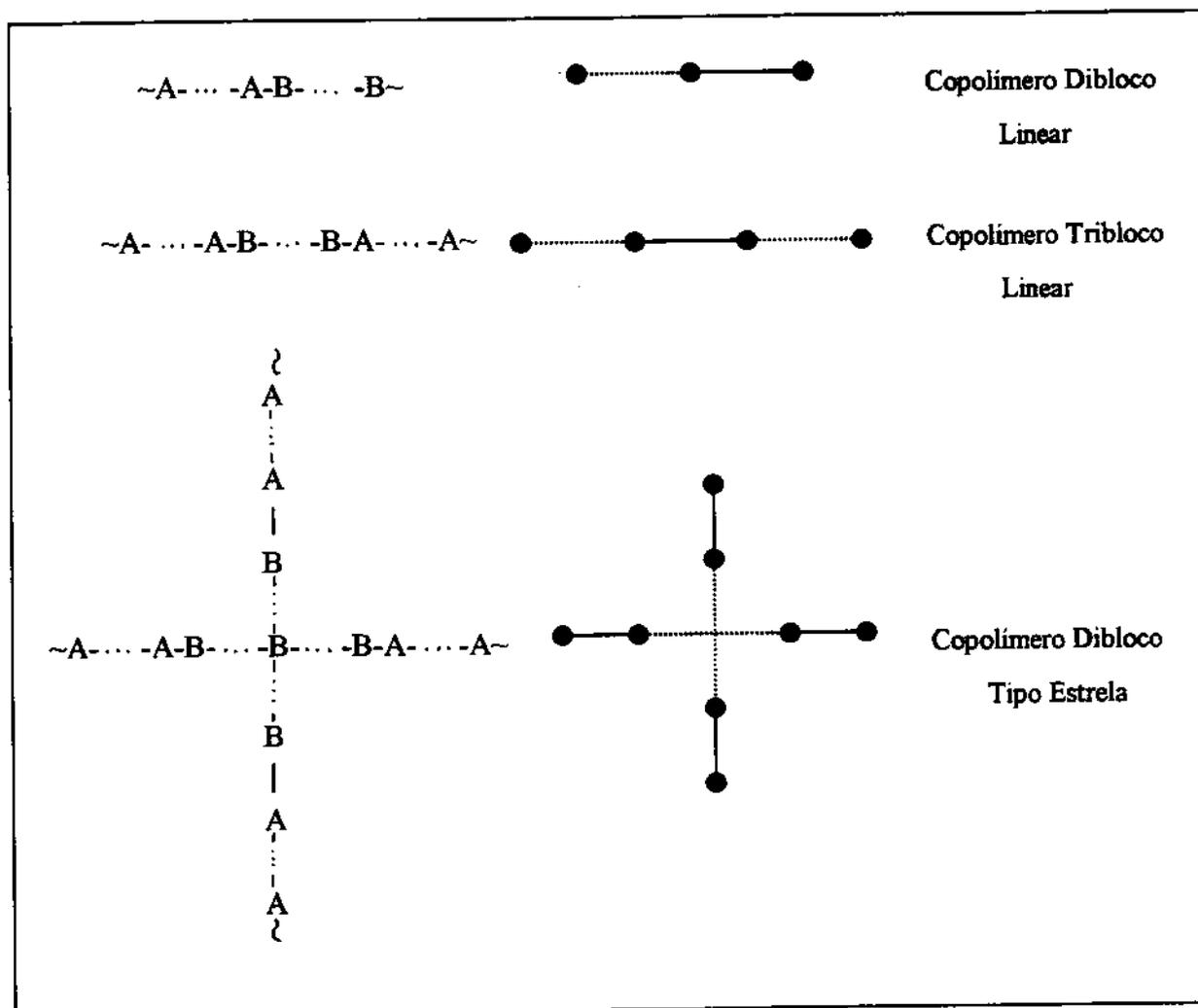


Figura 2 – Algumas arquiteturas moleculares de copolímeros bloco [4, 9].

O comportamento de equilíbrio de fases dos copolímeros bloco é normalmente expresso em termos da composição do polímero ( $\Phi$ ), ou seja, da fração volumétrica dos diferentes monômeros presentes na cadeia polimérica e do parâmetro reduzido  $\chi N$ , onde  $\chi$  é o parâmetro de interação de Flory-Huggins, o qual mede a energia envolvida na interação entre o par polímero-polímero e  $N$  é o grau de polimerização do polímero [17, 19, 20, 21]. Além disso, o fator temperatura deve ser também considerado [22].

Combinando-se os efeitos da variação de  $\chi N$  e  $\Phi$  é obtido um diagrama de fases teórico baseado no copolímero dibloco poli(estireno-*b*-isopreno) (SI), o qual é apresentado na Figura 3. Diagramas de fases semelhantes têm sido também encontrados para outras arquiteturas de copolímeros [19, 23].

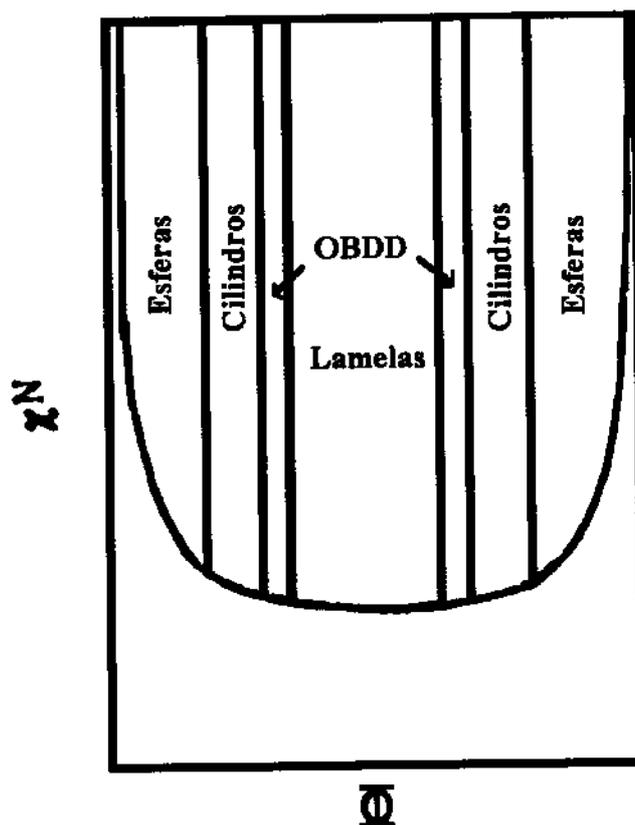


Figura 3 - Representação esquemática do diagrama de fases de um copolímero dibloco SI, mostrando as diferentes morfologias: esferas em retículo cúbico de corpo centrado, cilindros hexagonalmente empacotados, OBDD e lamelas [19, 23, 24].

Como pode ser observado na Figura 3, quando  $\chi$  ou  $N$  são muito baixos, os fatores entrópicos são dominantes e têm-se um sistema homogêneo de uma única fase. Por outro lado, quando o produto  $\chi N$  atinge certo valor, representado pela curva da Figura 3, os fatores entálpicos são dominantes; os blocos do copolímero deixam de ser miscíveis e se arranjam em microdomínios distintos [15, 17]. À medida que a fração volumétrica de um bloco varia, os microdomínios se arranjam em morfologias esférica, cilíndrica, diamante duplo bicontínuo ordenado (OBDD) e lamelar [22, 24]. A morfologia dos microdomínios formados é portanto dependente, nestas condições, da composição do copolímero.

De maneira geral, quando as frações volumétricas dos dois componentes do copolímero dibloco são comparáveis, domínios lamelares alternados são formados. Quando a composição do copolímero varia assimetricamente, uma curvatura da interface que separa os microdomínios é introduzida no sistema, de forma que são observadas as morfologias OBDD, cilindros hexagonalmente empacotados ou esferas em retículo cúbico de corpo centrado [25,

26]. Esta mudança de curvatura interfacial é atribuída ao balanço entre contribuições da entropia conformacional dos blocos em diferentes microdomínios e da energia livre interfacial.

Segundo a literatura, a morfologia OBDD é observada em uma estreita faixa de composição em copolímeros dibloco. Por exemplo, a morfologia OBDD, até o momento foi obtida apenas em copolímeros dibloco SI e poli(estireno-*b*-butadieno) (SB), dentro da faixa de composição de 28 a 33% (em volume) de poliestireno (PS) e em outra de 62 a 66% (em volume) de PS [27].

A Figura 4 mostra uma representação esquemática das várias morfologias que podem ser formadas por um copolímero tribloco do tipo ABA. Inicialmente observa-se a existência de esferas de A dispersas na matriz formada por blocos de B. Quando o conteúdo de A é aumentado, a morfologia muda de esferas para cilindros de A dispersos na fase contínua formada por blocos de B. Quando as frações volumétricas de A e B são aproximadamente iguais, observa-se a formação de uma morfologia constituída por lamelas alternadas de A e B. Com maior aumento no conteúdo de A, forma-se uma fase contínua deste bloco, na qual são dispersos cilindros ou esferas de B [28].

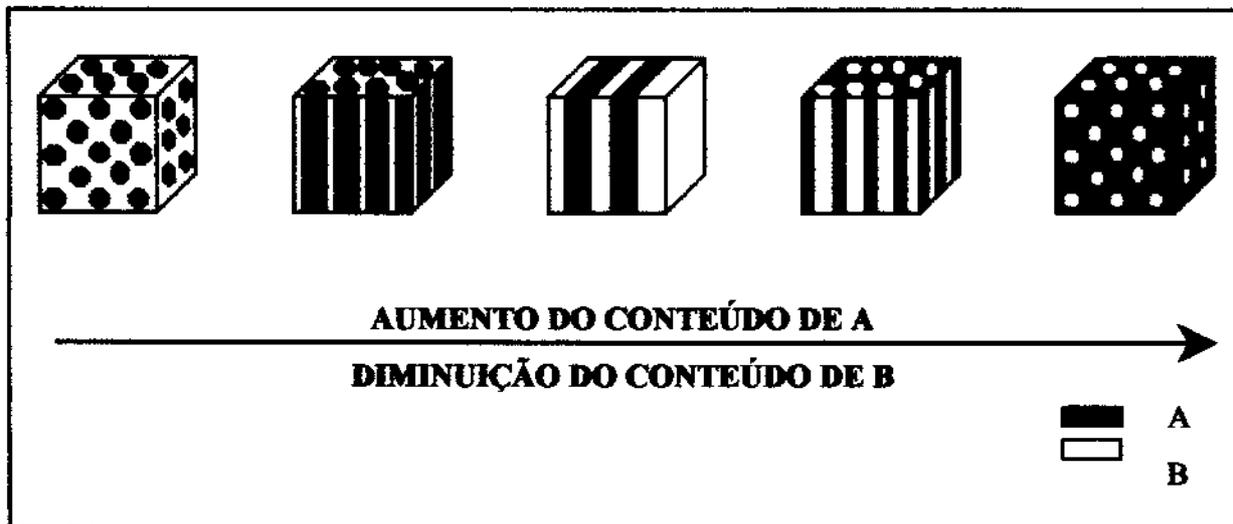


Figura 4 – Representação esquemática das várias morfologias que podem ser formadas por um copolímero tribloco do tipo ABA [28].

As várias morfologias apresentadas por copolímeros bloco apresentam diferentes periodicidades. A morfologia lamelar em copolímeros bloco é periódica em apenas uma direção, com ambos componentes contínuos em apenas duas direções, enquanto que a morfologia cilíndrica é periódica em duas direções, com apenas o componente majoritário

contínuo em três direções. A morfologia esférica é periódica em três direções, mas apenas o componente majoritário é contínuo. Na morfologia OBDD, a qual é característica de copolímeros dibloco lineares e do tipo estrela, os componentes minoritário e majoritário são periódicos e contínuos em três direções. Especificamente, os dois componentes da morfologia OBDD estão arranjados em redes interpenetrantes, cada qual com simetria de diamante cúbico [26].

### L2.1. Copolímero tribloco poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS)

O copolímero tribloco poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) tem atraído considerável atenção desde 1965, quando foi introduzido no mercado pela SHELL [16, 29].

A estrutura característica de duas fases do copolímero SBS é uma consequência da separação de microfases causada pela imiscibilidade entre os segmentos de PS e polibutadieno (PB) e é responsável por suas propriedades físicas peculiares [14, 16]. Na Figura 5 está representada a estrutura química do SBS [30].

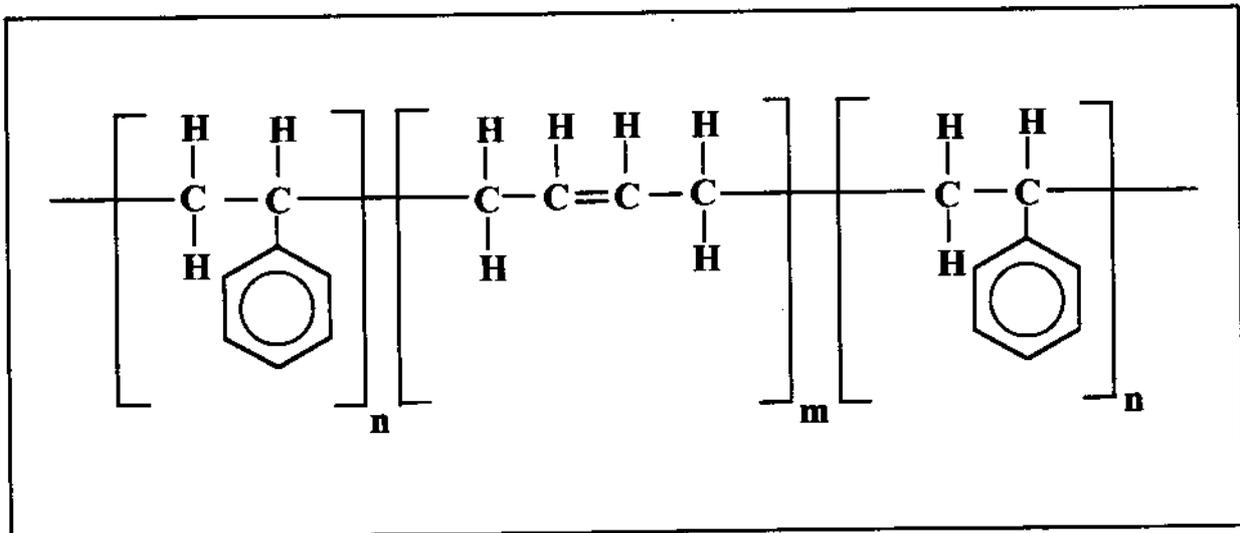


Figura 5 – Representação da estrutura química do copolímero tribloco poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS) [30].

Segundo a literatura, as propriedades mecânicas do SBS do tipo estrela, com conteúdo de 25% em massa de PB e de morfologia lamelar é função da orientação das lamelas. Quando as lamelas são ordenadas, o SBS revela maior resistência ao impacto e maior alongação na

fratura em relação ao mesmo polímero apresentando lamelas onduladas. Entretanto, esta última morfologia é responsável pela maior rigidez e resistência ao calor [16].

Em relação ao copolímero tribloco SBS contendo 28% em massa de PS e morfologia constituída por cilindros de PS dispersos na matriz de PB, uma transição de plástico para borracha é normalmente observada, quando este polímero é submetido a estiramento em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PS ( $T_g$  de aproximadamente 100 °C). Inicialmente a amostra comporta-se como um plástico, mas após atingir a tensão máxima, esta exhibe alta deformação elástica. O processo envolve quebra ou fragmentação dos longos cilindros vítreos de PS, resultando em cilindros mais curtos. Durante o estiramento, os cilindros de PS atuam como cargas de reforço, uma vez que estão interconectados às cadeias de PB. A alta elasticidade desaparece quando a amostra é estirada em temperaturas acima da  $T_g$  do PS [14].

Os copolímeros tribloco SBS contendo maior conteúdo de PB em relação a PS são conhecidos como elastômeros termoplásticos, pois apresentam as mesmas características de processamento de termoplásticos convencionais, bem como as propriedades usuais de uma borracha [3, 31]. Nestes elastômeros termoplásticos, os segmentos de PS são de natureza termoplástica, apresentando temperatura de transição vítrea bem acima da temperatura ambiente ( $T_g \approx 100$  °C), enquanto que a fase de PB, com comportamento verdadeiramente elastomérico, apresenta temperatura de transição vítrea bem abaixo da temperatura ambiente ( $T_g \approx -40$  °C) [5, 7, 32, 33, 34].

Em função de suas características termoplásticas e elastoméricas, o SBS se apresenta como um produto de grande versatilidade, abrangendo uma vasta gama de aplicações, tais como: modificações de polímeros, aditivos para plásticos de engenharia e elastômeros vulcanizáveis, peças técnicas, artigos médico-hospitalares, modificação de asfalto para impermeabilização e pavimentação, adesivos, além de sua principal aplicação, como compostos para injeção de solados [7]. Por outro lado, este copolímero possui a desvantagem de apresentar pouca estabilidade ao calor e à radiação ultravioleta devido à presença de uma grande quantidade de ligações alifáticas insaturadas nos segmentos de PB [35].

O SBS é preparado pela polimerização aniônica, a qual se processa através de um controle restrito sobre a estrutura e a massa molar dos blocos. Polimerizações com iniciador seqüencial e bifuncional produzem copolímeros tribloco com estrutura pura (poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poliestireno). Um terceiro processo, a tecnologia de acoplamento, primeiro prepara seqüencialmente o copolímero dibloco (SB), e em seguida, os terminais reativos do

copolímero dibloco SB são acoplados quimicamente para formar o copolímero tribloco SBS. A ineficiência na reação de acoplamento pode resultar na presença de copolímero dibloco SB residual no copolímero tribloco [7].

### 1.3. *Blendas poliméricas*

Blenda polimérica é definida como uma mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros sem que exista elevado grau de ligações químicas entre eles.

Misturar polímeros constitui um recurso tecnológico importante, uma vez que possibilita obter materiais com características mais adequadas para determinadas aplicações a partir de polímeros disponíveis comercialmente [36, 37].

Os três métodos mais comuns para obtenção de blendas poliméricas são: mistura em solução; mistura mecânica e síntese de um polímero na presença de outro. No primeiro caso os componentes da blenda são solubilizados em um solvente comum, que é então evaporado para obtenção da mistura sólida. Este é um método utilizado principalmente em escala de laboratório e apresenta como principal desvantagem a interferência do solvente na morfologia do material. Na mistura mecânica, os polímeros são misturados no estado sólido ou fundido. Este é um procedimento bastante utilizado em escala industrial. O método de síntese de um polímero na presença de outro é ainda pouco empregado em escala industrial, mas tem adquirido grande importância na preparação de materiais especiais, tais como reticulados poliméricos interpenetrantes e copolímeros [37].

As propriedades das blendas dependem, primeiramente, da miscibilidade dos componentes envolvidos. Para polímeros miscíveis, as propriedades das blendas podem ser tanto aditivas como podem ocorrer efeitos sinérgicos ou antagônicos. No caso onde os componentes são imiscíveis, as propriedades da blenda dependerão não somente das propriedades de cada componente, mas também da morfologia e da adesão na interface polímero-polímero, uma vez que esta afeta as propriedades mecânicas finais do material [38].

Os fatores termodinâmicos responsáveis pela solubilização de um homopolímero no interior dos microdomínios do bloco miscível do copolímero é determinada pela energia livre molar de Gibbs ( $\overline{\Delta G_m}$ ), através da seguinte expressão [37]:

$$\overline{\Delta G_m} = \overline{\Delta H_m} - T\overline{\Delta S_m} \quad (1)$$

onde  $T$  é a temperatura absoluta,  $\overline{\Delta H}_m$  e  $\overline{\Delta S}_m$  são a entalpia e a entropia molar de mistura, respectivamente.

Portanto, de maneira geral para uma mistura miscível,  $\overline{\Delta G}_m$  deve ser negativa e ainda satisfazer a um requisito adicional:

$$\left. \frac{\partial^2 \overline{\Delta G}_m}{\partial \Phi_i^2} \right|_{T,P>0} > 0 \quad (2)$$

onde  $\Phi_i$  é a composição (fração volumétrica) do componente  $i$  e  $P$  é a pressão.

Para misturas poliméricas de dois componentes, a entropia de mistura é dada por:

$$\overline{\Delta S}_m = -R \left[ \left( \frac{\Phi_1}{N_1} \right) \ln \Phi_1 + \left( \frac{\Phi_2}{N_2} \right) \ln \Phi_2 \right] \quad (3)$$

onde  $N_i$  é o número de unidades repetitivas por cadeia polimérica ou grau de polimerização.

O efeito da massa molar dos componentes sobre a miscibilidade pode ser verificado através da entropia de mistura. Para cadeias poliméricas muito grandes a entropia combinatorial tende a zero. Como consequência, os polímeros só serão miscíveis se a entalpia de mistura for favorável, isto é, se a entalpia de mistura for nula ou negativa. Na maioria das vezes a mistura é endotérmica, exceto em casos onde há interações específicas entre as diferentes cadeias poliméricas. A contribuição entálpica para a energia livre de mistura é dada por:

$$\overline{\Delta H}_m = RT\chi_{12}\Phi_1\Phi_2 \quad (4)$$

onde  $\chi_{12}$  é o parâmetro de interação de Flory-Huggins entre os componentes 1 e 2.

### 1.3.1. Blendas de homopolímeros hPS e hPVME

A maior parte dos pares poliméricos, com estruturas de cadeias longas, são imiscíveis entre si devido a sua pequena entropia de mistura. Contudo, algumas blendas poliméricas mostram comportamento de miscibilidade incomum, quando há interação específica entre os polímeros componentes da mistura, levando a um calor de mistura

exotérmico [39, 40]. Na maioria das misturas poliméricas miscíveis conhecidas, o grau de miscibilidade diminui com o aumento da temperatura, ocorrendo o comportamento descrito por Mínima Temperatura Crítica de Solução (LCST) [39, 41].

Blendas de homopoliestireno (hPS) e homopoli(éter metil vinílico) (hPVME) são ótimos exemplos de comportamento LCST, e têm atraído muita atenção devido a sua miscibilidade em uma ampla faixa de concentração [42]. A miscibilidade é devido à existência de uma interação específica (do tipo pontes de hidrogênio) entre o grupo fenila do hPS, que se comporta como um doador de elétrons, e o oxigênio do éter do hPVME, como receptor de elétrons [39, 40, 41, 43].

Além da composição da blenda existem ainda outros fatores que interferem na sua miscibilidade, tais como: i) massas molares dos homopolímeros; ii) tipo de solvente utilizado na preparação da blenda e iii) temperatura [44].

Hsu e colaboradores [44] realizaram o estudo espectroscópico de blendas de hPS ( $\overline{M}_w = 3,7 \times 10^4$ ,  $5,0 \times 10^4$  e  $17,5 \times 10^4$  g/mol) e hPVME ( $\overline{M}_w = 9,9 \times 10^4$  g/mol), variando a composição, solvente (tolueno, clorofórmio e tricloroetileno) e temperatura. Os autores concluíram que certas características espectrais são sensíveis à miscibilidade, sendo esta dependente do solvente utilizado que interfere na cinética de separação de fases, ou seja, são obtidas blendas miscíveis quando tolueno é utilizado como solvente e blendas imiscíveis no caso de clorofórmio e tricloroetileno. Em relação à temperatura, os autores utilizaram várias temperaturas para a preparação das blendas. De maneira geral, foi observado que as posições das bandas do hPVME não são alteradas, mas suas intensidades relativas variam substancialmente. A banda à  $1.107 \text{ cm}^{-1}$  domina no caso de blendas preparadas a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , indicando imiscibilidade. Contudo a banda a  $1.085 \text{ cm}^{-1}$  domina a baixas temperaturas ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), indicando miscibilidade. As blendas com 15, 50, 64 e 84% de hPS obtidas por evaporação de soluções de tolueno, apresentaram miscibilidade, porém as blendas obtidas em clorofórmio e tricloroetileno, apresentaram imiscibilidade em todas as concentrações.

Jabbari e colaboradores [38] investigaram o efeito da massa molar de hPS ( $\overline{M}_w = 1,5 \times 10^4$  a  $3,0 \times 10^6$  g/mol) e hPVME ( $\overline{M}_w = 9,9 \times 10^4$  g/mol) e das suas polidispersidades na interdifusão em uma interface entre os polímeros, utilizando a técnica de espectroscopia na região de infravermelho de reflexão total atenuada. Os autores concluíram que o processo de interdifusão é controlado pelo tempo de relaxação da matriz de hPS e que depende fortemente da massa molar do hPVME, o componente de maior mobilidade. O coeficiente de interdifusão é inversamente relacionado à massa molar do hPVME.

Paul e colaboradores [41] estudaram a miscibilidade das blendas de hPS ( $\overline{M}_w = 3,5 \times 10^5$  g/mol) e hPVME ( $\overline{M}_w = 9,9 \times 10^4$  g/mol), adicionando-se comonômeros acrilonitrila (AN), anidrido maleico (MA) e ácido acrílico (AA) ao hPS. Os autores observaram que mesmo copolímeros contendo pequenas quantidades de comonômeros apresentaram aumento na temperatura de separação de fases da blenda, sendo este efeito crescente na ordem MA, AN e AA.

### L3.2. Blendas de homopolímeros e copolímeros bloco

Blendas constituídas por homopolímeros imiscíveis dificilmente produzem materiais com propriedades úteis através de simples blendagem, devido à limitada adesão entre as fases. Copolímeros bloco podem ser introduzidos como aditivos em blendas de homopolímeros imiscíveis com o objetivo de garantir a adesão interfacial entre as fases e obter a combinação desejada de suas propriedades.

Por outro lado, blendas formadas por copolímeros bloco e homopolímeros apresentam um comportamento de fases complexo devido ao acoplamento de duas transições de fases: a chamada transição de microfases, a qual é induzida pelo próprio copolímero bloco; e a transição de macrofases, originada pela separação das fases de copolímero e homopolímero, em condições de imiscibilidade entre eles [42, 45, 46].

A miscibilidade de uma blenda constituída por um homopolímero de composição química idêntica a um dos blocos do copolímero é função dos seguintes parâmetros: i) energia de contato ou tensão interfacial, entre os diferentes componentes na interface que separa os microdomínios; ii) entropia combinatorial entre as cadeias do copolímero bloco e as cadeias do homopolímero e iii) entropia conformacional das cadeias do copolímero bloco e do homopolímero [45, 47].

Estudos de blendas binárias de um copolímero bloco e um homopolímero têm levado ao entendimento dos fatores que influenciam seu comportamento de fases. As características morfológicas das blendas dependem da temperatura, composição da blenda, estrutura do copolímero bloco e das massas molares do copolímero e do homopolímero [36, 45].

Existem vários trabalhos na literatura que relatam o fenômeno de solubilização de homopolímeros dentro de microdomínios dos copolímeros bloco [25, 45, 46, 48, 49, 50].

Polímeros miscíveis possuem uma única fase. Por outro lado, polímeros imiscíveis tendem a separar fases, originando misturas heterogêneas.

Uma das situações mais estudadas é definida quando o homopolímero adicionado apresenta a mesma estrutura química de um dos componentes constituintes do copolímero bloco. Esta pode ser representada pelo trabalho realizado por Hashimoto e colaboradores [45], que investigaram a estrutura ordenada de misturas binárias do copolímero tribloco SBS ( $\bar{M}_n = 61,6 \times 10^3$  g/mol) contendo 28% de PS, e dos homopolímeros hPS ( $\bar{M}_n = 2,8 \times 10^3$  g/mol) e poli( $\alpha$ -metil estireno) (hP $\alpha$ MS) ( $\bar{M}_n = 3,2 \times 10^3$  g/mol), através de microscopia eletrônica de transmissão e espalhamento de raios-X a baixo ângulo. Os autores argumentam que o homopolímero adicionado, hPS ou hP $\alpha$ MS, é solubilizado no interior dos microdomínios de PS do copolímero tribloco, porém sua distribuição é diferente para cada homopolímero. Os resultados indicaram que o hP $\alpha$ MS não é solubilizado uniformemente, localizando-se no centro dos microdomínios de PS do copolímero, sendo tal solubilização não uniforme atribuída às interações repulsivas entre estas cadeias. Segundo os autores, uma tendência do hP $\alpha$ MS ser distribuído uniformemente no interior dos microdomínios de PS foi observada quando a temperatura era aumentada, pois neste caso as interações repulsivas diminuem. Por outro lado, foi observado que o hPS solubiliza-se uniformemente nos microdomínios de PS do copolímero, uma vez que a morfologia apresentada por esta blenda é bastante regular.

De maneira geral, é bem estabelecido que a razão entre as massas molares do homopolímero ( $\bar{M}_n_H$ ) e o segmento do copolímero bloco compatível ( $\bar{M}_n_C$ ),  $\sigma = \bar{M}_n_H / \bar{M}_n_C$ , é um fator determinante no grau de solubilização de homopolímero no interior dos microdomínios do copolímero bloco [36, 48].

Mayes e colaboradores [25] estudando a distribuição espacial de hPS ( $\bar{M}_w = 52 \times 10^3$  g/mol) e poli(metacrilato de metila) (hPMMA) ( $\bar{M}_w = 9,2 \times 10^3$  e  $64 \times 10^3$  g/mol) adicionados ao copolímero dibloco poli(estireno-*b*-metacrilato de metila) (SMMA) ( $\bar{M}_w = 91 \times 10^3$  g/mol) contendo 50% de PS, observaram os seguintes comportamentos: i) quando a massa molar do homopolímero (hPS ou hPMMA) adicionado é comparável à massa molar do bloco correspondente (PS ou PMMA) do copolímero, o homopolímero não é distribuído uniformemente no interior dos microdomínios do copolímero bloco, localizando-se nos centros dos microdomínios; ii) quando a massa molar do homopolímero (hPS ou hPMMA) adicionado for menor que a massa molar do bloco (PS ou PMMA) do copolímero, o homopolímero comporta-se como um solvente, misturando-se mais uniformemente no interior dos

microdomínios do copolímero bloco; iii) quando a massa molar do homopolímero (hPS ou hPMMA) adicionado for muito maior que a massa molar do copolímero, o homopolímero é excluído dos microdomínios, formando fases dispersas. Desta forma, somente será possível uma solubilização significativa, quando  $\overline{Mn}_H/\overline{Mn}_C$  for menor ou igual a um [36, 48].

Thomas e colaboradores [51, 52, 53, 54] estudaram blendas hPS/SI e hPS/SB, variando a massa molar do hPS de  $2,1 \times 10^3$  a  $3,7 \times 10^4$  g/mol e do copolímero dibloco SB de  $2,0 \times 10^4$  a  $16 \times 10^4$  g/mol. Os autores concluíram que nas blendas hPS/SB, onde a concentração do copolímero bloco é relativamente baixa, a variação da massa molar do hPS tem como resultado a mudança de morfologia da blenda. Por exemplo, a diminuição da massa molar do hPS em blendas contendo concentração fixa de 7% em massa de SB simétrico (massa molar de  $8,7 \times 10^4$  g/mol e fração volumétrica de PS de 50%) causou mudança de morfologia lamelar ( $\overline{Mn}_H/\overline{Mn}_C=0,87$ ) para cilíndrica ( $\overline{Mn}_H/\overline{Mn}_C=0,71$ ) e esférica ( $\overline{Mn}_H/\overline{Mn}_C=0,18$  e  $0,41$ ). Estes resultados indicam também que quando  $\overline{Mn}_H/\overline{Mn}_C$  for menor que 1, o homopolímero pode efetivamente misturar-se com os segmentos do bloco miscível. Resultado semelhante foi também obtido por Hashimoto e colaboradores [46], que estudaram algumas misturas binárias de hPS ( $\overline{Mn}=2,2 \times 10^3$  g/mol) e o copolímero dibloco SI ( $\overline{Mn}=3,2 \times 10^4$  g/mol).

Uma outra situação envolve a adição de um homopolímero contendo estrutura química diferente em relação aos constituintes do copolímero bloco. Como exemplo tem-se o trabalho também realizado por Hashimoto e colaboradores [49], que estudaram a adição de homopoli(óxido de 1,4-fenil 2,6-dimetila) (hPPO) ( $\overline{Mn}=1,17 \times 10^4$  g/mol) a dois tipos de copolímeros dibloco SI, diferindo no conteúdo de PS e na morfologia dos microdomínios. Quando o copolímero SI ( $\overline{Mn}=17,6 \times 10^4$  g/mol) contém 85% de PS, a morfologia é formada por microdomínios esféricos de poliisopreno (PI) dispersos em uma matriz de PS. Por outro lado, quando o copolímero SI ( $\overline{Mn}=52,4 \times 10^4$  g/mol) contém 52% de PS, a morfologia é formada por lamelas alternadas de PS e PI. A interação energética favorável entre o hPPO e os blocos de PS, favorece a miscibilidade entre o homopolímero hPPO com os blocos de PS. Desta forma, a adição de 10, 30, 50, 70 e 90% em massa de hPPO ao copolímero com 85% de PS manteve a morfologia de microdomínios esféricos de PI, e resultou na formação de uma mistura uniforme de cadeias de hPPO com os blocos de PS. Porém, a adição de 20, 40, 70 e 90% em massa de hPPO ao copolímero com 52% de PS causou uma transição de macrofases, pois foram verificadas regiões ricas em homopolímero e regiões ricas em SI. Entretanto, as

regiões contendo o copolímero apresentaram transição de microfases, que resultaram em morfologias lamelar, cilíndrica e esférica, em função da fração de homopolímero solubilizado.

A composição do homopolímero é portanto muito importante para entender a sua distribuição espacial no interior dos microdomínios do copolímero [45, 55]. Por exemplo, para a mistura binária de hPPO e o copolímero bloco SB, observa-se uma entalpia de mistura exotérmica que pode ser um importante fator termodinâmico para solubilização [56]. Contudo não há contribuição entálpica para uma mistura binária de hPS e copolímero bloco SB, onde o hPS e o segmento de PS do copolímero misturam-se atermicamente ( $\Delta H=0$ ) [56]. Com base na argumentação acima, é esperado que a quantidade de homopolímero que pode ser solubilizada aumente quando o homopolímero for quimicamente diferente, mas miscível com um dos polímeros do copolímero bloco [56, 57].

Xie e colaboradores [56] estudaram a miscibilidade da blenda constituída pelo copolímero tribloco SBS ( $\overline{M}_n=10,5 \times 10^4$  g/mol) contendo 48% de PS com hPVME ( $\overline{M}_n=3,7 \times 10^4$  g/mol) através de espalhamento de luz. A técnica utilizada no trabalho permitiu concluir que a blenda é miscível na faixa de composição de 10 a 90% em massa de hPVME. O hPVME adicionado é confinado, ou seja, é preferencialmente solubilizado no interior dos microdomínios de PS, devido a interação específica de hPVME com os blocos de PS do copolímero SBS. O confinamento do homopolímero é discutido com base na perda de entropia conformacional das suas cadeias no interior do copolímero, comparada com aquela no homopolímero puro. Foi observado também que a solubilidade de hPVME em microdomínios de PS é maior que a de hPS nesses microdomínios, o que comprova que a entalpia de mistura negativa contribui para a miscibilidade da blenda.

Os mesmos autores [48], estudando a mistura binária de três copolímeros tribloco SBS e poli(estireno-*b*-isopreno-*b*-estireno) (SIS) com hPVME ( $\overline{M}_w=6,3 \times 10^4$  g/mol), através de análise térmica e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, concluíram que a quantidade de hPVME que pode ser solubilizada é mais influenciada pelo conteúdo de PS, do que pela massa molar do copolímero bloco ( $\overline{M}_w=1,4 \times 10^4$ ,  $2,4 \times 10^4$  e  $2,8 \times 10^4$  g/mol). Embora a massa molar do hPVME seja várias vezes maior do que a do segmento de PS, as blends mostraram miscibilidade em uma ampla faixa de concentração de hPVME. Para o SBS com 28% de PS, a blenda apresentou miscibilidade com 10, 20 e 30% em massa de hPVME, enquanto que no SBS com 48% de PS a miscibilidade se estende até 80% em massa de hPVME.

#### 1.4. Métodos de caracterização morfológica

As técnicas mais utilizadas para o estudo morfológico de copolímeros bloco amorfos são: microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de força atômica (AFM), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), bem como técnicas de espalhamento de luz e de neutrons [9].

##### 1.4.1. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica que permite a observação direta do arranjo e das dimensões das microfases de copolímeros bloco imiscíveis e de suas blendas. Como a resolução desta técnica é da ordem de poucos nanômetros, é possível caracterizar estruturas de microdomínios de copolímeros bloco que possuem caracteristicamente dimensões de algumas dezenas de nanômetros.

Na Figura 6 são apresentados alguns sinais transmitidos quando um feixe de elétrons atinge uma amostra.

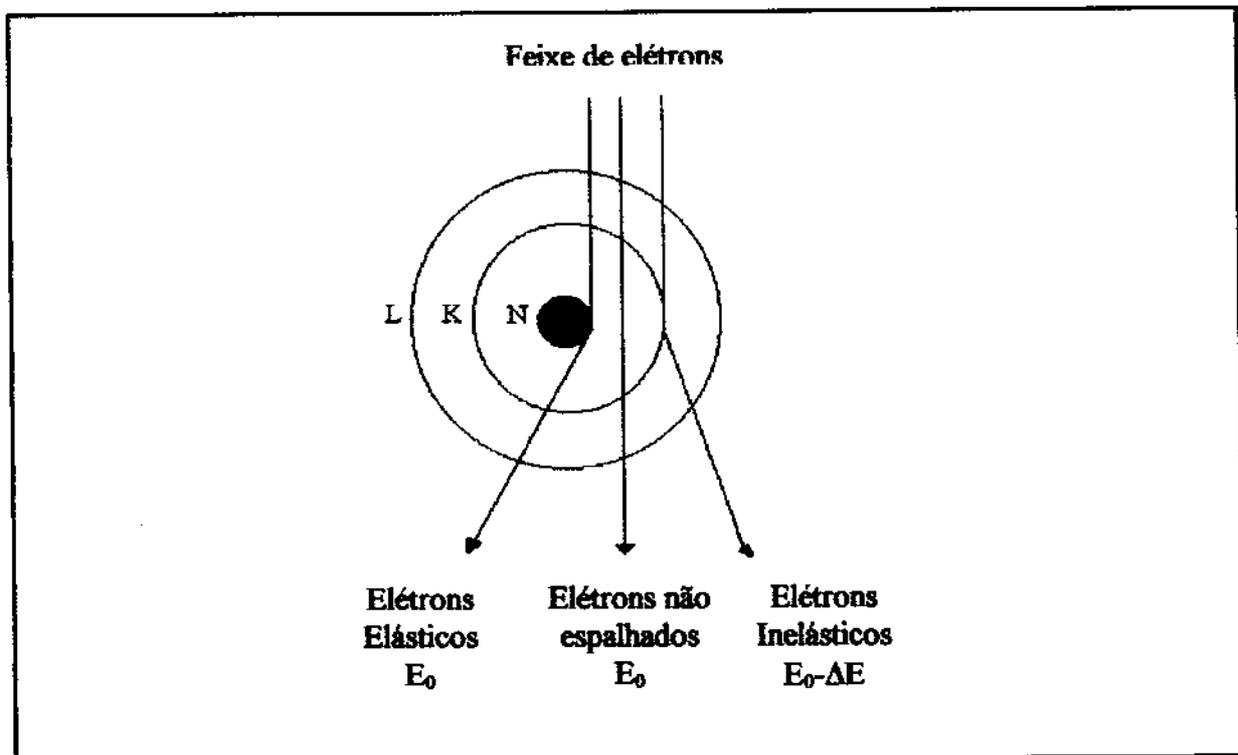


Figura 6 - Interação do feixe de elétrons com átomos da amostra, produzindo elétrons elásticos, inelásticos e transmitidos, onde  $E_0$  corresponde à energia inicial do feixe incidente e  $\Delta E$  corresponde à perda de uma fração de energia.

Os elétrons do feixe primário incidente podem ou não interagir com a amostra. Os elétrons que atravessam a amostra sem sofrer espalhamento, ou seja, os que não interagem com esta, não alteram sua direção ou energia, sendo os principais responsáveis pela formação das regiões claras da imagem. Os elétrons que interagem com a amostra, podem sofrer espalhamento elástico ou inelástico pelos átomos da amostra (Figura 6) [58].

O espalhamento elástico é causado por interações Coulômbicas, isto é interações eletrostáticas entre os elétrons do feixe e as cargas positivas dos núcleos da amostra. Nestas interações os elétrons do feixe incidente são desviados de sua direção sem sofrer perda de energia. O espalhamento inelástico, por sua vez, é resultante de vários tipos de interações que envolvem perda de energia. Colisões desse tipo entre elétrons do feixe e a amostra provocam um pequeno desvio da direção e perdem uma quantidade detectável de energia ( $\Delta E$ ).

Um diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão é apresentado na Figura 7.

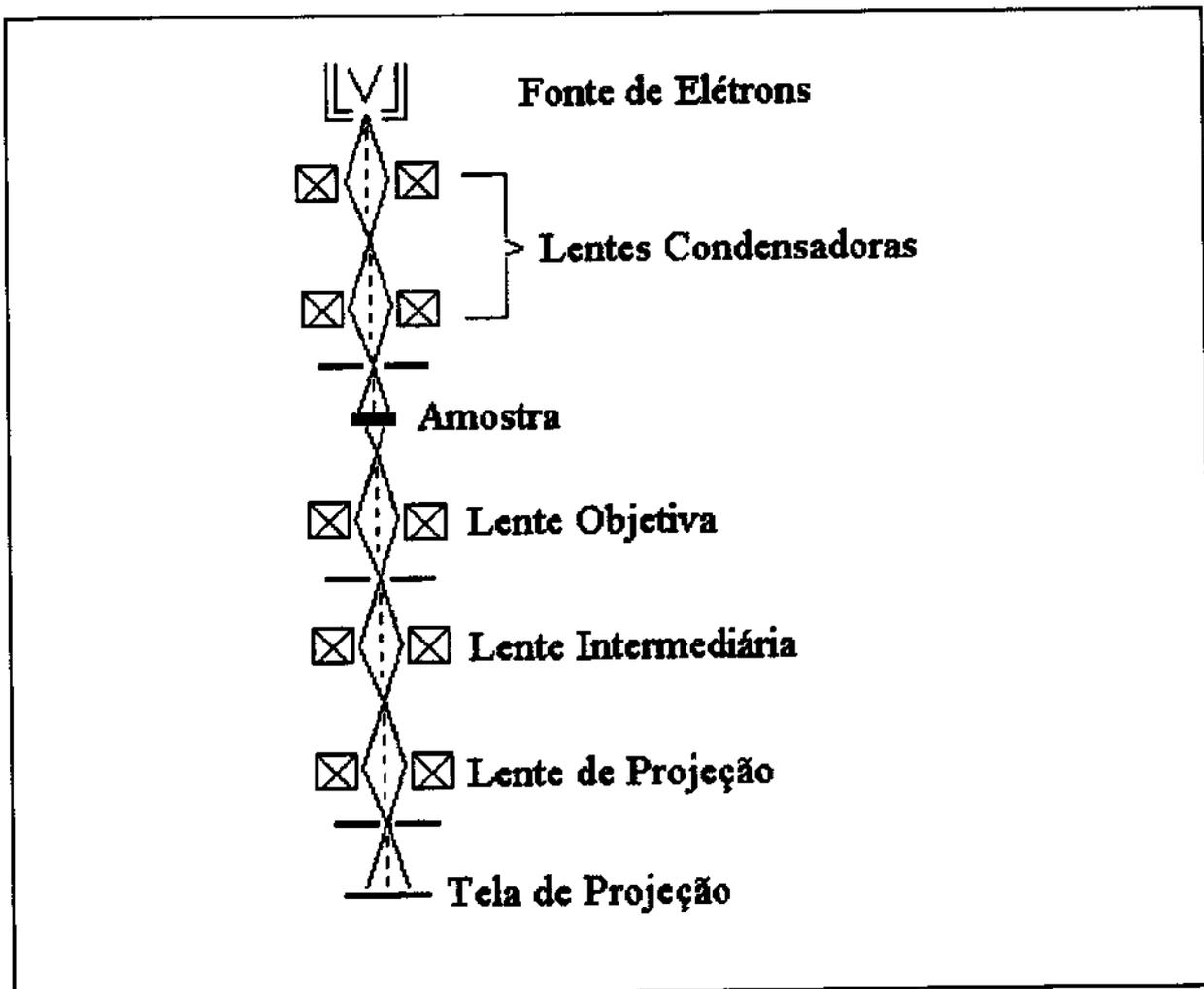


Figura 7 - Diagrama esquemático de um microscópio eletrônico de transmissão.

O microscópio eletrônico de transmissão é constituído por uma fonte de elétrons, sendo a fonte de radiação mais comum constituída por um filamento de tungstênio, o catodo. Os elétrons são emitidos por um processo termiônico, ou seja, o filamento é aquecido resistivamente a uma temperatura de aproximadamente 2800 °C e os elétrons são emitidos através de uma diferença de potencial entre o catodo, o anodo e um envólucro circular com uma abertura centrada na ponta do filamento (cilindro de Wehnelt), cuja função é controlar a emissão de elétrons da ponta do filamento [58].

O sistema de imagem do microscópio consiste basicamente de lentes objetiva, intermediária e projetora. Logo abaixo da fonte de elétrons estão dispostas duas lentes condensadoras que ajustam o diâmetro e o ângulo de convergência do feixe sobre a amostra. Os diafragmas associados a essas lentes controlam a intensidade de iluminação da amostra. A seguir encontra-se o porta-amostra, dentro do qual é colocada uma telinha de metal (Cu, Au ou Pt) de geralmente 3 mm de diâmetro, cuja função é suportar a amostra.

A lente objetiva é responsável pela focalização de detalhes finos da amostra e pela primeira ampliação. O diafragma da objetiva tem a principal função de bloquear os elétrons que sofreram espalhamento elástico a partir de um dado ângulo e, desta forma, melhorar o contraste da imagem. A lente intermediária, também chamada lente de difração, é utilizada para obter as figuras de difração resultantes das interações do feixe com a amostra. As lentes projetoras são responsáveis pela ampliação final da imagem.

A imagem em um microscópio eletrônico de transmissão convencional é formada principalmente por elétrons não espalhados e elétrons espalhados inelasticamente. As diferenças de espessura, densidade e/ou composição da amostra são responsáveis pelas regiões claras e escuras na imagem formada.

Amostras constituídas por elementos de alto número atômico apresentam alto grau de espalhamento elástico de elétrons, resultando em imagens de alto contraste. Porém, amostras constituídas por elementos de baixo número atômico, por exemplo polímeros, apresentam grande proporção de espalhamento inelástico, que reduz o contraste e a resolução da imagem devido aos diferentes comprimentos de onda dos elétrons espalhados. Com a finalidade de reduzir estes efeitos, a amostra é submetida a um coramento com elementos de número atômico maior. Porém, quando a amostra é espessa, as imagens obtidas não são nítidas, mesmo com o coramento, devido à ocorrência de espalhamentos múltiplos. Com a finalidade de solucionar este inconveniente, utiliza-se um acessório do microscópio ZEISS EM902, o qual consiste em um filtro magnético que exclui os elétrons inelásticos. Este sistema de filtro é

constituído por um espelho eletrostático e um prisma magnético acoplado à coluna. Pela objetiva passa apenas os elétrons espalhados a baixo ângulo, não espalhados e inelásticos. Estes são direcionados ao espelho através de uma lente projetora, de onde são refletidos para o prisma. O prisma dispersa os elétrons inelásticos com comprimentos de onda definidos em ângulos diferentes e podem então ser excluídos por uma segunda fenda, permitindo imagens de maior contraste que as convencionais [58].

#### I.4.1.1. Crioultramicrotomia

O principal requisito para a preparação das amostras para a microscopia eletrônica de transmissão é que as mesmas sejam suficientemente finas para diminuir a ocorrência de espalhamentos múltiplos. Contudo, a melhor espessura da amostra dependerá do tipo de material e do tipo de informação que é pretendida. Uma amostra adequada para observação em um microscópio eletrônico de transmissão deve ter preferencialmente uma espessura uniforme e ser representativa do interior do material que está sendo estudado [59].

O ultramicrotomo é um instrumento de corte, inicialmente desenvolvido para cortar secções de tecidos biológicos para microscopia óptica. Os ultramicrotomos modernos permitem a preparação de cortes regulares de espessura em torno de 100 nm (1000 Å) [59].

No ultramicrotomo a amostra, com uma área menor que 1mm<sup>2</sup>, é montada em um suporte que se move em direção a uma navalha fixa, como mostrado na Figura 8.

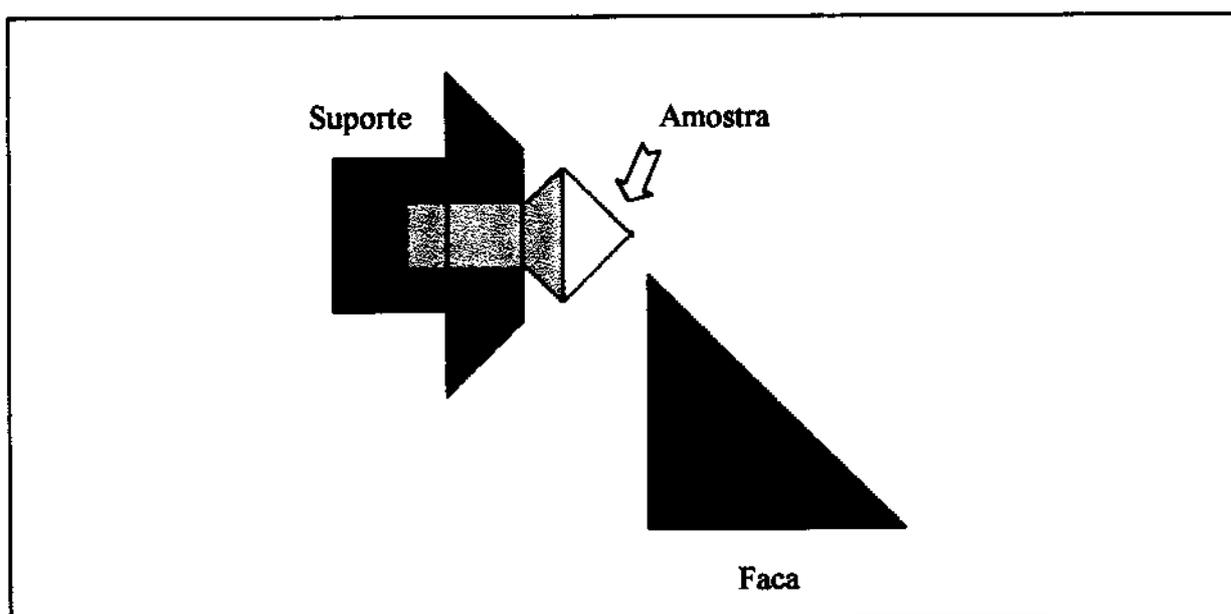


Figura 8 - Representação esquemática da região de corte do ultramicrotomo.

Para preparação de cortes são utilizadas facas de aço inoxidável, vidro e diamante. Facas de diamante são duráveis e muito afiadas, o que permite obter secções muito finas e com espessura uniforme. Para materiais flexíveis, como por exemplo os elastômeros, os cortes são obtidos a baixas temperaturas, as quais são proporcionadas por um sistema criogênico. O método de crioultramicrotomia é, portanto, muito adequado para produzir secções ultrafinas de polímeros, especialmente aqueles que possuem temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente [58, 59].

#### **1.4.2. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo**

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo é também utilizada para investigar estruturas com dimensões da ordem de 1 a 100 nm, normalmente [60]. Esta técnica aplicada a copolímeros bloco fornece as dimensões médias da unidade de repetição da estrutura, além da morfologia que caracteriza o arranjo periódico dos microdomínios existentes.

De maneira geral, o efeito da difração de raios-X é resultado da interação da radiação com a estrutura periódica cristalina da amostra. Para átomos arranjados regularmente em uma rede espacial, a equação de Bragg (5) indica a existência de uma relação entre o comprimento de onda dos raios-X ( $\lambda$ ), a distância interplanar ( $d$ ) e o ângulo de desvio do raio difratado em relação ao incidente ( $2\theta$ ):

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

onde  $n$  é a ordem de reflexão.

O espalhamento de raios-X a baixo ângulo é originado por flutuações periódicas de densidade eletrônica, causadas pela existência de super-estruturas moleculares, por exemplo, regiões cristalinas ordenadas distribuídas em região amorfa circundante, assim como domínios de um material dentro da matriz de um outro material [61].

Somente as flutuações de densidade eletrônica sobre distâncias superiores às distâncias interatômicas promovem espalhamento de raios-X a baixo ângulo. Desta forma, muitos cristais simples e sistemas de fases puras não espalham raios-X em ângulos muito baixos.

O comprimento de onda dos raios-X usado para a análise de estrutura através de SAXS pode variar na faixa de 0,5 a 2,5 Å. Nos equipamentos de raios-X convencionais a fonte

de radiação tem comprimentos de onda fixos que provêm dos tubos comercialmente disponíveis. Utilizando-se a fonte de radiação Síncrotron, entretanto, é possível alterar o comprimento de onda do feixe primário. Quando  $\lambda$  é aumentado, o espalhamento de uma dada estrutura muda gradualmente em direção a ângulos maiores, o que favorece as medidas de espalhamento de estruturas maiores. Por outro lado, com o aumento de  $\lambda$  há também um aumento da absorção de raios-X pela amostra. Por esta razão, o  $\lambda$  correspondente a radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) é frequentemente escolhido como a melhor opção [61].

Em geral, materiais poliméricos espalham raios-X pouco intensamente, uma vez que estes materiais consistem principalmente de elementos leves (H, C, N, O) e as diferenças de densidade eletrônica entre os vários domínios são até certo ponto pequenas.

As amostras que podem ser investigadas por SAXS são:

- i) amostras que apresentam regularidade em suas estruturas, tais como macroreticulos. Como exemplo, tem-se os polímeros semi-cristalinos, cujas cadeias são arranjadas em lamelas cristalinas que estão empilhadas e originam estruturas de camadas com distâncias de repetição da ordem de 10 nm na direção perpendicular às lamelas. Um outro exemplo são os copolímeros bloco, nos quais microdomínios são normalmente arranjados em morfologia regular e periódica.
- ii) amostras que contém partículas de um material suspenso (ou embebido) na matriz de um outro material. As formas ou posições destas partículas na amostra normalmente não são regulares. Como exemplo, tem-se uma solução diluída de um polímero em um solvente.
- iii) amostras que possuem estrutura de duas fases, consistindo em uma mistura irregular de uma fase dispersa em outra. A fase considerada espalhadora de raios-X deve apresentar densidade eletrônica razoavelmente uniforme [61, 62].

No primeiro caso o espectro de SAXS apresenta picos do tipo Bragg, mais ou menos definidos de acordo com a ordem presente no material. Nos outros casos (ii e iii) o espectro de SAXS consiste em uma curva de espalhamento difuso ao redor da origem (direção do feixe não espalhado) sem picos bem definidos, apresentando ocasionalmente picos que indicam distâncias de correlação.

A Figura 9 fornece uma representação esquemática do arranjo experimental do equipamento de espalhamento de raios-X a baixo ângulo. Estão apresentados parâmetros como  $2\theta$ , o qual é definido como o ângulo de espalhamento, ou seja, é o ângulo definido entre os feixes incidente e espalhado. O parâmetro  $m$  é a distância linear no plano de imagem entre o feixe incidente e o espalhado e  $b$  é a distância entre a amostra e o detector [62].

Para as medidas de SAXS são necessárias condições instrumentais especiais, como por exemplo uma separação adequada do feixe incidente (muito mais intenso) em relação à radiação espalhada. Isto pode ser feito através da colimação do feixe primário, do uso de grandes distâncias entre a amostra e o plano de detecção e também com o arranjo de um conjunto de fendas estreitas [61, 62].

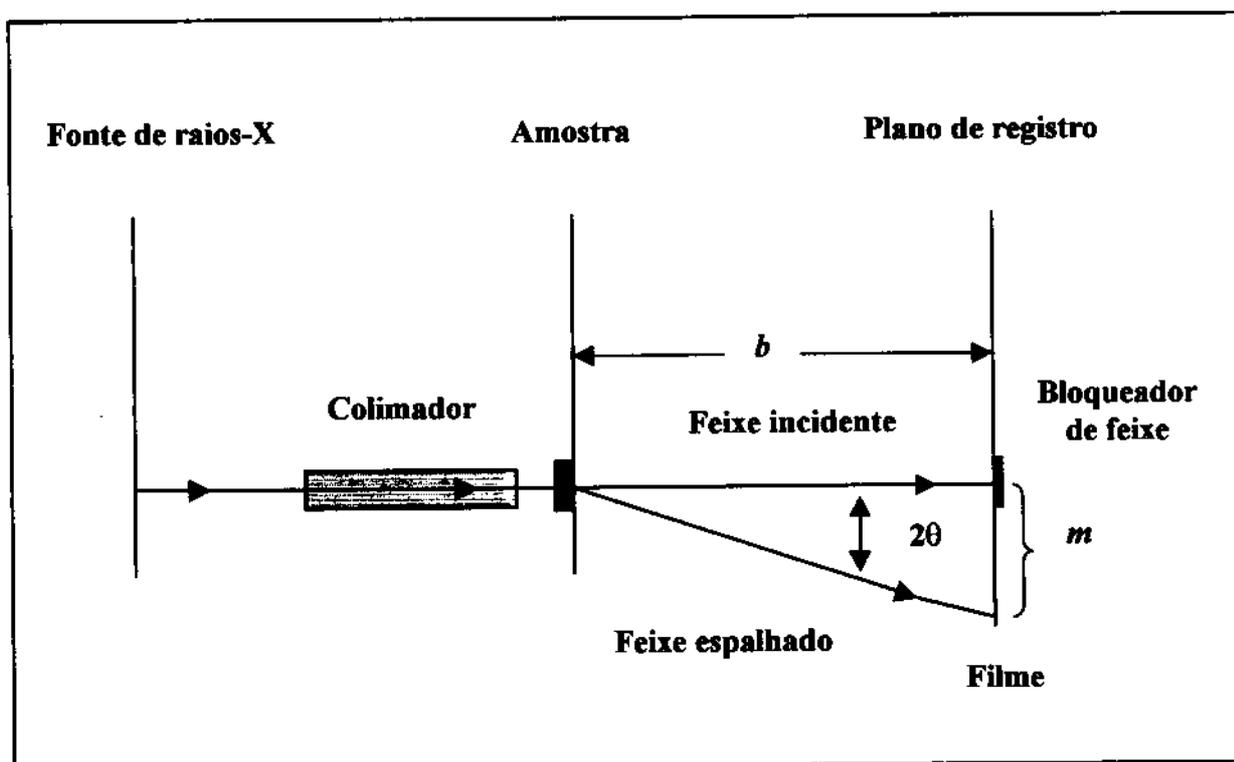


Figura 9 - Representação esquemática do espalhamento de raios-X a baixo ângulo.

O espectro é registrado através de detectores sensíveis à posição (unidimensional) ou placas de imagem (bidimensional).

---

## II. OBJETIVO

Esta dissertação tem como principal objetivo a caracterização morfológica de blendas binárias constituídas pelo copolímero tribloco poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS), com diferentes porcentagens em massa de PS, e pelos homopolímeros poli(éter metil vinílico) (hPVME) e poli(éter etil vinílico) (hPVVEE). Sabe-se que o homopolímero hPVME pode ser considerado solvente teta para um dos blocos (PS) e não-solvente para o outro bloco (PB). Além dos efeitos de composição do copolímero tribloco são estudados: a variação da concentração do homopolímero e da massa molar, bem como o efeito da temperatura de tratamento térmico sobre a morfologia das blendas.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizadas duas amostras de copolímeros tribloco SBS, com diferentes teores de poliestireno e polibutadieno. Uma delas é um produto comercial da Shell denominado Kraton (D1102), o qual contém aproximadamente 28% de PS e 72% de PB em massa. A outra amostra de SBS, com aproximadamente 70% de PS e 30% de PB em massa, foi sintetizada em laboratório através de polimerização aniônica, com a finalidade de se ter maior controle sobre a massa molar dos blocos. Este copolímero foi cedido pela Profa. Dra. Marly Jacobi da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, e é representado como SBS PAL.

Um dos homopolímeros utilizados foi o hPVME Lutonal-40, fornecido pela Basf. O outro homopolímero utilizado foi o hPVVEE, fornecido pela Aldrich.

Os solventes utilizados foram etanol e tolueno Merck, os quais foram destilados antes do uso.

As características dos copolímeros e dos homopolímeros utilizados neste trabalho estão apresentadas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 – Características dos copolímeros tribloco poli(estireno-*b*-butadieno-*b*-estireno) (SBS).

Copolímero Tribloco	Especificações	$\bar{M}_n \times 10^4$ (g/mol)	% PS (em massa)
SBS	Kraton (D1102-Shell)	12,4	28*
	PAL	10,7	70*

\* Dados dos fabricantes.

Tabela 2 – Características dos homopolímeros poli(éter metil vinílico) (hPVME) e poli(éter etil vinílico) (hPVVEE).

Homopolímeros	$\bar{M}_n \times 10^3$ (g/mol)
hPVME	21,3
hPVVEE	2,11

### **III.2. Fracionamentos**

#### **III.2.1. Copolímero tribloco SBS Kraton**

O copolímero tribloco SBS Kraton foi purificado através de fracionamentos múltiplos com solução 2:1 de tolueno e etanol, com a finalidade de reduzir seu índice de polidispersidade e, principalmente, eliminar o copolímero dibloco SB que não sofreu acoplamento total durante a síntese do copolímero tribloco.

O SBS foi inicialmente dissolvido em tolueno e a esta solução foi adicionado etanol, resultando em uma mistura final contendo 1% em massa de SBS, 68% de tolueno e 31% de etanol. O sistema foi então mantido em um banho termostaticado com temperatura controlada de 25,0°C por três dias, em um funil de separação desprovido de torneira. Após este período observou-se a formação de duas fases, sendo a fração inferior correspondente a uma mistura rica em copolímero tribloco e tolueno, e a fração superior rica em etanol e copolímero dibloco.

A fração superior foi coletada com o auxílio de uma pipeta e descartada. Em uma segunda etapa foram adicionados novos volumes de tolueno e etanol à fração inferior, mantendo-se a mesma proporção utilizada na primeira etapa. A mistura foi agitada e deixada em repouso por mais três dias. Novamente, a fração superior foi descartada e a fração inferior submetida à evaporação do solvente, para mais tarde ser utilizada na preparação das blendas.

Foram coletadas alíquotas de todas as frações para a determinação de suas massas molares médias por cromatografia de permeação em gel (GPC). O esquema do fracionamento do copolímero tribloco SBS Kraton é apresentado na Figura 10.

#### **III.2.2. Homopolímero hPVME**

O fracionamento foi conduzido com base no procedimento descrito na referência [38].

O homopolímero foi dissolvido em água a uma concentração de 3% em massa e mantido em banho termostaticado por três dias a 37 °C. Após este período observou-se a formação de duas fases. A fração superior foi coletada com o auxílio de uma pipeta e armazenada. Em uma segunda etapa, adicionou-se água à fração inferior, mantendo-se a mesma proporção anterior, agitou-se e deixou-se em repouso por mais três dias. No final do período, a fração superior foi descartada e a inferior armazenada. As frações superior e inferior armazenadas da primeira e segunda etapas, respectivamente, foram então secas em

estufa a 50 °C e em seguida em estufa à vácuo na mesma temperatura por mais três dias para assegurar a secagem completa do polímero. Os polímeros fracionados foram então utilizados na preparação das blendas. As alíquotas de cada fração foram coletadas e seus valores de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  foram também determinados por GPC. O esquema do fracionamento do homopolímero hPVME é apresentado na Figura 11.

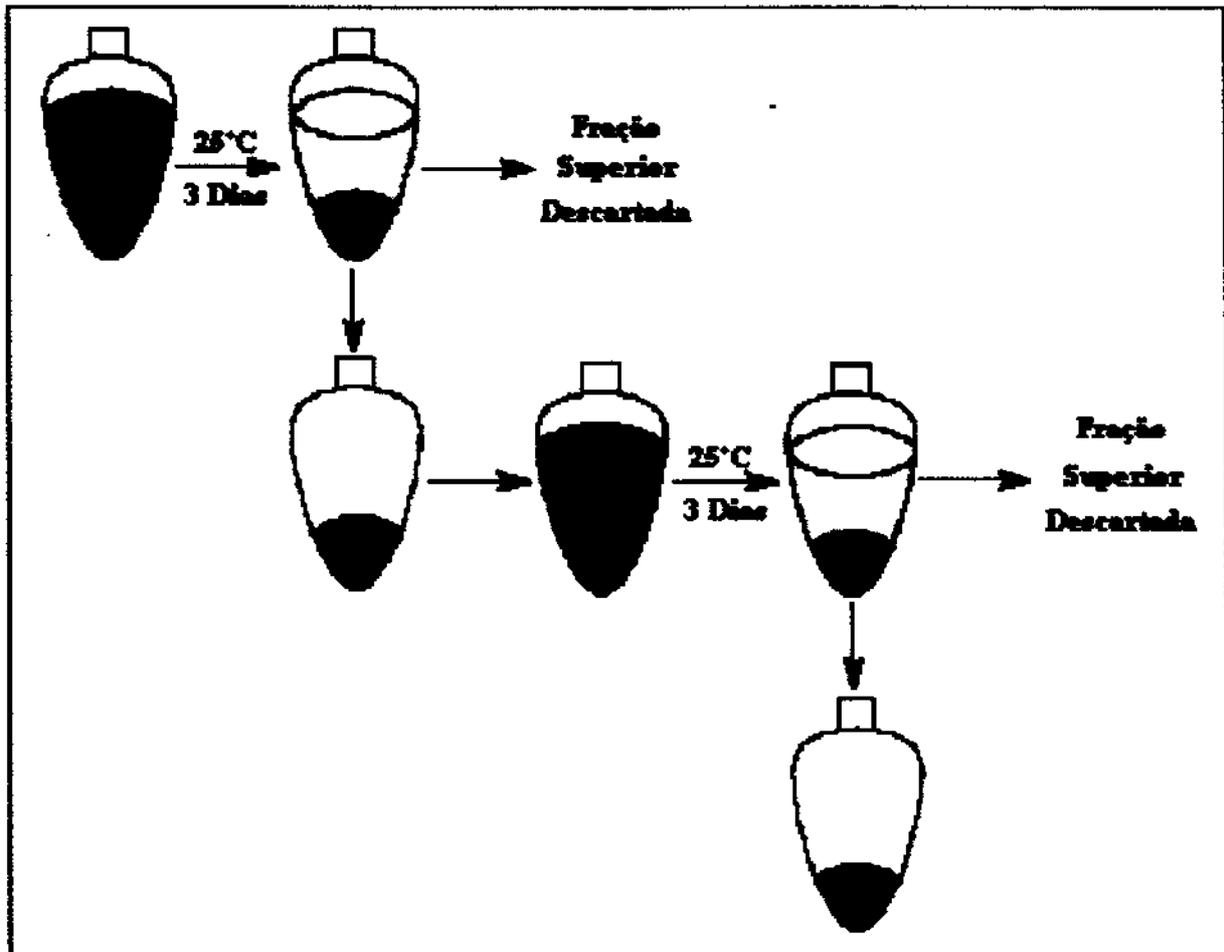


Figura 10 – Representação esquemática das etapas de fracionamento do SBS Kraton.

### III.3. Preparação das amostras

Os componentes das blendas foram dissolvidos em tolueno para produzir soluções poliméricas a 10% em massa de cada polímero. As soluções contendo os polímeros dissolvidos foram misturadas nas proporções desejadas em pequenos cadinhos de vidro. Os filmes das blendas e dos polímeros puros foram obtidos através da evaporação lenta do solvente em recipiente fechado, à temperatura ambiente e sob atmosfera saturada do solvente por vários dias. Os filmes obtidos foram mantidos em estufa à vácuo a 80 °C por três dias,

para assegurar a evaporação completa do solvente e permitir a formação de morfologia ordenada. Na preparação das blendas foram utilizados homopolímeros hPVME de diferentes massas molares, que foram obtidos nas duas etapas do fracionamento.

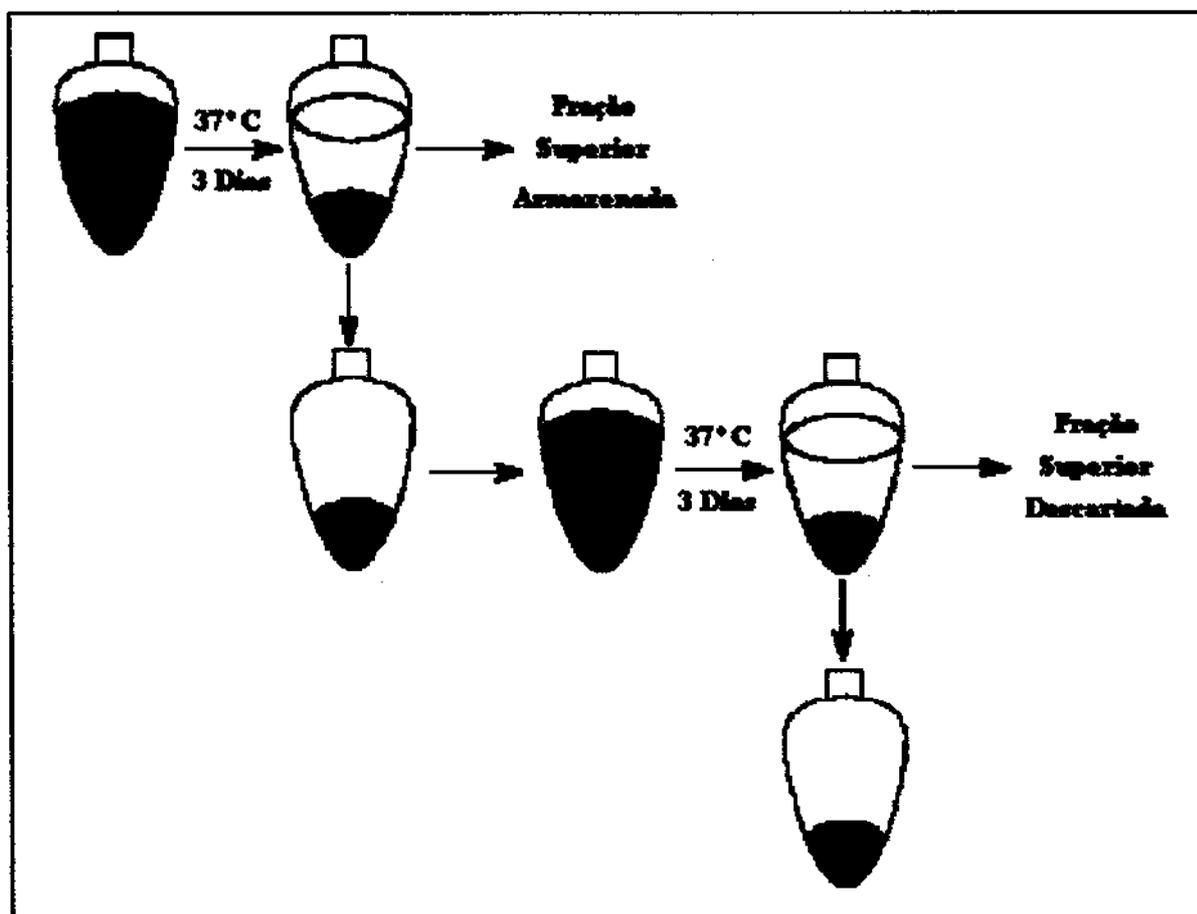


Figura 11 - Representação esquemática das etapas de fracionamento do hPVME.

### III.3.1. Tratamento térmico

As blendas constituídas pelo copolímero tribloco SBS PAL e hPVME foram submetidas a dois tratamentos térmicos diferentes a 150 °C por três dias. A diferença entre os dois tratamentos realizados consistiu basicamente na forma com que as blendas foram resfriadas. Em um deles as blendas foram mantidas em estufa à vácuo até atingir a temperatura ambiente e, portanto, o resfriamento ocorreu lentamente. O período gasto neste resfriamento foi de aproximadamente 4 horas. No outro tratamento, as blendas foram retiradas da estufa ainda a 150 °C sob fluxo de nitrogênio, e colocadas imediatamente em um banho de nitrogênio líquido para garantir o resfriamento rápido do material.

### **III.4. Técnicas de caracterização**

#### **III.4.1. Ressonância Magnética Nuclear de Prótons (RMN <sup>1</sup>H)**

Foram realizadas medidas de RMN <sup>1</sup>H para os copolímeros tribloco SBS Kraton e SBS PAL.

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H foram registrados em espectrômetros Varian Gemini-300 (300 MHz) à temperatura ambiente. Foi utilizado clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como composto de referência interna.

#### **III.4.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

As frações resultantes dos dois fracionamentos do copolímero SBS Kraton e aquelas do homopolímero hPVME foram caracterizadas por GPC. O cromatógrafo utilizado foi o Waters 150 CV e as condições do ensaio foram: faixa de fracionamento de massa molar de  $2 \times 10^3$  a  $4 \times 10^6$  g/mol; colunas Ultrastyrigel 7,8 x 300 mm da Waters; detectores de índice de refração modelo 410; volume de injeção de 250 µL; temperatura da coluna e do detector de 40°C; fase móvel de THF e padrões de hPS (Aldrich) com massas molares variando de  $2,63 \times 10^3$  a  $2,89 \times 10^6$  g/mol.

#### **III.4.3. Análise termogravimétrica (TGA)**

Os ensaios de TGA foram realizados na balança térmica TA Instruments-Modelo 2050, em amostras contendo aproximadamente 10 mg de massa em cadinho de alumina; taxa de aquecimento de 20 °C/min; atmosfera de argônio ou ar sintético e faixas de temperatura de aquecimento de 25 °C a 1.000 °C.

Com a finalidade de avaliar o comportamento do SBS PAL e de uma de suas blendas durante o tratamento térmico a 150 °C, foi também realizada uma isoterma nesta temperatura por 1150 minutos em atmosfera de argônio.

#### **III.4.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)**

Foram preparados filmes finos dos polímeros puros e de suas blendas a partir das soluções diluídas dos polímeros em tolueno, sobre janelas de KBr. As análises foram feitas na

região de 4.000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando-se o espectrofotômetro BOMEM MB Series, Modelo B100.

#### **III.4.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)**

Cerca de 10 mg de amostra foram colocados em panelinhas de alumínio fechadas para as medidas de DSC, que foram realizadas no equipamento DSC 50 SHIMADZU.

O DSC foi calibrado utilizando-se índio como substância padrão, sob fluxo de nitrogênio. As temperaturas de transição vítrea dos materiais foram obtidas através do aquecimento das amostras na faixa de  $-70$  a  $150$   $^{\circ}\text{C}$  em uma única corrida, sob taxa de aquecimento de  $20$   $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , registrando o calor envolvido durante a varredura em função da temperatura.

#### **III.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)**

As fraturas dos filmes de copolímero tribloco SBS Kraton e SBS PAL puros e de suas blendas com hPVME e hPVEE foram examinadas em microscópio eletrônico de varredura. Duas amostras de cada polímero foram fraturadas sob nitrogênio líquido, uma delas foi imersa em etanol e mantida neste solvente por sete dias. Após secagem das amostras em estufa à vácuo a  $50$   $^{\circ}\text{C}$ , as mesmas foram montadas em porta-amostras apropriados e metalizadas com ouro no metalizador BAL-TEC MED 020, utilizando-se corrente de 11 mA. As micrografias foram obtidas no microscópio JEOL-T300, operando a 20 kV.

#### **III.4.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)**

Os cortes das amostras para a análise por TEM foram obtidos através de crioultramicrotomia às temperaturas de  $-110$  e  $-120$   $^{\circ}\text{C}$ , para blendas contendo copolímeros com 30% e 72% de PB, respectivamente, utilizando-se um crioultramicrotomo Leica com acessório crio FC4. Os filmes das blendas, obtidos segundo procedimento descrito anteriormente (item III.3), foram inicialmente desbastados com o uso de facas de aço inoxidável e vidro. Secções finas de 70 nm de espessura foram obtidas com o uso de uma navalha de diamante Diatome.

As secções finas obtidas foram coletadas da superfície da navalha de diamante utilizando-se um anel metálico embebido em solução concentrada de sacarose e transferidas

para uma grade de cobre (300 a 500 mesh). O conjunto foi cuidadosamente colocado sobre a superfície de água bidestilada para a remoção da sacarose. Após a secagem, os cortes suportados em telinhas foram expostos a vapores de tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ) durante 3 e 4 horas, para as blendas contendo copolímero com 72% e 30% de PB, respectivamente.

Após o coramento, as amostras foram observadas nos microscópios eletrônicos de transmissão: ZEISS CEM 902, operado a 80 kV e ZEISS CEM 912, operado a 80, 100 e 120 kV.

#### **III.4.8. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)**

Os experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), e conduzidos em um equipamento que permite a colimação pontual de alta resolução. O monocromador foi sintonizado para obter um comprimento de onda igual a 1,608 Å. A intensidade de espalhamento foi coletada por um detector linear unidimensional sensível à posição (BIOLOGIC), localizado a uma distância de 1980 mm da amostra e também por um detector a gás bidimensional com placa de imagem.

Os filmes espessos de cada blenda foram montados em suporte padrão e expostos por 30 minutos à radiação X, sendo os dados coletados à temperatura ambiente. As amostras foram examinadas mantendo-se o feixe de raios-X perpendicular à superfície dos filmes. A intensidade de espalhamento foi apropriadamente corrigida, subtraindo-se o espalhamento de background e normalizando as variações da corrente no anel, inomogeneidade do detector e absorção das amostras.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV. 1. Ressonância magnética nuclear de prótons (RMN $^1\text{H}$ )

A técnica de RMN  $^1\text{H}$  foi utilizada neste trabalho para determinação das composições dos copolímeros tribloco SBS Kraton e PAL, em relação aos conteúdos de PS e PB. Na Figura 12 são apresentados os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos copolímeros tribloco SBS Kraton e SBS PAL e na Tabela 3 são apresentados os sinais de RMN  $^1\text{H}$  do PS e do PB com suas respectivas atribuições.

Tabela 3 – Atribuições dos picos de RMN  $^1\text{H}$  do PS e PB [32, 33, 63, 64, 65].

Polímero	$\delta$ (ppm)	Atribuições
PS	1.45	Prótons da cadeia principal alifática
	1.85	
	6.5	Prótons do anel aromático
	7.1	
PB		Prótons do $-\text{CH}_2$ ligado a dupla ligação da unidade 1,4 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ )
	2.0	Prótons do $-\text{CH}$ ligado a dupla ligação da unidade 1,2 ( $=\text{CH}_2$ )
	4.9	Prótons da dupla ligação da unidade 1,2 ( $=\text{CH}_2$ )
	5.4	Prótons da dupla ligação da unidade 1,4 ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) Prótons da dupla ligação da unidade 1,2 ( $=\text{CH}-$ )

Através das atribuições dos picos de RMN  $^1\text{H}$  referentes aos prótons da dupla ligação ( $=\text{CH}_2$ ) da unidade 1,2 (4.9 ppm) e aos prótons da dupla ligação ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) da unidade 1,4 (5.4 ppm) e ( $=\text{CH}-$ ) da unidade 1,2 do PB (5.4 ppm), foi possível estimar as proporções das mesmas nos copolímeros. Para o copolímero SBS Kraton obteve-se uma proporção de 7 unidades 1,4 para 1 unidade 1,2 e para o SBS PAL foi obtida a proporção de 11:1, respectivamente. Na Figura 13 está representada as estruturas químicas referentes às unidades 1,4 e 1,2 presentes no polibutadieno.

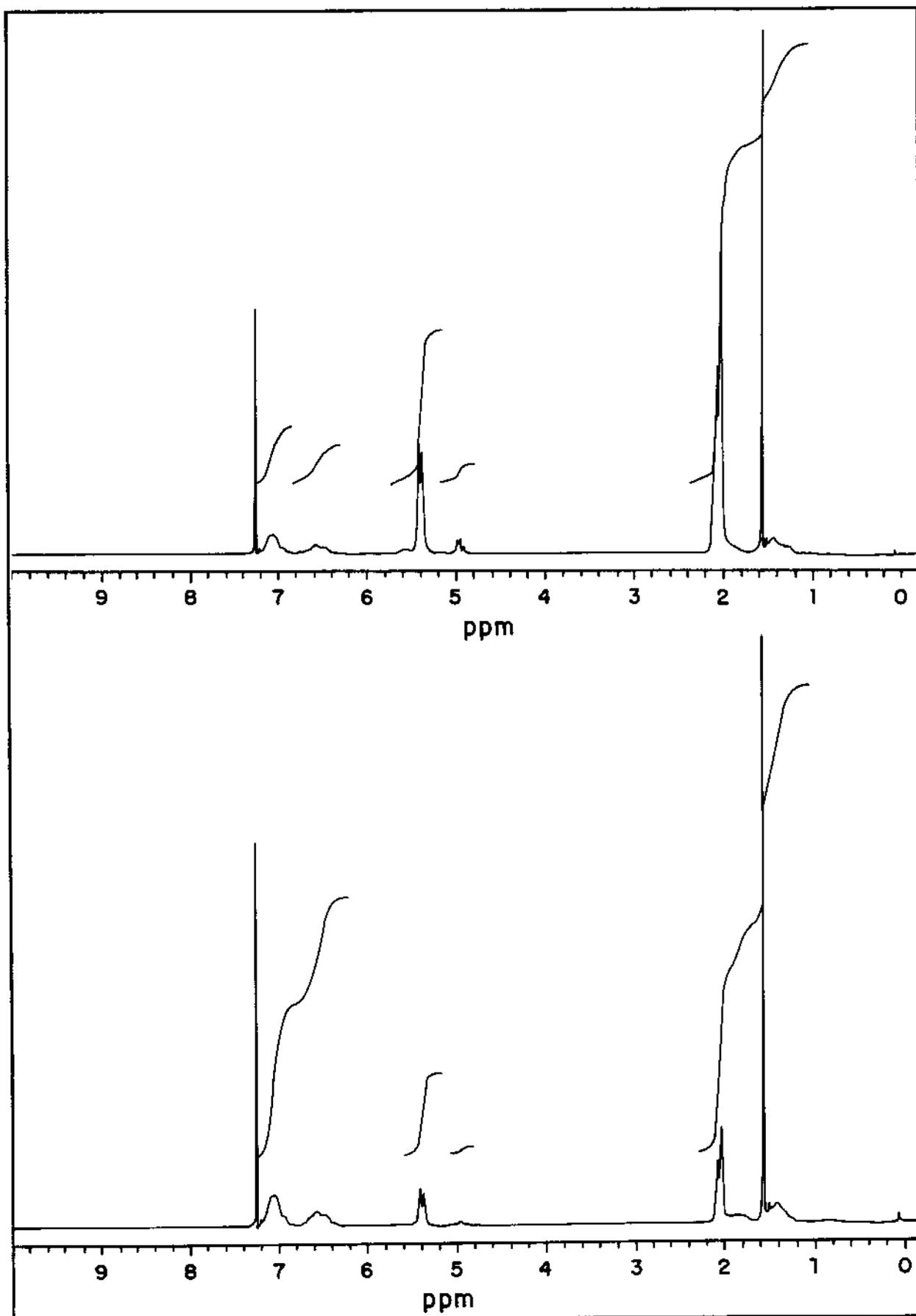


Figura 12 - Espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos copolímeros tribloco: (a) SBS Kraton e (b) SBS PAL.

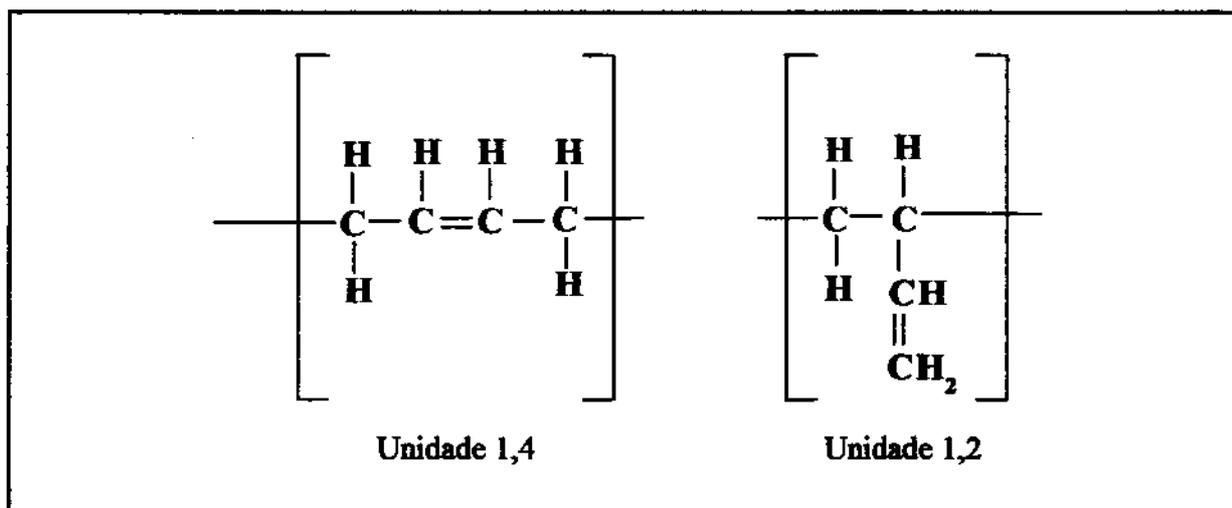


Figura 13 – Representação da estrutura química das unidades 1,4 e 1,2 presentes no polibutadieno.

As composições dos copolímeros foram determinadas a partir das integrações das áreas dos sinais correspondentes aos prótons do PB e aos prótons alifáticos e aromáticos do PS, sendo apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de RMN  $^1\text{H}$  dos copolímeros tribloco SBS Kraton e SBS PAL.

Copolímeros Tribloco	% PS (em massa)	% PB (em massa)
SBS Kraton	30	70
SBS PAL	70	30

Portanto, os valores de composições obtidos por RMN  $^1\text{H}$  para os dois copolímeros tribloco são muito próximos aos fornecidos pelos fabricantes, que estão apresentados na Tabela 1.

## IV.2. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

### IV.2.1. Copolímeros tribloco

A cromatografia de permeação em gel é uma técnica bastante versátil na separação de macromoléculas de acordo com o tamanho, sendo amplamente aceita como um método conveniente, rápido e preciso para a análise de copolímeros [66].

Os valores de massa molar média em número ( $\overline{M}_n$ ) e massa molar média em massa ( $\overline{M}_w$ ) obtidos através das integrações dos cromatogramas e as polidispersidades dos copolímeros e das alíquotas das frações superior e inferior das duas etapas de fracionamento do copolímero tribloco SBS Kraton, segundo procedimento descrito anteriormente (item III.2.1.), estão dispostos nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 – Valores de massas molares médias em número ( $\overline{M}_n$ ), massas molares médias em massa ( $\overline{M}_w$ ) e polidispersidades ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) dos copolímeros tribloco.

SBS	$\overline{M}_n \times 10^4$ (g/mol)		$\overline{M}_w \times 10^4$ (g/mol)		$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	
	Primeiro	Segundo	Primeiro	Segundo	Primeiro	Segundo
	Pico	Pico	Pico	Pico	Pico	Pico
<b>Kraton</b>	12,4	6,14	12,9	6,21	1,08	1,02
<b>PAL</b>	10,7	----	12,8	----	1,20	----

Tabela 6 – Valores de massas molares médias em número ( $\overline{M}_n$ ), massas molares médias em massa ( $\overline{M}_w$ ) e polidispersidades ( $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ ) de alíquotas das frações superior e inferior das duas etapas de fracionamento do copolímero SBS Kraton.

Fracionamento		$\overline{M}_n \times 10^4$ (g/mol)		$\overline{M}_w \times 10^4$ (g/mol)		$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	
		Primeiro	Segundo	Primeiro	Segundo	Primeiro	Segundo
		Pico	Pico	Pico	Pico	Pico	Pico
<b>1ª Etapa</b>	<b>Superior</b>	13,1	6,53	13,4	6,65	1,02	1,00
	<b>Inferior</b>	13,4	6,55	14,1	6,64	1,05	1,01
<b>2ª Etapa</b>	<b>Superior</b>	12,9	6,78	13,0	6,81	1,01	1,01
	<b>Inferior</b>	11,9	----	13,5	----	1,14	----

Observa-se na Tabela 5 que o SBS Kraton apresenta um segundo pico, o que não é observado no SBS PAL. De acordo com os valores experimentais de  $\overline{M}_n$  para o SBS Kraton

não fracionado, pode-se verificar ainda que os valores de  $\overline{M}_n$  e  $\overline{M}_w$  do segundo pico são aproximadamente iguais à metade dos respectivos valores do primeiro pico. Estes resultados comprovam que o copolímero SBS Kraton não sofreu acoplamento total durante sua síntese, e que portanto uma fração do mesmo é constituída pelo copolímero dibloco SB residual, como esquematizado na Figura 14 [7, 66, 67].

O mesmo comportamento pode ser observado na Tabela 6 que apresenta os valores obtidos nas duas etapas do fracionamento deste copolímero. Entretanto, depois da segunda etapa de fracionamento a fração inferior apresenta apenas um pico, característico de distribuição monomodal. Este último resultado permite concluir que o método de fracionamento empregado foi eficiente no isolamento do copolímero tribloco de interesse. É importante ressaltar que mais de 80% da massa total de copolímero é concentrada nas frações inferiores das duas etapas de fracionamento. O fracionamento é necessário para que o copolímero dibloco não desorganize a morfologia original do copolímero tribloco [7].

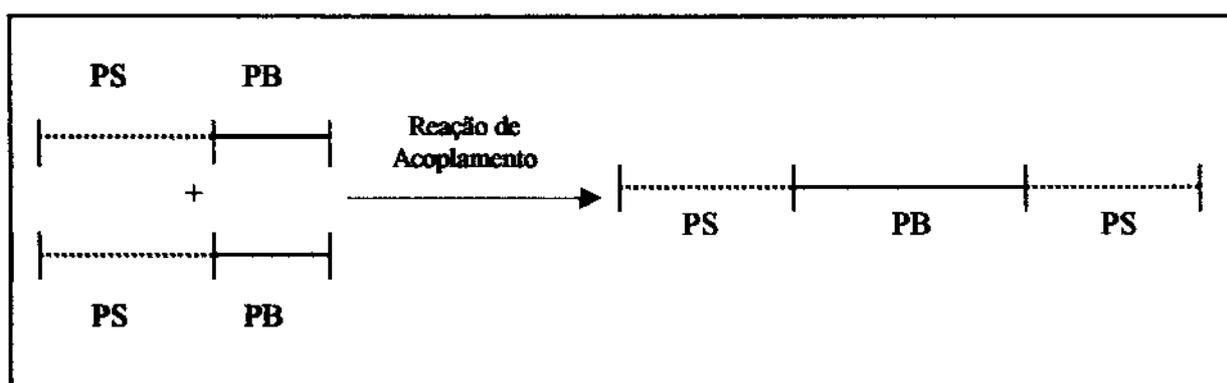


Figura 14 – Reação de acoplamento dos copolímeros dibloco SB para formação do copolímero tribloco SBS [66].

Os valores dos parâmetros de solubilidade ( $\delta_s$ ) dos polímeros e dos solventes utilizados estão indicados na Tabela 7, bem como as densidades dos solventes. A proximidade entre os parâmetros de solubilidade dos polímeros e do tolueno permite concluir que este último é melhor solvente para o copolímero SBS que o etanol [68]. É portanto esperado que a fração inferior de cada etapa de fracionamento seja mais rica em tolueno e que a maior parte do copolímero tribloco esteja solubilizada nesta fração. Por outro lado, a fração superior, rica em etanol estaria solubilizando uma quantidade maior do copolímero dibloco. A maior seletividade da fase rica em etanol pode justificar a menor polidispersidade obtida nessa fração.

Tabela 7 – Parâmetros de solubilidade ( $\delta_s$ ) dos polímeros constituintes do copolímero tribloco SBS e dos solventes utilizados no fracionamento [9].

Polímeros	Solventes	$\delta_s$ (J/m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> x 10 <sup>-3</sup>	d (g/cm <sup>3</sup> )
PS	---	16,6-17,6	1,059
PB	---	17,4-19,3	0,896
---	<b>Etanol</b>	26,0	0,79
---	<b>Tolueno</b>	18,2	0,87

Através das composições dos copolímeros determinadas por RMN <sup>1</sup>H e dos valores das massas molares médias em número, obtidas por cromatografia de permeação em gel, foi possível determinar as massas molares médias dos blocos constituintes, cujos valores são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores das massas molares médias dos copolímeros e dos blocos constituintes dos copolímeros SBS Kraton e SBS PAL.

Copolímeros	% PS (em massa)	% PB (em massa)	$\bar{M}_n \times 10^4$ (g/mol)		
			SBS	PS	PB
SBS Kraton	30	70	11,9	1,79	8,34
SBS PAL	70	30	10,7	3,73	3,20

#### IV.2.2. Homopolímeros

Foram também analisados por GPC os homopolímeros utilizados nas preparações das blendas e as alíquotas das frações superior e inferior das duas etapas de fracionamento do homopolímero hPVME (item III.2.2.). Os resultados estão dispostos nas Tabelas 9 e 10.

O homopolímero hPVME foi fracionado em solução aquosa com a finalidade de obter frações com diferentes massas molares e também reduzir seu índice de polidispersidade, através da separação de fases em função da massa molar. O hPVME aqui investigado dissolve-se em água a 25°C e apresenta uma temperatura de ponto de névoa acima de 37°C dependente da massa molar [38]. O fracionamento do hPVME é possível, pois este é um

poliéter solúvel em água que possui sítios hidrofílicos (oxigênio do éter) que podem ser estabilizados em solução aquosa através da formação de pontes de hidrogênio com moléculas de água vizinhas. Por outro lado, os grupos hidrofóbicos, particularmente grupos metila, não são estáveis em solução aquosa devido a alteração da estrutura normal de moléculas de água próximas às cadeias do homopolímero, evidenciada pela formação de agregados com o hidrogênio da água. Estes dois efeitos competem com o aumento da temperatura, até ocorrer uma transição de fases na solução [69].

Na Figura 15 estão representadas as estruturas químicas do hPVME e do hPVEE [70].

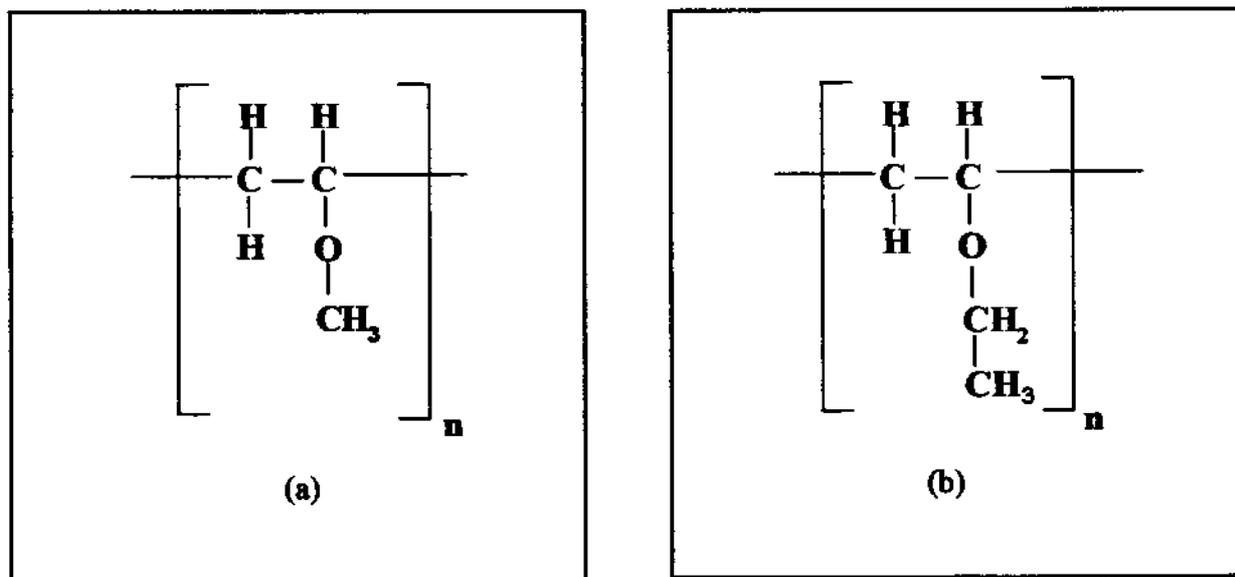


Figura 15 – Representação das estruturas químicas dos homopolímeros: (a) hPVME e (b) hPVEE [70].

Na Tabela 9 pode-se observar que o homopolímero hPVEE possui valores de  $\bar{M}_n$  e  $\bar{M}_w$  inferiores aos respectivos valores para o hPVME. As polidispersidades correspondentes são próximas entre si. Outro aspecto importante é que os homopolímeros hPVEE e hPVME apresentam curvas de distribuição monomodais de massas molares, ou seja, os cromatogramas apresentam uma curva com apenas um máximo.

Os resultados obtidos no fracionamento do homopolímero hPVME são apresentados na Tabela 10. As frações inferiores apresentaram enriquecimento em homopolímero de maior massa molar. Entretanto, como pode ser observado na Tabela 10, as polidispersidades não foram reduzidas nas duas etapas do fracionamento, mantendo-se aproximadamente iguais à do hPVME de partida.

Tabela 9 – Valores de massas molares médias em número ( $\bar{M}_n$ ), massas molares médias em massa ( $\bar{M}_w$ ) e polidispersidades ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) dos homopolímeros.

Homopolímeros	$\bar{M}_n \times 10^3$ (g/mol)	$\bar{M}_w \times 10^3$ (g/mol)	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
hPVME	21,3	48,3	2,26
hPVEE	2,11	4,16	1,97

Tabela 10 – Valores de massas molares médias em número ( $\bar{M}_n$ ), massas molares médias em massa ( $\bar{M}_w$ ) e polidispersidades ( $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ ) de alíquotas das frações superior e inferior das duas etapas de fracionamento do homopolímero hPVME.

Fracionamento hPVME		$\bar{M}_n \times 10^3$ (g/mol)	$\bar{M}_w \times 10^3$ (g/mol)	$\bar{M}_w / \bar{M}_n$
1ª Etapa	Superior	11,5	24,8	2,15
	Inferior	19,6	43,0	2,19
2ª Etapa	Superior	12,3	27,6	2,25
	Inferior	32,6	82,4	2,53

Após a preparação das blendas foi observado que os dois copolímeros estudados formam filmes parcialmente opacos quando misturados com hPVME nas composições estudadas. Além disso, as blendas 70/30 e 50/50 apresentam grande quantidade de homopolímero segregado em sua superfície, o que foi observado visualmente.

#### IV.3. Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi utilizada para estudar o comportamento térmico dos polímeros, em atmosferas de argônio e de ar sintético. Na Figura 16 são apresentadas as curvas termogravimétricas para os copolímeros puros SBS Kraton e SBS PAL e na Figura 17 as curvas correspondentes para os homopolímeros hPVME e hPVEE.

Observa-se na Figura 16 que a decomposição do SBS PAL inicia-se em uma temperatura mais baixa que a decomposição do SBS Kraton. A mesma observação pode ser feita em relação à decomposição do hPVEE (Figura 17), que apresenta as temperaturas de decomposição, em atmosferas de argônio e ar sintético, mais baixas que as do hPVME.

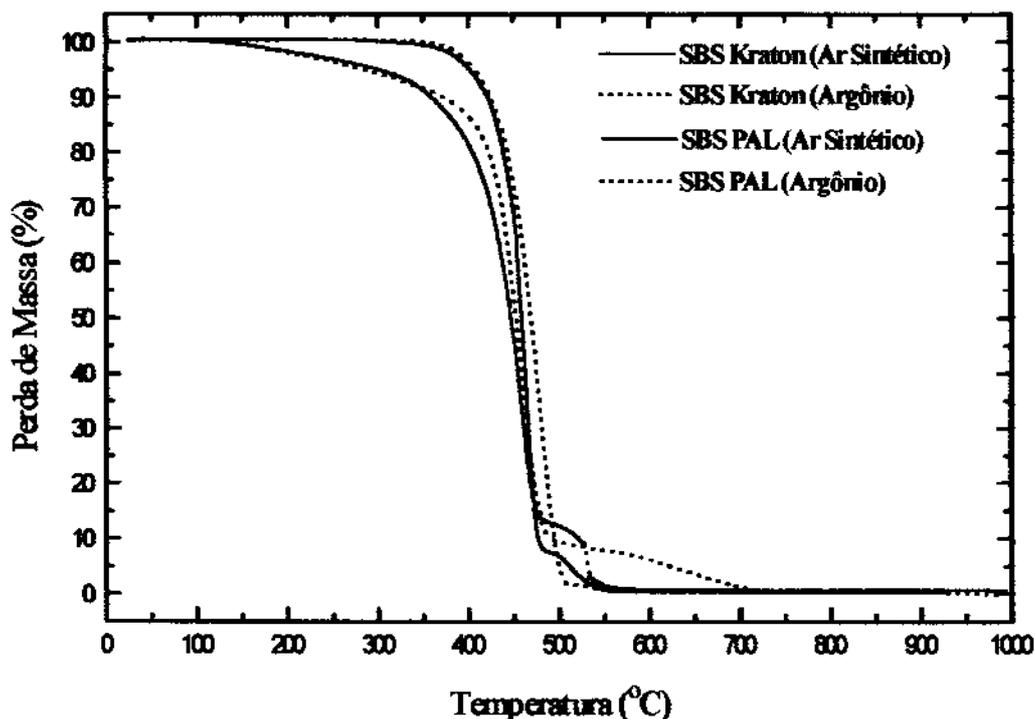


Figura 16 - Curvas termogravimétricas dos copolímeros SBS Kraton e SBS PAL puros em atmosferas de argônio e ar sintético.

Na Tabela 11 são apresentados os valores de temperatura da máxima taxa de decomposição (TDM) de cada processo, obtidos a partir das derivadas das curvas termogravimétricas.

Tabela 11 - Temperaturas correspondentes à máxima taxa de decomposição (TDM) dos polímeros em atmosferas de argônio e ar sintético.

Amostras	Argônio	Ar Sintético
	TDM (° C)	TDM (° C)
SBS Kraton	476	462, 511
SBS PAL	461	456, 529
hPVME	434	339, 405, 527
hPVVE	398-599	332, 396, 548

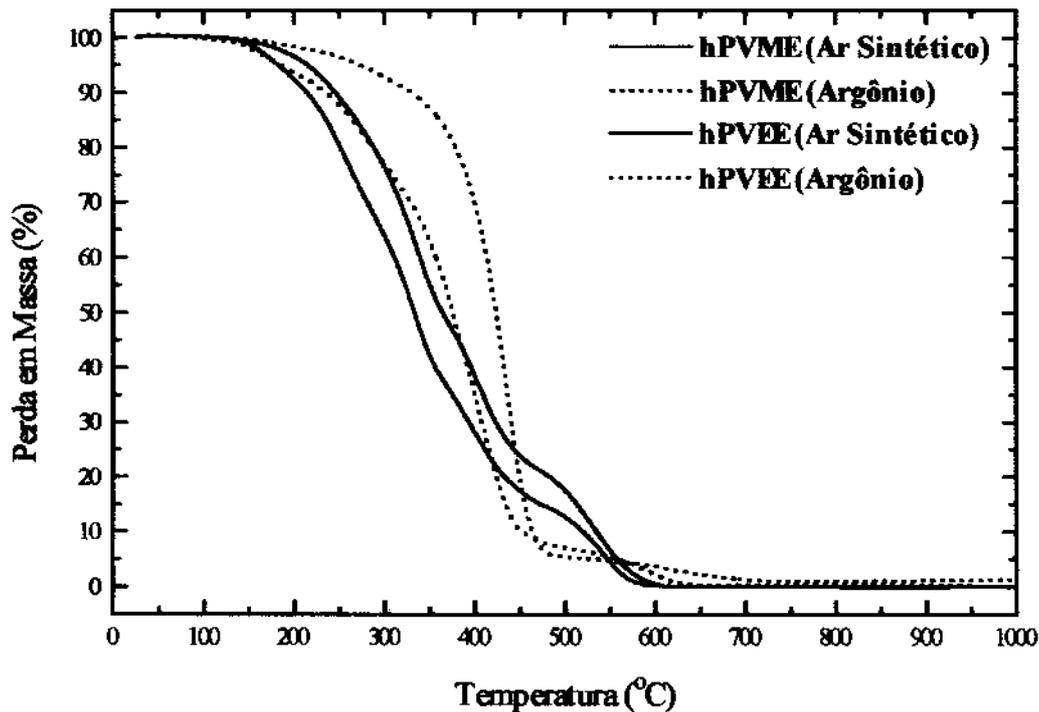


Figura 17 - Curvas termogravimétricas dos homopolímeros hPVME (não fracionado) e hPVEE em atmosferas de argônio e ar sintético.

Pode-se observar na Tabela 11 que o SBS Kraton e o SBS PAL em atmosfera de argônio apresentam temperaturas de decomposição iguais a 476 e 461 °C, respectivamente. A proximidade dessas temperaturas indica que estão relacionadas a processos de decomposição envolvendo as duplas ligações do copolímero [71].

Em atmosfera de ar sintético os copolímeros apresentam mais de um processo de decomposição, cada qual associado a uma TDM. Além disso, observa-se que as temperaturas obtidas em ar sintético estão deslocadas para menores valores de temperatura, em relação às obtidas em atmosfera de argônio, devido à presença de oxigênio que acelera o processo de decomposição oxidativa do material.

A análise termogravimétrica do hPVME em atmosfera de argônio resultou em apenas uma temperatura correspondente à máxima taxa de decomposição. Por outro lado o hPVEE nesta mesma condição, apresentou mais de um processo de decomposição (Tabela 11). Em ambos os casos, as temperaturas podem corresponder a processos de decomposição formando radicais hidroperóxidos [72]. Já em atmosfera de ar sintético as derivadas das curvas de TGA dos homopolímeros indicam que a oxidação térmica pode ocorrer em várias etapas [72].

Com o objetivo de avaliar o comportamento das blendas (no caso contendo 30% em massa de hPVME) e do copolímero SBS PAL durante o tratamento térmico à 150 °C, foram realizadas isotermas de duas amostras nesta temperatura, em atmosfera de argônio.

Na Figura 18 são apresentadas as isotermas do copolímero tribloco SBS PAL e da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME, obtidas a 150 °C por 1150 minutos em atmosfera de argônio.

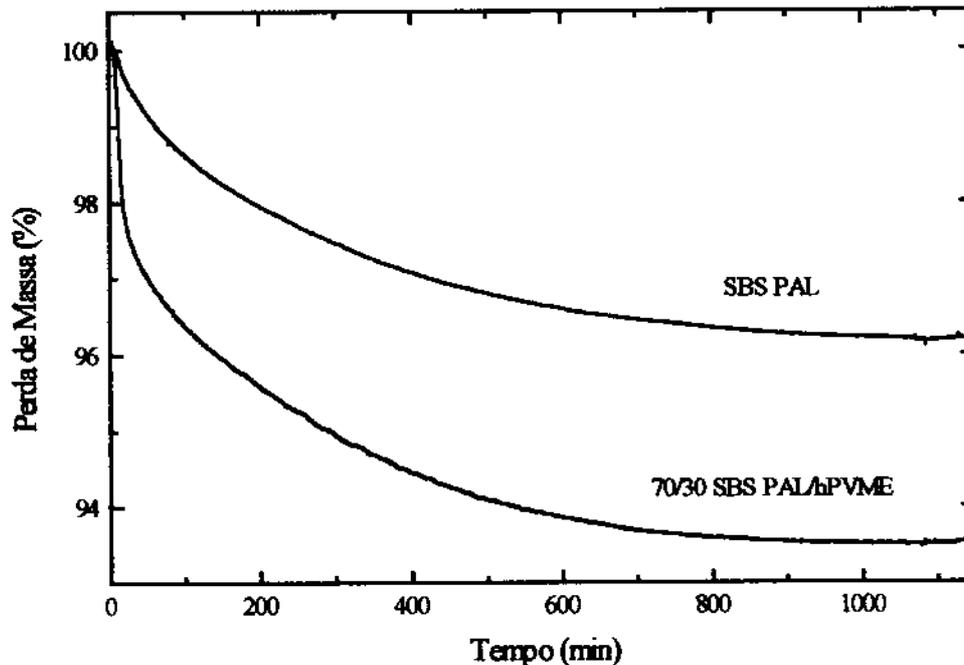


Figura 18 – Isotermas do copolímero tribloco SBS PAL e da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME, realizadas a 150 °C por 1150 minutos em atmosfera de argônio.

Observa-se na Figura 18 que o SBS PAL apresenta uma perda de massa de aproximadamente 3,5 % até 1000 minutos. Já na blenda 70/30 a perda de massa é mais acentuada, atingindo o valor máximo de aproximadamente 6% devido à presença do hPVME, que apresenta temperatura de decomposição inferior a do copolímero puro.

#### *IV.4. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)*

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para avaliar a miscibilidade das blendas constituídas pelos copolímeros tribloco SBS Kraton e SBS PAL e pelos homopolímeros hPVME e hPVEE.

Através desta técnica, Hsu e colaboradores [44] estudaram a miscibilidade de blendas constituídas por hPS e hPVME. Segundo os autores, há uma forte evidência da existência de interação específica entre o grupo fenila do hPS e o grupo C-O do hPVME, que pode ser

detectada através do dublete apresentado pelo hPVME na região de  $1.085\text{ cm}^{-1}$  a  $1.107\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. Este dublete é atribuído ao estiramento C-O do hPVME, sendo este sensível à miscibilidade das blendas. Foi observado que as posições das bandas nessas regiões não são alteradas, mas suas intensidades relativas mudam substancialmente em função da miscibilidade da blenda. Desta forma, blendas miscíveis apresentam uma maior intensidade da banda à  $1.085\text{ cm}^{-1}$  em relação à de  $1.107\text{ cm}^{-1}$ . Os mesmos resultados foram confirmados por Ha e colaboradores [39].

Na Figura 19 serão apresentados os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho de misturas binárias de SBS Kraton com homopolímero hPVME. Os espectros das blendas constituídas pelo homopolímero de baixa massa molar ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3\text{ g/mol}$ ) apresentam espectros semelhantes àqueles das blendas contendo homopolímero de alta massa molar ( $\bar{M}_n = 32,6 \times 10^3\text{ g/mol}$ ).

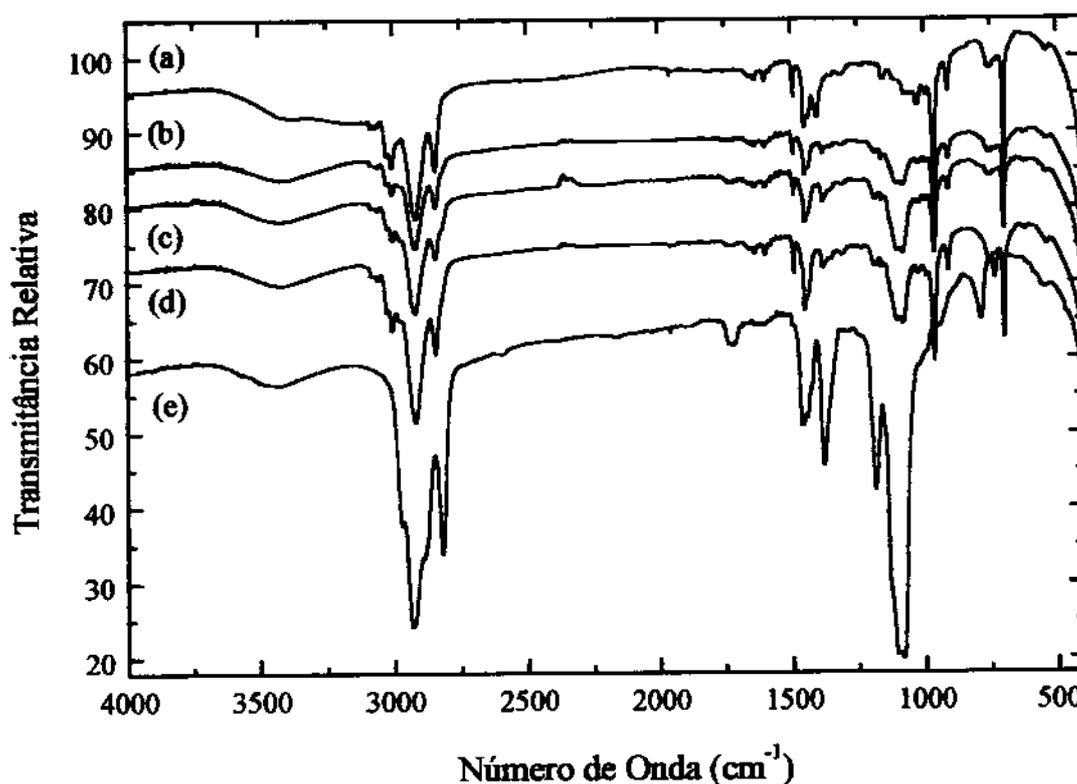


Figura 19 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\bar{M}_n = 32,6 \times 10^3\text{ g/mol}$ ).

As principais bandas encontradas na literatura com suas atribuições e os resultados obtidos neste trabalho para os copolímeros tribloco estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Atribuições das bandas no espectro vibracional na região do infravermelho do SBS e dados da literatura [66, 73].

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuições
Literatura	Este trabalho	
3077	3085	estiramento C-H do grupo do $\text{CH}_2=\text{CH}$ - do PB
3060	3066	estiramento C-H do anel aromático do PS
3025	3020	
3012	3007	estiramento C-H do grupo 1,4-cis- $\text{CH}=\text{CH}$ - do PB
2923	2914	estiramento C-H da cadeia alifática do PS
2841	2842	estiramento C-H do $\text{CH}_2$ do PB
1640	1635	estiramento C-C do $\text{CH}_2=\text{CH}$ - do PB
1601	1595	modo de deformação do anel fenílico na direção paralela à ligação C-C entre a cadeia principal e o anel fenílico
1492	1490	
1450	1450	
967	967	C-H fora do plano do grupo 1,4-trans-PB ( $-\text{CH}=\text{CH}$ -)
910	903	$\text{CH}_2$ fora do plano do 1,2-PB ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ -)
740	742	1,4-cis-PB ( $-\text{CH}=\text{CH}$ -)
700	695	deformação do C=C do anel fenílico fora do plano e vibração C-H do PS fora do plano

Os resultados de IV concordam com aqueles obtidos por RMN  $^1\text{H}$  (item *IV.1.*), os quais indicam a existência das unidades 1,2 e 1,4 do PB. Apenas as unidades 1,4 do PB permitem a ocorrência das formas isoméricas cis e trans, sendo assim, como pode ser observado na Tabela 12, a unidade cis-1,4 aparece tipicamente a  $740\text{ cm}^{-1}$ , a unidade trans-1,4 a  $967\text{ cm}^{-1}$  e a 1,2 a  $910\text{ cm}^{-1}$  [74].

Pode ser observado no espectro do hPVME (Figura 19) a ocorrência de uma banda a  $1735\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento do grupo C=O de um subproduto resultante da polimerização do hPVME [44].

Através dos espectros de infravermelho das blendas, nota-se a ocorrência de uma sobreposição de um número bastante grande de bandas referentes aos três polímeros constituintes. Apenas o dublete na região de  $1.085\text{ cm}^{-1}$  a  $1.107\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, é bem isolado para o hPVME [75, 76].

Para avaliar a miscibilidade das blendas estudadas foram expandidas as regiões de  $1.000$  a  $1.200\text{ cm}^{-1}$  dos espectros da Figura 19 para facilitar a análise. Os espectros na região de interesse são apresentados nas Figuras 20 e 21.

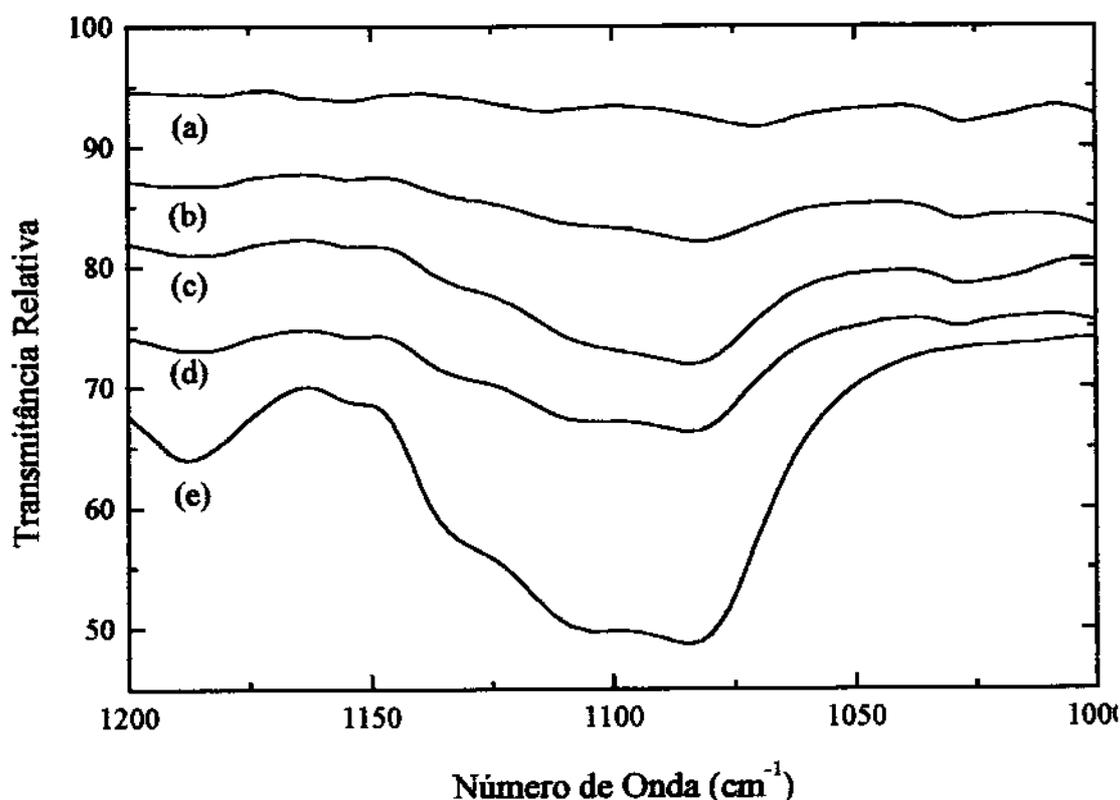


Figura 20 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de  $1.000$  a  $1.200\text{ cm}^{-1}$  para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3\text{ g/mol}$ ).

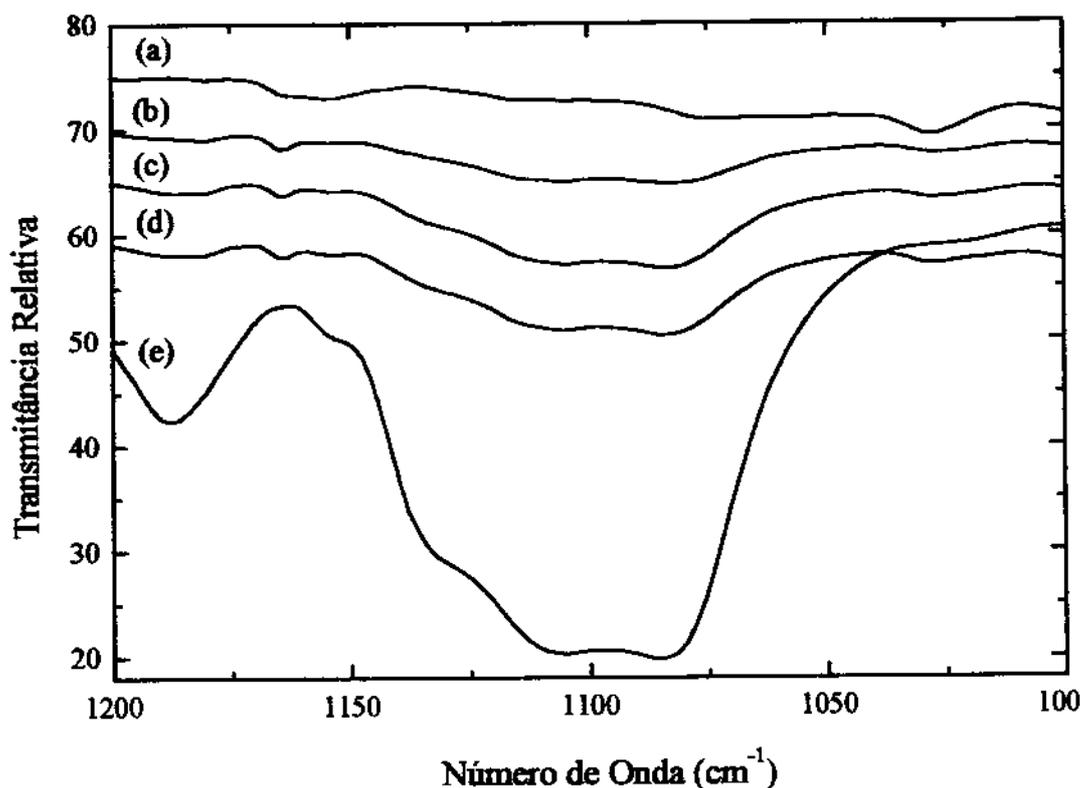


Figura 21 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200  $\text{cm}^{-1}$  para: (a) SBS Kraton e blends contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\bar{M}_n = 32,6 \times 10^3$  g/mol).

Em todas as blends de SBS Kraton/hPVME, quando a massa molar do homopolímero é baixa, as bandas à 1.085  $\text{cm}^{-1}$  são levemente mais pronunciadas que as bandas à 1.107  $\text{cm}^{-1}$ , em relação às blends preparadas com o homopolímero de alta massa molar.

Os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho para as blends de SBS PAL com homopolímeros hPVME de baixa massa molar ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3$  g/mol) e de maior massa molar ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) são apresentados na Figura 22.

Novamente as regiões de 1.000 a 1.200  $\text{cm}^{-1}$  foram expandidas para facilitar a análise. Todos os espectros na região de 1.000 a 1.200  $\text{cm}^{-1}$ , apresentados nas Figuras 23 e 24, evidenciam a miscibilidade das blends de SBS PAL com hPVME de diferentes massas molares.

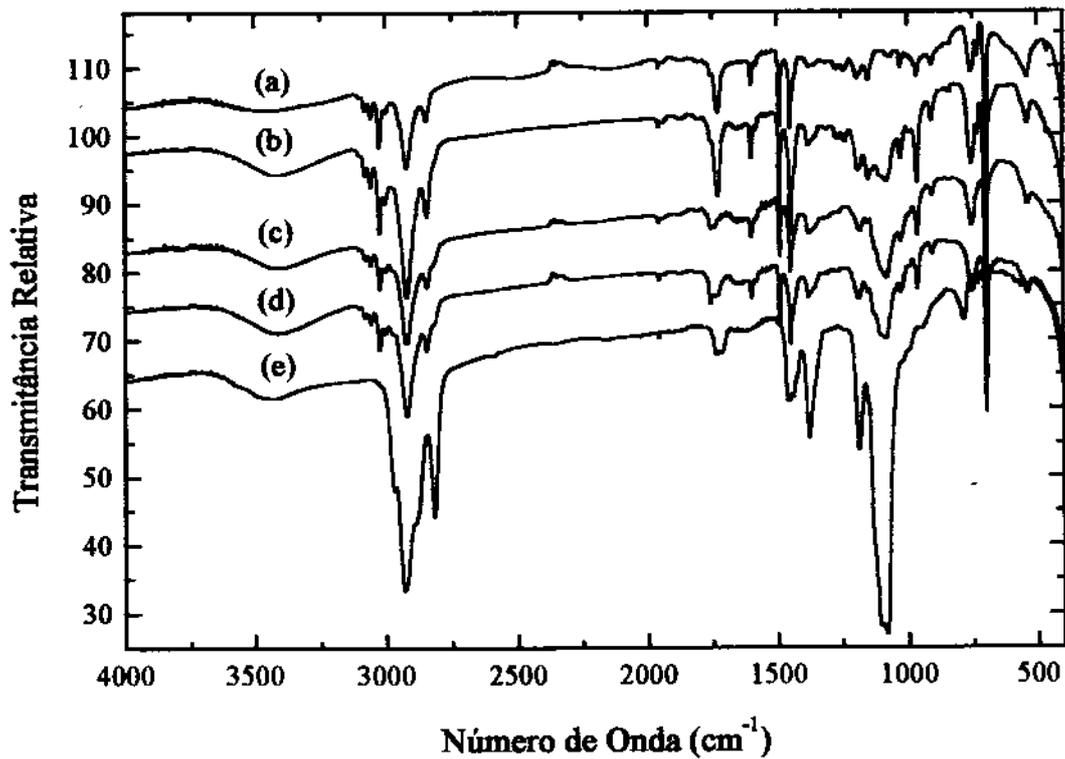


Figura 22 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para: (a) SBS PAL e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol).

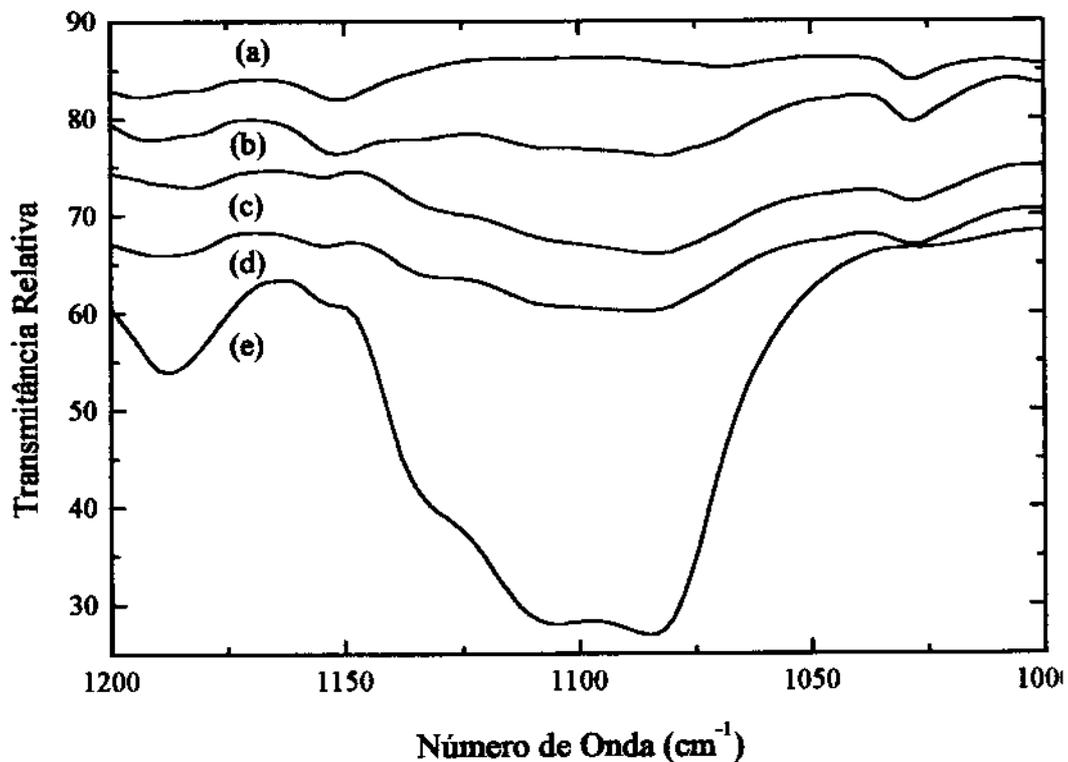


Figura 23 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200 cm<sup>-1</sup> para: (a) SBS PAL e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3$  g/mol).

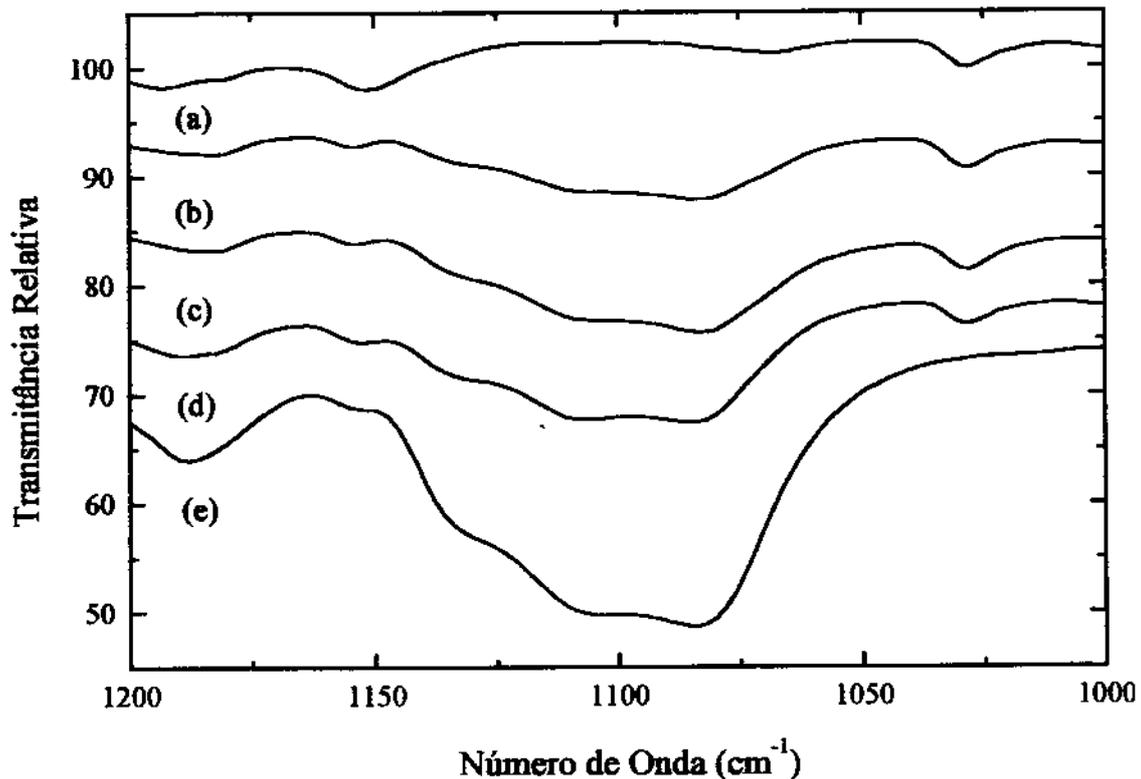


Figura 24 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200  $\text{cm}^{-1}$  para: (a) SBS PAL e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3 \text{ g/mol}$ ).

Como já foi discutido no item 1.4.2., a razão entre as massas molares do homopolímero e o segmento compatível do copolímero bloco,  $\bar{M}_n \text{H} / \bar{M}_n \text{C}$ , é um parâmetro adotado por alguns autores como referência para a previsão do grau de solubilização de homopolímero no interior dos microdomínios do copolímero bloco.

Para melhor análise dos resultados, deve-se também considerar a composição dos copolímeros utilizados para a preparação das blendas. O SBS Kraton possui apenas 30% em massa de PS, enquanto que o SBS PAL tem 70% em massa do mesmo polímero. As massas molares médias desses blocos são de  $1,79 \times 10^4$  e  $3,73 \times 10^4 \text{ g/mol}$  nos copolímeros SBS Kraton e SBS PAL, respectivamente.

Utilizando-se os valores de  $\bar{M}_n$  dos homopolímeros e do copolímero SBS Kraton para o cálculo das razões,  $\bar{M}_n \text{H} / \bar{M}_n \text{C}$ , é determinado para o hPVME de baixa massa molar o valor da razão das massas molares de aproximadamente 0,64 e quando se utiliza o hPVME de alta massa molar, o valor é de 1,82. Segundo os resultados relatados na literatura, quanto menor esta razão maior a tendência de miscibilidade entre o homopolímero e o bloco correspondente

do copolímero. Ao contrário do homopolímero de baixa massa molar, a razão obtida para o homopolímero de alta massa molar é muito superior ao valor limite para a ocorrência de solubilização uniforme.

Utilizando novamente valores de  $\bar{M}_n$  para o cálculo das razões entre as massas molares, agora para as blendas de SBS PAL/hPVME, verifica-se que quando é utilizado hPVME de baixa massa molar, o valor da razão é de 0,22 e quando é utilizado hPVME de maior massa molar, o valor é de 0,40. Portanto, as duas blendas de SBS PAL estudadas apresentam valores favoráveis à miscibilidade entre o homopolímero e o bloco de PS.

A seguir serão comparados os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho das blendas constituídas pelo SBS Kraton e pelo homopolímero hPVEE, que estão apresentados nas Figuras 25 e 26.

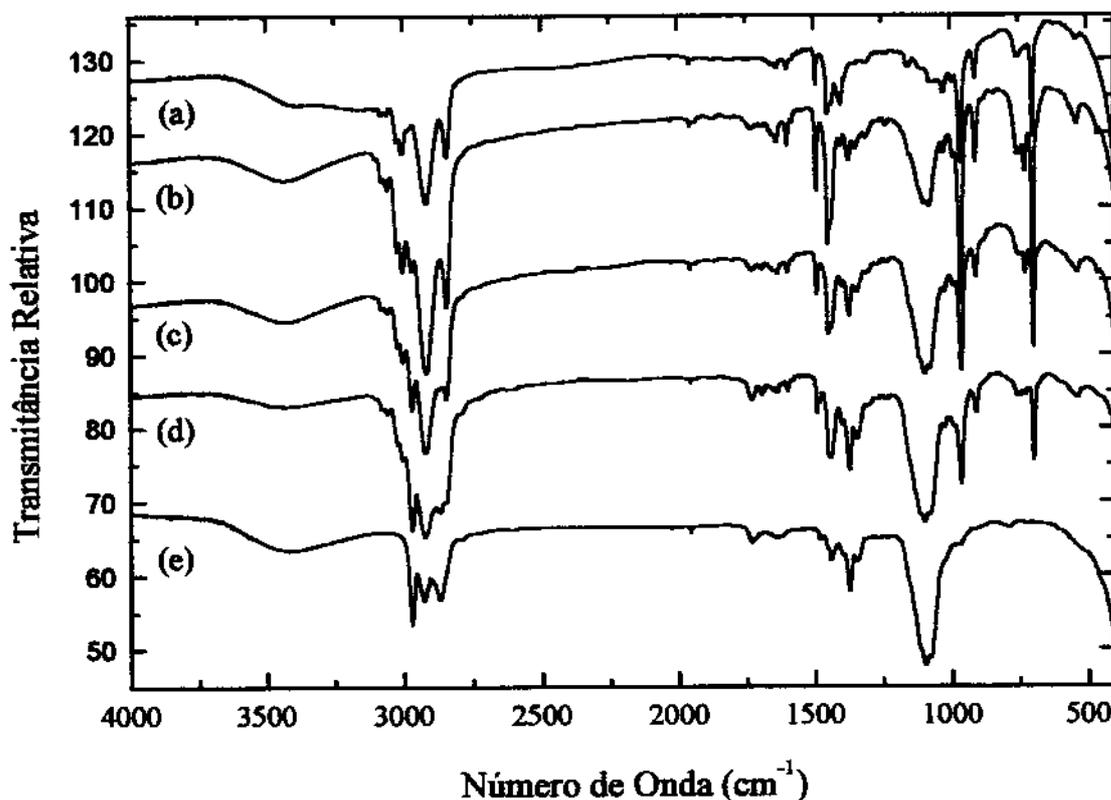


Figura 25 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVEE ( $\bar{M}_n = 2,11 \times 10^3$  g/mol).

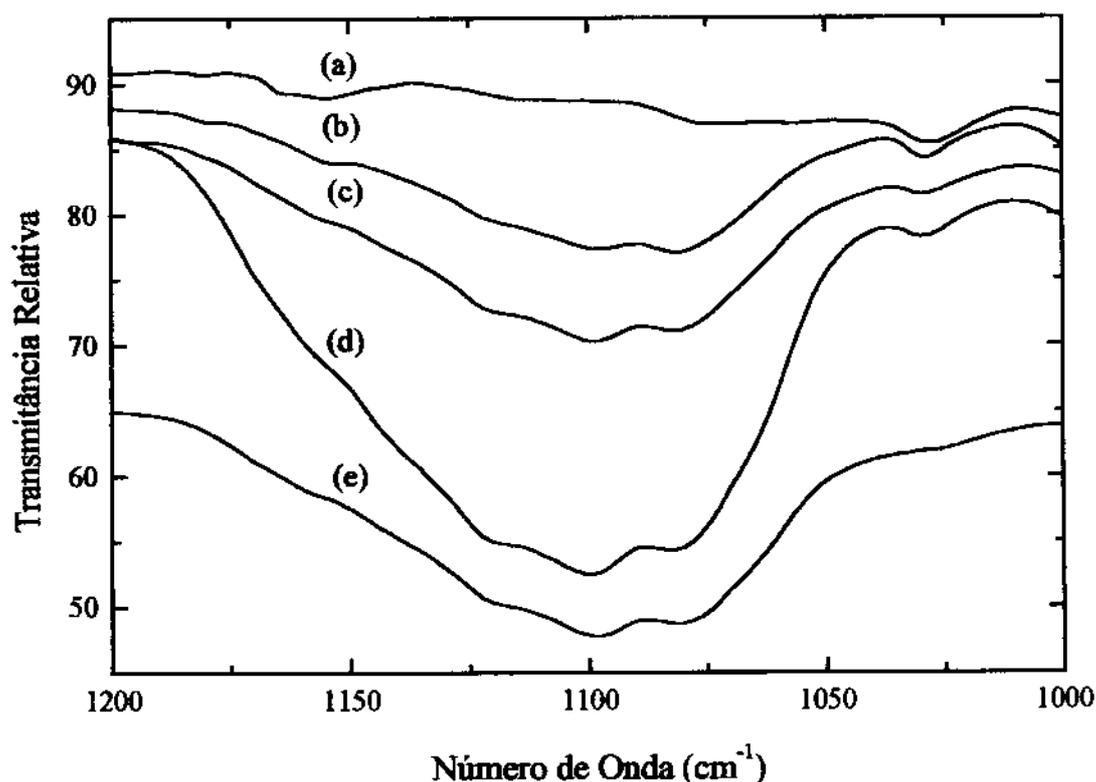


Figura 26 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho no intervalo de 1.000 a 1.200  $\text{cm}^{-1}$  para: (a) SBS Kraton e blendas contendo (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% e (e) 100% de hPVVEE ( $\overline{M}_n = 2,11 \times 10^3$  g/mol).

O espectro na região de 1.000 a 1.200  $\text{cm}^{-1}$  apresentado na Figura 26, referente à blenda contendo 10% em massa de hPVVEE, evidencia certa miscibilidade, uma vez que a banda a 1.085  $\text{cm}^{-1}$  é mais intensa em relação à banda a 1.107  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, os espectros das blendas contendo 30 e 50% em massa de homopolímero nesta mesma região apresentam a banda à 1.107  $\text{cm}^{-1}$  mais intensa em relação à de 1.085  $\text{cm}^{-1}$ . Este resultado pode ser considerado como uma tendência de imiscibilidade destas blendas, nestas concentrações.

Através dos cálculos das razões das massas molares para estas blendas, é obtido o valor da razão de aproximadamente 0,12. Apesar de ser um valor bastante pequeno, a imiscibilidade pode ser atribuída a interações não favoráveis entre o homopolímero e o copolímero.

#### IV.5. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura é um método experimental que possibilita prever a miscibilidade de blendas, através da análise da variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), bem como da temperatura de fusão dos componentes semi-cristalinos [32, 77]. Neste trabalho, a técnica de DSC foi utilizada com o propósito de avaliar a variação da temperatura de transição vítrea do bloco de PS do copolímero e do homopolímero hPVME, dos componentes puros e constituintes das blendas.

Kimishima e colaboradores [45] investigaram a mistura binária do copolímero tribloco SBS Kraton D1102 ( $\bar{M}_n = 6,2 \times 10^4$  g/mol, 28% de PS e  $T_g$  [PS] = 73 °C) e do hP $\alpha$ MS4 ( $\bar{M}_n = 3,2 \times 10^3$  g/mol,  $T_g = 139$  °C). Os autores observaram a existência de apenas uma  $T_g$  para as blendas e verificaram que essa temperatura aumentou com o aumento da quantidade de hP $\alpha$ MS4, sugerindo que o homopolímero adicionado foi solubilizado nos microdomínios de PS do copolímero tribloco. Porém, a inflexão da curva correspondente a transição vítrea da mistura SBS/hP $\alpha$ MS4 ocorreu em uma faixa de temperatura muito ampla, quando comparada às inflexões relativas às temperaturas de transição vítrea do PS e do homopolímero puro. Este resultado foi atribuído à não uniformidade da distribuição de homopolímero no interior dos microdomínios de PS do copolímero.

Comportamento análogo foi observado por Hashimoto e colaboradores [49] que estudaram a mistura binária de copolímero dibloco SI ( $\bar{M}_n = 1,8 \times 10^5$  g/mol e 85% em massa de PS) e hPPO ( $\bar{M}_n = 1,2 \times 10^4$  g/mol). As curvas de DSC mostraram apenas uma temperatura de transição vítrea, intermediária a  $T_g$  do PS do copolímero dibloco ( $T_g \cong 103$  °C) e do homopolímero hPPO ( $T_g \cong 254$  °C), ocorrendo deslocamento sistemático para temperaturas mais elevadas com o aumento da fração de homopolímero.

Bhattacharyya e colaboradores [40] estudaram a miscibilidade de blendas binárias constituídas por poli(éter metil vinílico) ( $\bar{M}_v = 5,3 \times 10^4$  g/mol) e poliacrilatos, tais como: poli(acrilato de metila) (PMA) ( $\bar{M}_v = 8,0 \times 10^5$  g/mol), poli(acrilato de etila) (PEA) ( $\bar{M}_v = 2,1 \times 10^5$  g/mol), poli(acrilato de n-propila) (PPrA) ( $\bar{M}_v = 1,1 \times 10^6$  g/mol) e poli(acrilato de n-butila) (PBA) ( $\bar{M}_v = 1,0 \times 10^6$  g/mol). Os autores observaram que apenas as blendas de PMA/hPVME apresentaram opacidade. Este indicativo de imiscibilidade das blendas PMA/hPVME foi também verificado por DSC, o qual revelou para estas blendas a existência

de dois valores de temperatura de transição vítrea. Por outro lado, as outras blendas apresentaram apenas um valor de temperatura de transição vítrea.

Na Figura 27 são mostradas as curvas de DSC para as blendas de SBS PAL e homopolímero hPVME nas composições 10, 30 e 50% em massa e dos componentes puros. Na Tabela 13 são apresentados os valores de temperaturas de transição vítrea do SBS PAL, hPVME e blendas, obtidas a partir das curvas de DSC.

Tabela 13 – Valores de Tg do SBS PAL, hPVME e blendas SBS PAL/hPVME.

SBS/hPVME	Tg hPVME (°C)	Tg intermediária (°C)	Tg PS (°C)
100/0	—	—	95
90/10	-24	42	90
70/30	-26	29	77
50/50	-29	4	55
0/100	-40	—	—

Como pode ser observado na Figura 27 e na Tabela 13, todas as blendas apresentaram três temperaturas de transição vítrea. A presença destes três valores de temperatura de transição vítrea pode indicar a coexistência de pelo menos três fases amorfas: uma delas relacionada ao copolímero SBS, outra correspondendo a uma mistura miscível dos blocos de PS com hPVME e uma outra relacionada a domínios segregados de hPVME.

A coexistência da Tg intermediária e de dois valores de Tg próximos aos valores correspondentes aos polímeros puros indicam que as blendas são parcialmente miscíveis. Além disso, é observado que as temperaturas de transição vítrea do PS são deslocadas para temperaturas menores à medida que o conteúdo do homopolímero hPVME na blenda aumenta. Comportamento análogo é observado em relação às temperaturas de transição vítrea do hPVME (Tabela 13), porém o deslocamento máximo é observado na blenda contendo maior proporção de copolímero.

As evidências discutidas acima sugerem que frações de homopolímero estejam sendo solubilizadas nos microdomínios de PS do copolímero, devido a existência de uma temperatura de transição vítrea intermediária, e frações não solubilizadas responsáveis pela opacidade das blendas e pela segregação de homopolímero na superfície dos filmes.

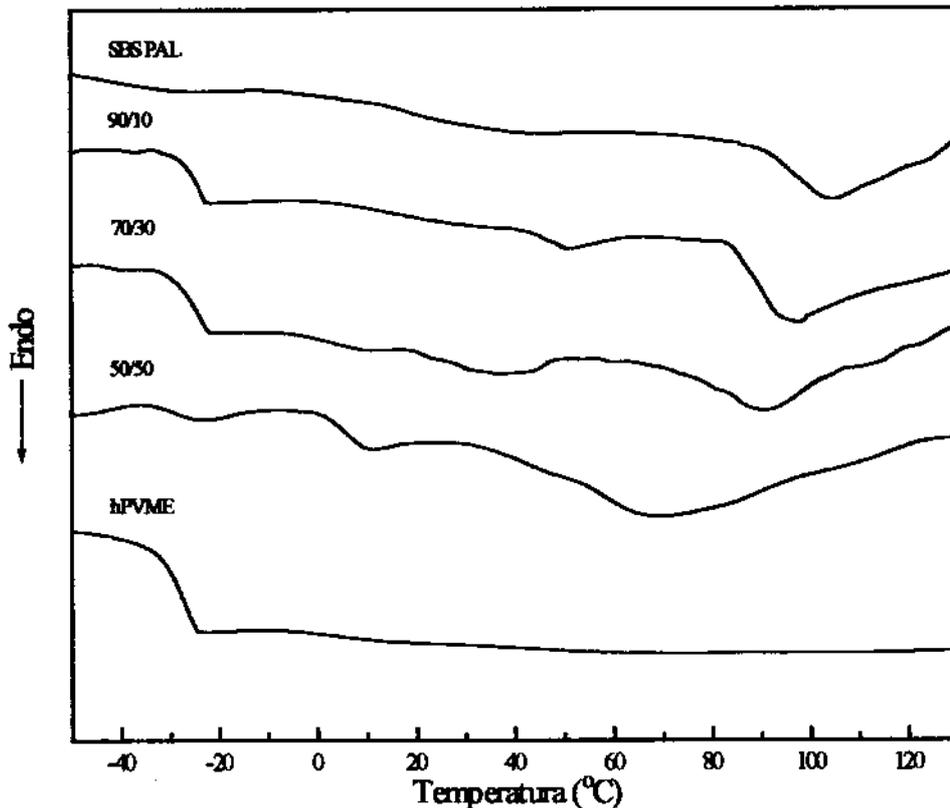


Figura 27 - Curvas de DSC para o copolímero tribloco SBS PAL puro e para suas blendas contendo 10, 30, 50 e 100% de hPVME.

Martuscelli e colaboradores [78] estudaram a miscibilidade das blendas constituídas por ihPS (poliestireno isotático) e hPVME utilizando a técnica de DSC, observando que as blendas apresentavam três temperaturas de transição vítrea. Os autores sugerem que no material amorfo três diferentes fases estariam presentes: uma fase constituída por cadeias de hPVME, outra de iPS e uma outra correspondendo a uma mistura homogênea de iPS/hPVME. É interessante comparar o comportamento de Tg deste sistema com um outro constituído por ahPS (poliestireno atático) e hPVME. As blendas de ahPS/hPVME apresentam uma Tg única, dependente da composição, localizada abaixo de 150 °C. Portanto, estas blendas são completamente miscíveis em temperaturas onde as blendas de ihPS/hPVME são parcialmente miscíveis. Estas observações sugerem que ihPS contendo configuração molecular regular na fase amorfa é menos miscível com hPVME, em relação a ahPS.

Para efeito de comparação foram obtidas também curvas de DSC para uma amostra de hPS ( $\bar{M}_n = 35,0 \times 10^3$  g/mol), com massa molar média aproximadamente igual à dos blocos de PS do copolímero tribloco, e também para uma blenda de composição 60/40 hPS/hPVME (Figura 28). Na Tabela 14 são apresentados os valores de Tg do hPS, hPVME e de sua blenda.

Tabela 14 – Valores de Tg do hPS, hPVME e da blenda 60/40 hPS/hPVME.

hPS/hPVME	Tg hPVME (°C)	Tg intermediária (°C)	Tg hPS (°C)
100/0	---	---	95
60/40	-23	18	60
0/100	-40	---	---

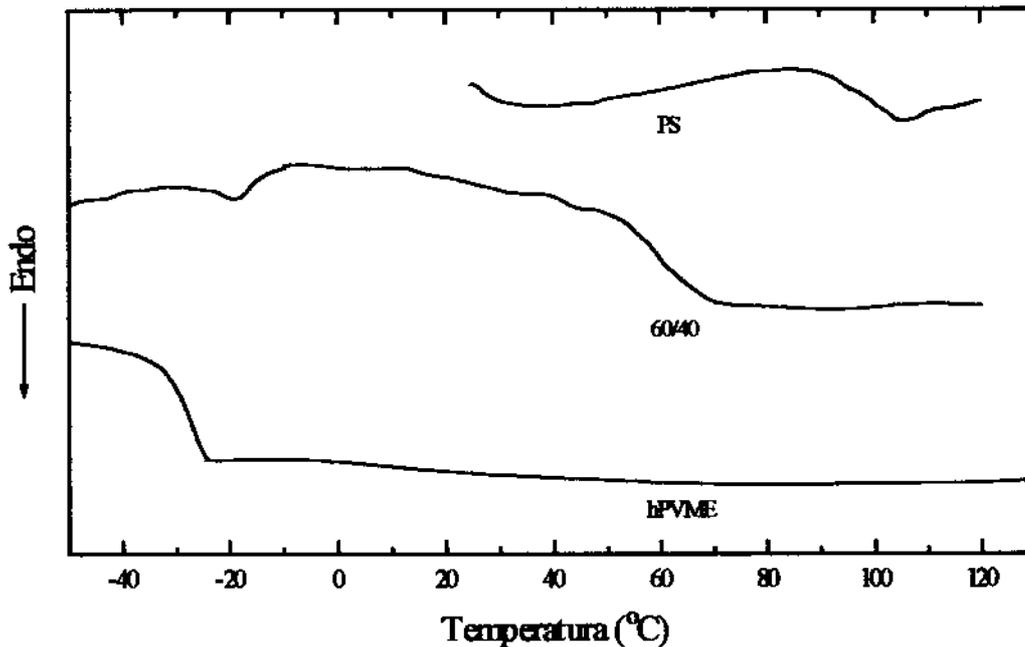


Figura 28 - Curvas de DSC para hPS puro e blendas contendo 40 e 100% de hPVME.

O mesmo comportamento observado para as blendas de SBS com hPVME foi também verificado para a blenda 60/40 hPS/hPVME, ou seja, a existência de três temperaturas de transição vítrea, correspondentes às temperaturas de transição vítrea dos dois homopolímeros e uma intermediária, relacionada a uma mistura miscível entre hPS e hPVME. A blenda 60/40 hPS/hPVME possui aproximadamente a mesma proporção PS/hPVME da blenda 70/30 SBS/hPVME. Entretanto, pode ser verificado que a temperatura de transição vítrea da fração miscível é inferior na blenda de hPS em relação à blenda de SBS. Este efeito é também evidente nas outras duas temperaturas, isto é, Tg do hPS e Tg do hPVME.

Segundo a literatura, as blendas constituídas por SBS e hPVME são menos miscíveis com o aumento da concentração de hPVME comparadas àquelas constituídas por hPS e

hPVME, uma vez que existe o PB o qual afeta intensamente a solubilização do hPVME nos microdomínios dos blocos de PS do copolímero [48].

As blendas de SBS Kraton também foram analisadas por DSC, porém as temperaturas de transição vítrea correspondentes ao bloco de PS não foram detectadas nas blendas ou mesmo no copolímero puro. Este resultado pode ser atribuído ao baixo teor de PS neste copolímero, o que inviabilizou o estudo da miscibilidade deste sistema.

#### IV.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

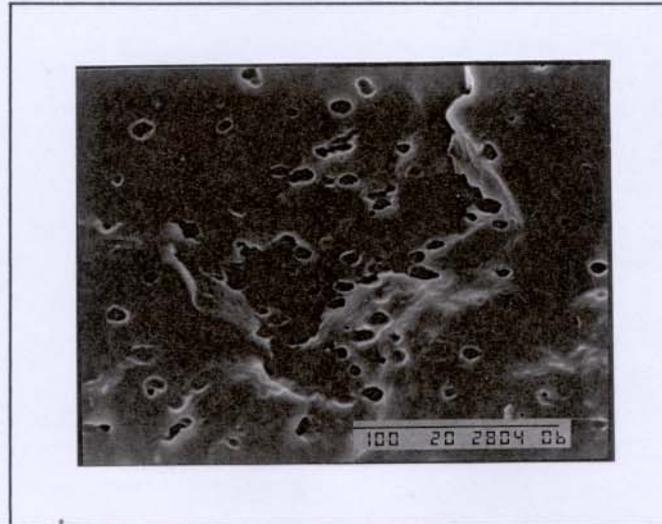
A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observação das fraturas criogênicas dos copolímeros tribloco e de suas blendas com hPVME e hPVVEE. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 29 a 34.



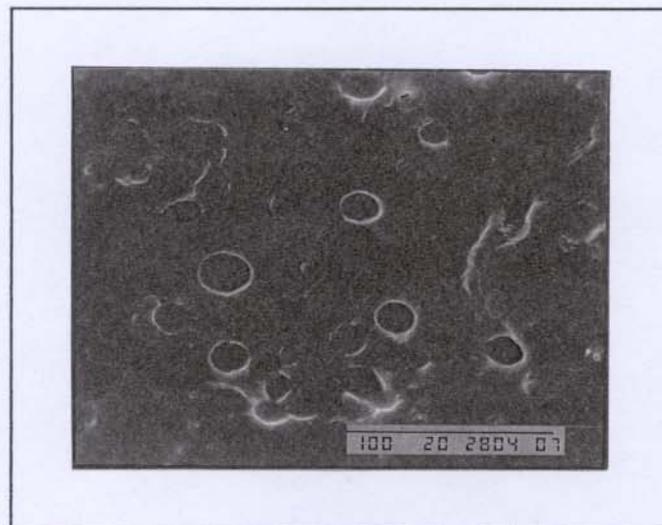
Figura 29 – Micrografia eletrônica de varredura do copolímero tribloco SBS Kraton.

Em todas as fraturas das blendas são observadas cavidades que variam de tamanho em função da composição da blenda. Por exemplo, nas blendas de SBS Kraton e hPVME ( $\bar{M}_n = 32,6 \times 10^3$  g/mol) nas composições 90/10 e 70/30, Figuras 30a e 30b, respectivamente, são observadas cavidades aproximadamente esféricas. Entretanto, na micrografia do copolímero puro essas cavidades não são observadas (Figura 29). Um outro aspecto importante é que o aparecimento dessas cavidades não está associado à extração de homopolímero por etanol. Blendas submetidas a tratamento com este solvente apresentaram morfologia similar à apresentada na Figura 30.

O mesmo comportamento foi também observado nas blendas preparadas a partir de SBS PAL e hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol), como pode ser observado nos dois conjuntos de micrografias apresentados nas Figuras 31 e 32.



(a)



(b)

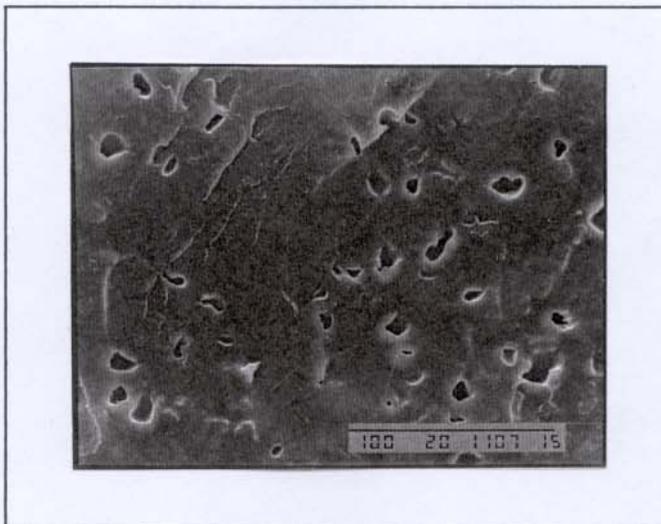
Figura 30 – Micrografias eletrônicas de varredura das blendas: (a) 90/10 SBS Kraton/hPVME e (b) 70/30 SBS Kraton/hPVME ( $\overline{M}_n = 32,6 \times 10^3$  g/mol).



Figura 31 – Micrografia eletrônica de varredura do copolímero tribloco SBS PAL.



(a)



(b)

Figura 32 – Micrografias eletrônicas de varredura das blendas: (a) 90/10 SBS PAL/hPVME e (b) 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol).

Com base nos resultados obtidos nesta parte do trabalho, podem ser propostas duas hipóteses. Em primeiro lugar é sugerido que as cavidades tenham sido originadas por separação de fases. Por outro lado, pode ser considerado que as cavidades sejam apenas defeitos originados durante o tratamento térmico das amostras. Qualquer resíduo de água ou tolueno no hPVME, por exemplo, poderia causar a formação de bolhas de vapor no interior da blenda na etapa de aquecimento, originando tais cavidades. Esta última hipótese parece ser a mais razoável tendo em vista que nenhum resíduo de homopolímero foi observado no interior das cavidades.

O comportamento da blenda SBS Kraton/hPVEE é indicado nas micrografias apresentadas nas Figuras 33 e 34. Quando é adicionado 10% em massa de hPVEE ao copolímero observa-se a existência de algumas cavidades pequenas nas fraturas (Figura 33a), as quais aumentam de tamanho e quantidade quando submetidas ao tratamento com etanol (Figura 34a). O etanol foi utilizado neste trabalho por ser um bom solvente para o homopolímero e um não-solvente para o copolímero bloco.

Nas fraturas das blendas 70/30 e 50/50 SBS Kraton/hPVEE, observa-se que a quantidade e o tamanho das cavidades é maior (Figuras 33b e 33c) que na blenda 90/10 (Figura 33a), e que a quantidade das mesmas aumenta após a extração do homopolímero com etanol, como pode ser observado nas Figuras 34b e 34c. A alteração da morfologia nestes casos confirma a ocorrência de segregação de hPVEE.

As observações feitas no microscópio eletrônico de varredura também indicam a imiscibilidade entre o hPVEE e o copolímero. O tratamento das amostras com etanol extraiu as macrofases de hPVEE, formando uma enorme quantidade de cavidades no interior do filme.

Os resultados obtidos por SEM concordam com aqueles obtidos por IV (item *IV.4.*), os quais evidenciaram a imiscibilidade das blendas SBS Kraton/hPVEE.

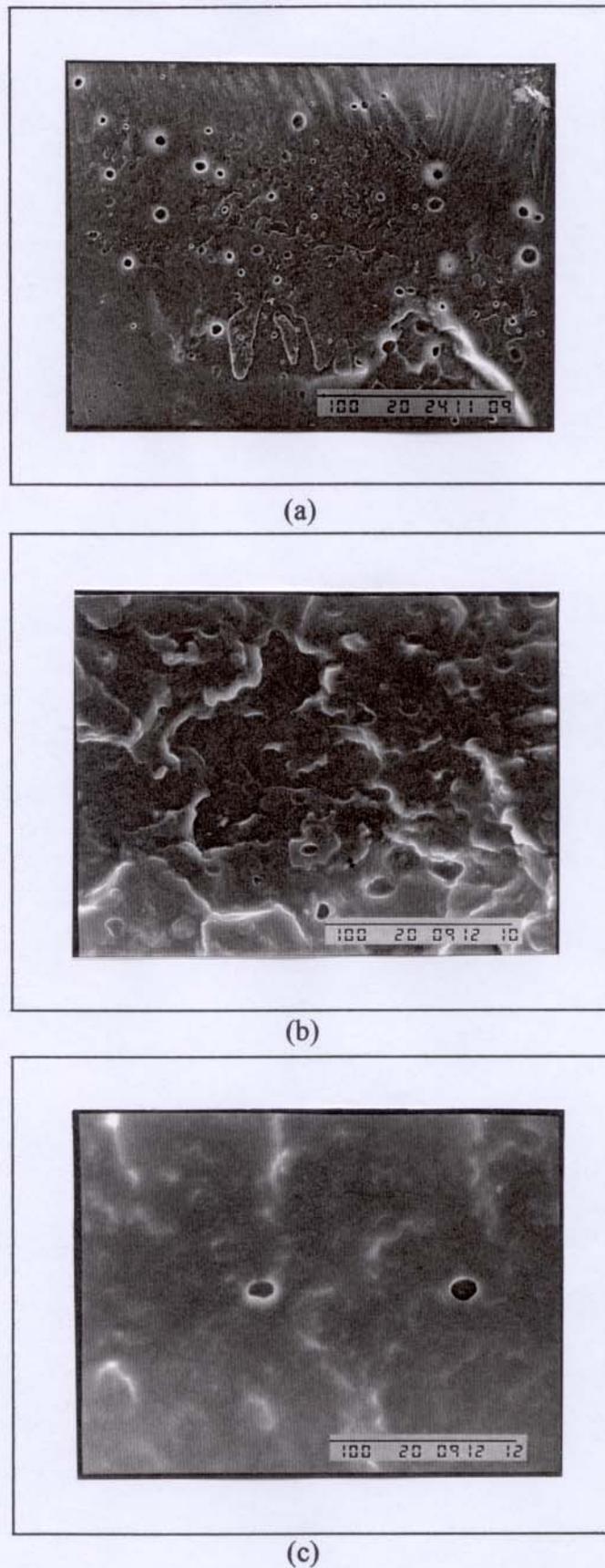
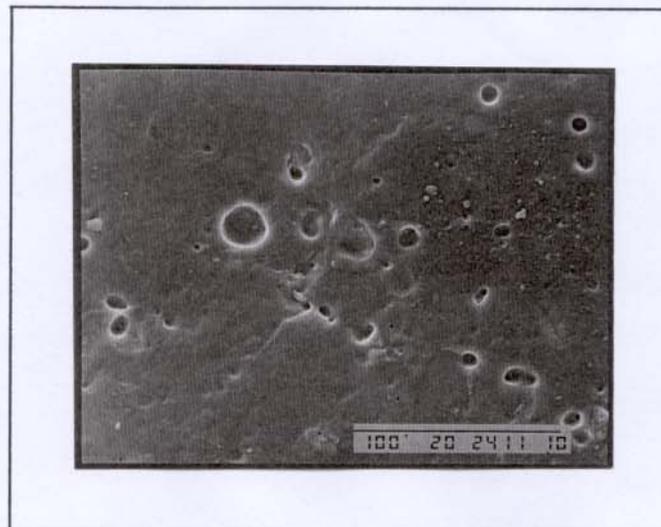


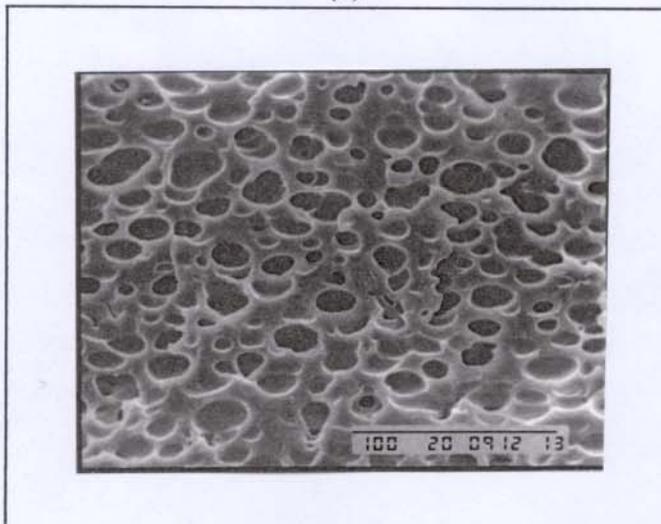
Figura 33 – Micrografias eletrônicas de varredura das blendas: (a) 90/10 SBS Kraton/hPVVE, (b) 70/30 SBS Kraton/hPVVE e (c) 50/50 SBS Kraton/hPVVE ( $\bar{M}_n = 2,11 \times 10^3$  g/mol).



(a)



(b)



(c)

Figura 34 – Micrografias eletrônicas de varredura das blendas: (a) 90/10 SBS Kraton/hPVEE, (b) 70/30 SBS Kraton/hPVEE e (c) 50/50 SBS Kraton/hPVEE ( $\overline{M}_n = 2,11 \times 10^3$  g/mol), tratadas com etanol.

#### IV.7. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As morfologias dos microdomínios dos copolímeros puros e de suas blends com hPVME de diferentes massas molares foram investigadas detalhadamente por microscopia eletrônica de transmissão.

O contraste de imagem dos cortes observados no microscópio eletrônico de transmissão, é causado por variações de densidade eletrônica entre as estruturas presentes. O método de coramento é normalmente empregado para este tipo de material, e envolve a incorporação de átomos pesados no polímero, com a finalidade de aumentar a densidade eletrônica em regiões específicas.

Como exemplo de um agente seletivo de coramento podemos citar o tetróxido de ósmio ( $\text{OsO}_4$ ). O óxido reage com as duplas ligações carbono-carbono, aumentando o espalhamento de elétrons em regiões onde o metal pesado reagiu, melhorando assim o contraste da imagem. Na Figura 35 está representada a reação que ocorre entre grupos olefinicos e o tetróxido de ósmio [58].

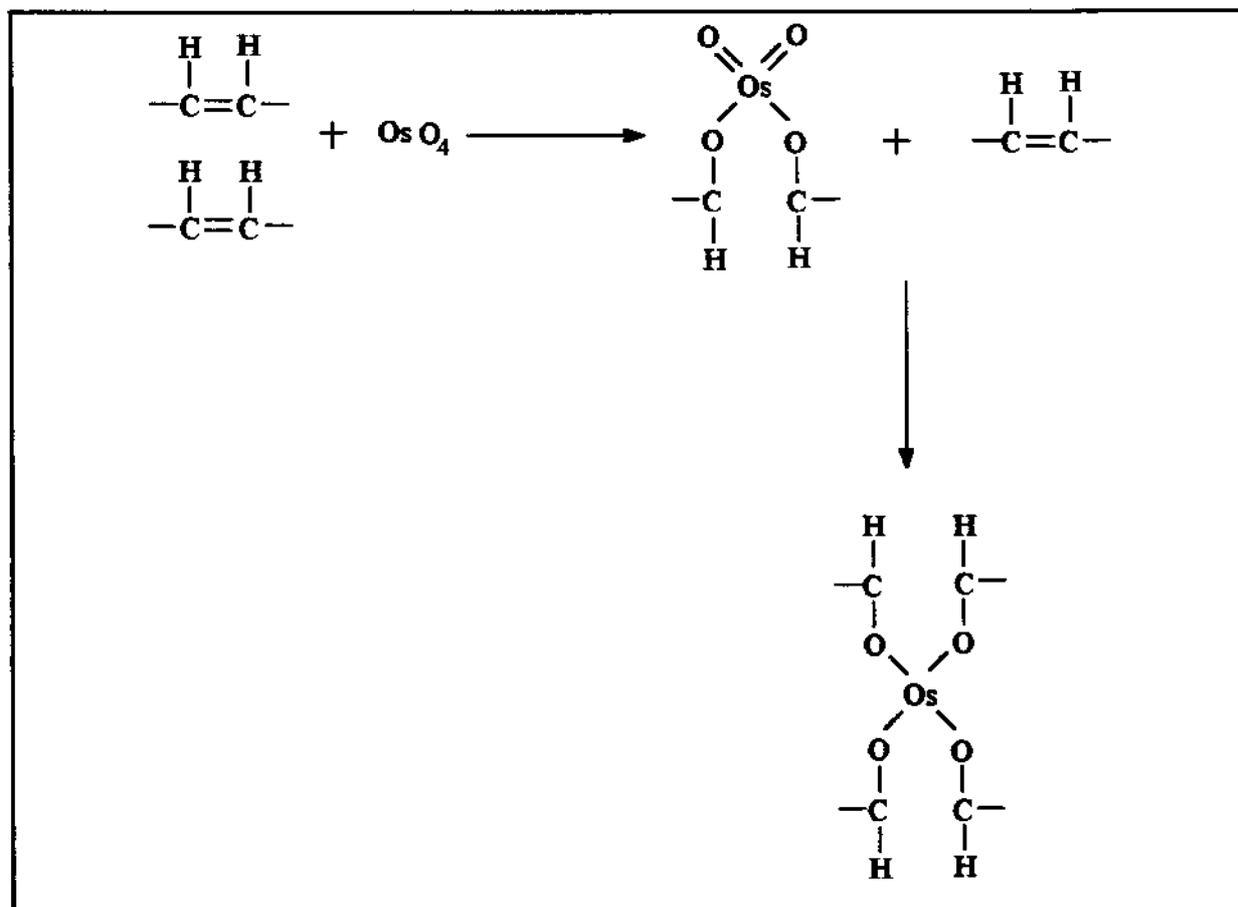


Figura 35 – Reação do tetróxido de ósmio com as ligações duplas carbono-carbono.

Como o  $\text{OsO}_4$  reage seletivamente com as ligações olefinicas, mas não com anéis aromáticos, as regiões escuras observadas nas micrografias das amostras investigadas neste trabalho são atribuídas a microdomínios de PB, e as regiões claras correspondem a microdomínios de PS [45].

As micrografias obtidas de cortes ultrafinos dos copolímeros SBS Kraton fracionado e SBS PAL, são apresentadas nas Figuras 36 e 37, respectivamente. Em função das características dos polímeros utilizados e do procedimento experimental conduzido para a preparação das amostras, é esperado que o copolímero apresente uma estrutura altamente ordenada e próxima da morfologia de equilíbrio termodinâmico.

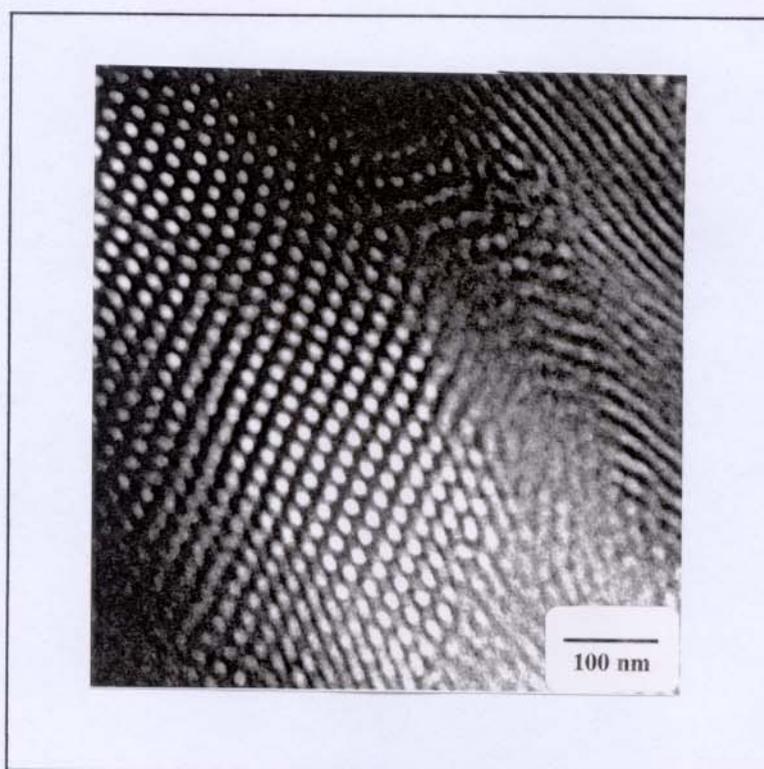


Figura 36 – Micrografia eletrônica de transmissão do copolímero tribloco SBS Kraton.

No caso do copolímero tribloco SBS Kraton que possui 30% de PS e 70% de PB (Figura 36), a morfologia é constituída por microdomínios cilíndricos de PS, em arranjo bastante regular, dispersos na matriz de PB. A morfologia de microdomínios cilíndricos também foi observada por Hashimoto e colaboradores [45] para o mesmo SBS Kraton.

Por outro lado, a morfologia do SBS PAL, que tem composição de 70% de PS e 30% de PB, é constituída por lamelas alternadas de PS e PB, sendo que em algumas regiões isoladas verifica-se a existência de cilindros hexagonalmente empacotados de PB imersos na matriz de PS, como pode ser observado na parte central da Figura 37.

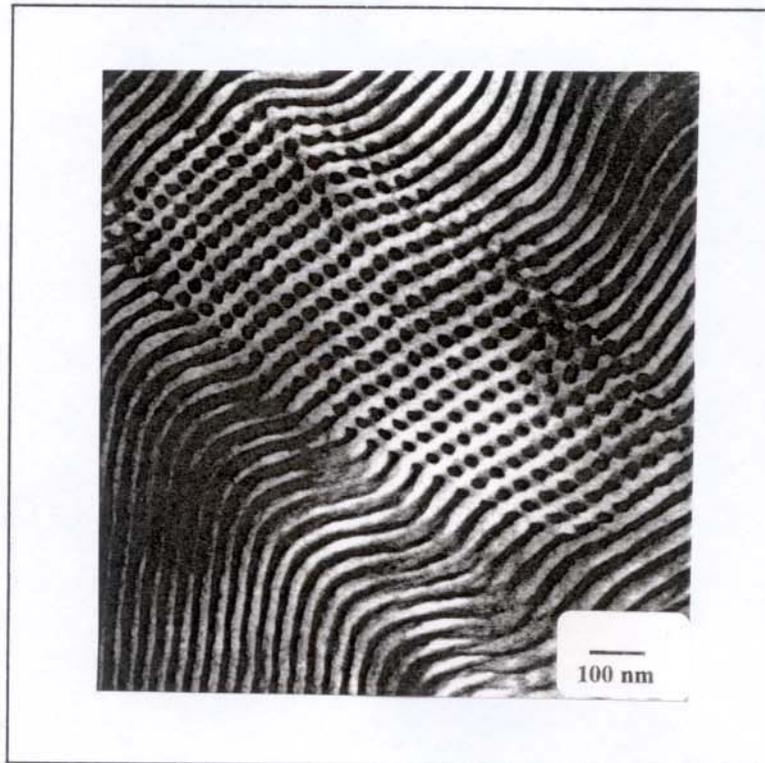


Figura 37 – Micrografia eletrônica de transmissão do copolímero tribloco SBS PAL.

No caso das duas morfologias observadas para o copolímero SBS PAL é proposto que inicialmente este copolímero é formado por cilindros, que após tratamento térmico são transformados em lamelas. As lamelas apresentam-se altamente regulares e ordenadas e constituem a estrutura majoritária observada nas secções. A composição do copolímero deveria favorecer a organização dos blocos em morfologia cilíndrica, uma vez que o PB é o bloco minoritário no copolímero SBS PAL. Além disso, a formação inicial de cilindros pode ser causada pela segregação preferencial de PB durante a evaporação do solvente. Como o tolueno é considerado melhor solvente para o PS do que para o PB, este último pode ser segregado em um estágio inicial e se manter como a fase dispersa, enquanto o PS permanece intumescido pelo solvente.

Sakurai e colaboradores [79] estudaram a transição morfológica de SBS puro, com conteúdo de PS de 56% em massa. Quando as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos por períodos de 3, 30 e 120 minutos a 150 °C, a morfologia mudou de cilíndrica para lamelar. Através de microscopia eletrônica de transmissão foi observado que a morfologia do copolímero tratado termicamente por 3 minutos era formada por cilindros de PB dispersos em uma matriz de PS. Quando foi realizado tratamento térmico por 30 minutos, foi observada a formação de microdomínios lamelares, porém algumas regiões com microdomínios

cilíndricos foram mantidos. O tratamento a 150 °C por 120 minutos originou apenas a formação de lamelas altamente ordenadas e uniformes.

Segundo os autores [79], a transição morfológica de cilindros hexagonalmente empacotados para lamelas pode ser explicada através do fenômeno de coalescência, como esquematizado na Figura 38. A coalescência consiste na aproximação de interfaces ondulantes, ou seja, a formação de canais entre cilindros adjacentes (veja parte 3 da Figura 38). Durante os estágios 2 e 3, a curvatura interfacial média começa a diminuir. Esta redução da curvatura continua durante o processo de transição, diminuindo assim a energia livre interfacial. O crescimento dos canais ao longo dos eixos dos cilindros (parte 4 da Figura 38) leva eventualmente à formação de lamelas, como mostrado na parte 5 da Figura 38. Um detalhe importante é que a espessura interfacial não deve alterar na coalescência dos cilindros, uma vez que tal espessura é governada apenas pela interação segmental entre as cadeias de PS e PB. O modelo para a transição morfológica proposto por Sakurai e colaboradores [79] pode ser estendido ao copolímero SBS PAL estudado neste trabalho.

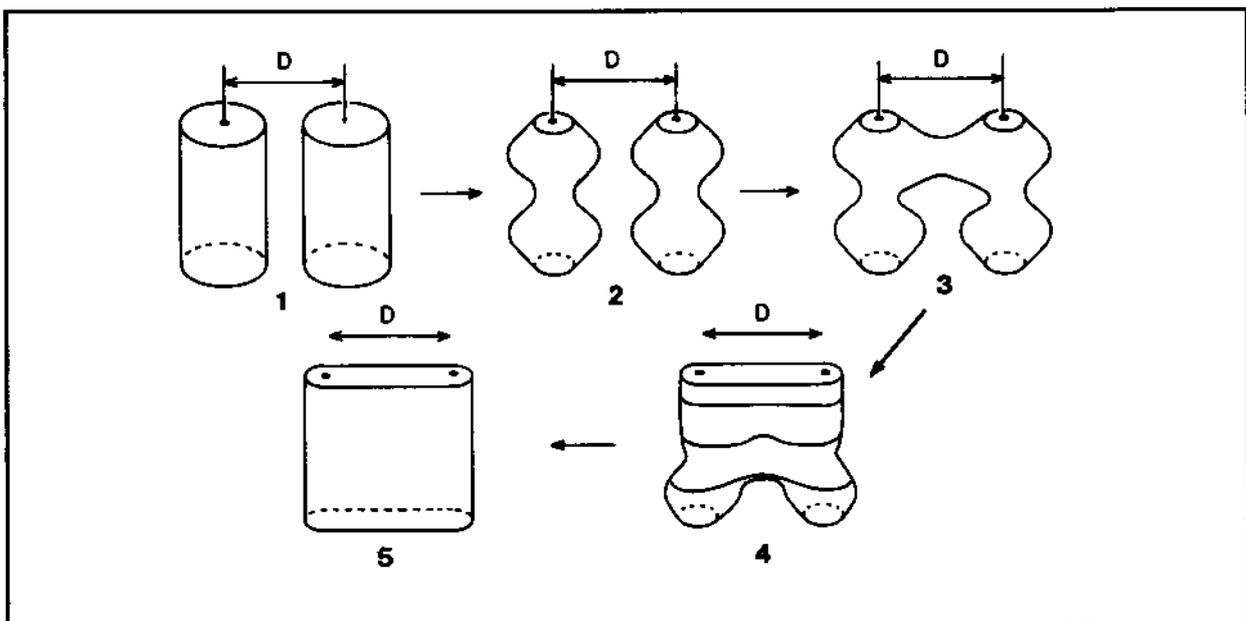


Figura 38 – Representação esquemática da transição morfológica incluindo coalescência dos cilindros.

Como discutido anteriormente, a morfologia da fase de equilíbrio para uma mistura binária de copolímeros bloco e homopolímeros é ditada por uma série de parâmetros, tais como massa molar do homopolímero adicionado em relação à massa molar do copolímero

bloco, concentração do homopolímero adicionado na mistura, composição do copolímero bloco e temperatura [45].

Quando é adicionado 10% em massa de hPVME ( $\bar{M}_n = 32,6 \times 10^3$  g/mol) ao copolímero SBS Kraton, observa-se microdomínios cilíndricos de PS em arranjo bastante regular, dispersos na matriz de PB (Figura 39).

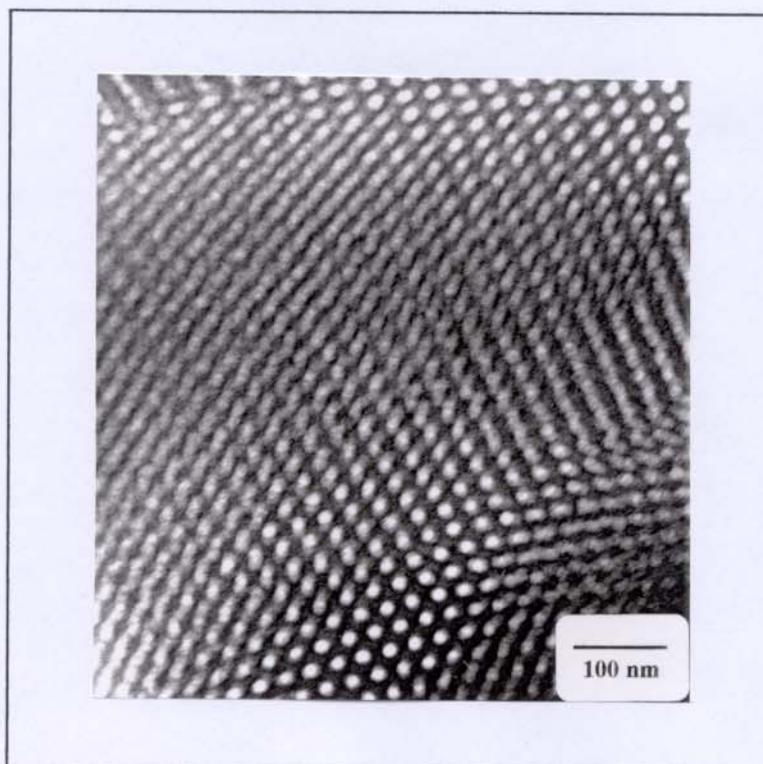


Figura 39 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS Kraton/hPVME ( $\bar{M}_n = 32,6 \times 10^3$  g/mol).

Em regiões da micrografia onde os cilindros são visualizados em projeções de topo (parte inferior central da Figura 39) é nítido o empacotamento hexagonal desses elementos. Entretanto, apesar de ser muito difícil a distinção entre microdomínios cilíndricos e lamelares, em várias áreas do corte examinadas no microscópio foram também observadas projeções características de domínios lamelares.

As blendas de composição 70/30 SBS Kraton/hPVME também apresentam predominantemente microdomínios cilíndricos distribuídos de forma regular na matriz de PB, como pode ser observado na Figura 40.

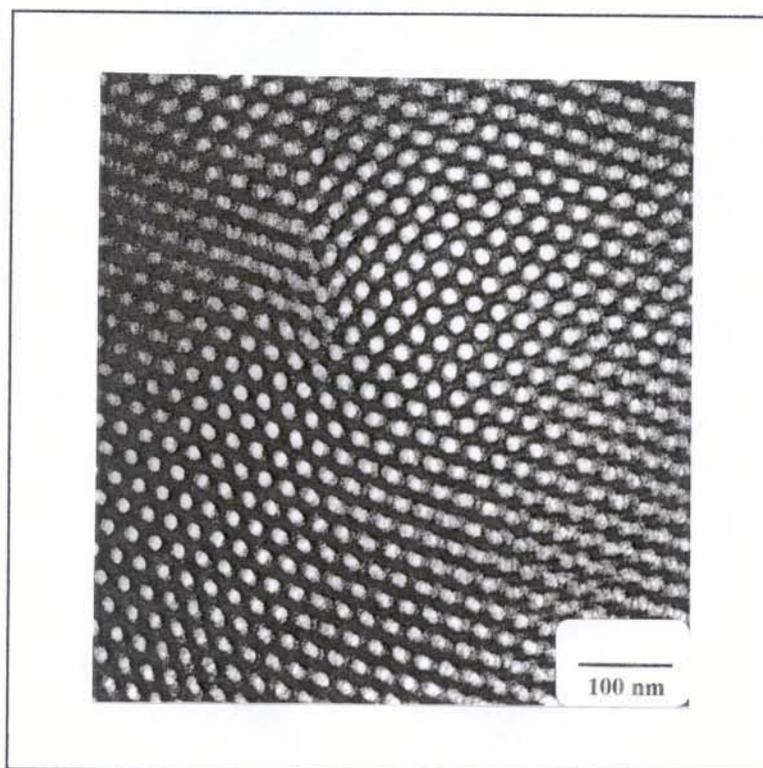


Figura 40 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS Kraton/hPVME ( $\bar{M}_n = 32,6 \times 10^3$  g/mol).

Admitindo-se que uma fração de hPVME é solubilizada em microdomínios de PS, esta solubilização, entretanto, não foi capaz de promover qualquer transição de morfologia. Outra característica observada nas blendas, especialmente aquelas com composição 70/30, foi a existência de pequenas cavidades de forma arredondada. Como proposto anteriormente, esses defeitos podem ter sido causados por domínios de hPVME que foram extraídos na preparação dos cortes, ou ainda, por bolhas de ar formadas no interior do filme devido à evaporação de resíduos de água ou de tolueno durante o tratamento térmico das amostras.

As Figuras 41, 42 e 43 mostram as micrografias das blendas de SBS PAL com 10%, 30% e 50 % em massa de hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol), respectivamente.

Quando é adicionado 10% em massa de homopolímero hPVME de maior massa molar ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) ao copolímero tribloco SBS PAL puro, é observada apenas a morfologia lamelar (Figura 41). As análises das amostras no microscópio eletrônico permitem propor a ocorrência apenas de transição de microfases, ou seja, não foram observadas regiões ricas em copolímero ou em homopolímero nas micrografias que indicassem separação de macrofases.

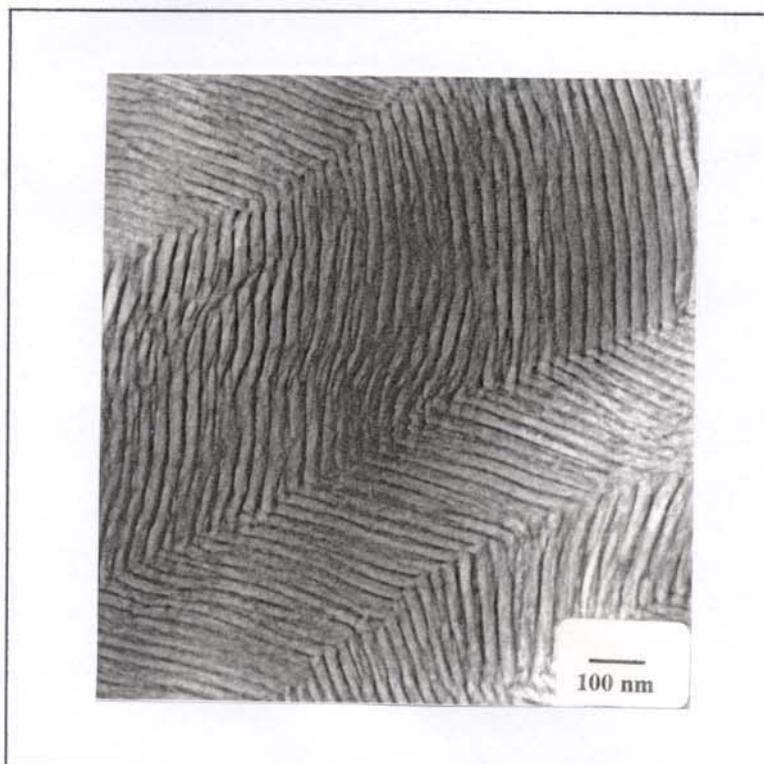


Figura 41 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol).

Quando é adicionado 30% em massa de homopolímero hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) ao copolímero tribloco SBS PAL é observada novamente a morfologia de cilindros empacotados hexagonalmente. Os microdomínios cilíndricos são formados por blocos de PB dispersos na matriz vítrea de PS, como pode ser observado na Figura 42. Pode-se ainda observar em algumas regiões das micrografias, que os cilindros exibem projeções que não são perfeitamente perpendiculares ao plano de imagem, aparecendo na forma de imagens pouco definidas. A adição de 30% de homopolímero intumescce de tal maneira os microdomínios de PS, que desfavorece a sua coalescência para a formação de lamelas. O mesmo efeito pode ser verificado na blenda 50/50 SBS PAL/hPVME (Figura 43).

A não ocorrência de transição morfológica para a blenda 50/50 pode ser também considerada como evidência de um limite de solubilização de homopolímero em microdomínios de PS.



Figura 42 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol).

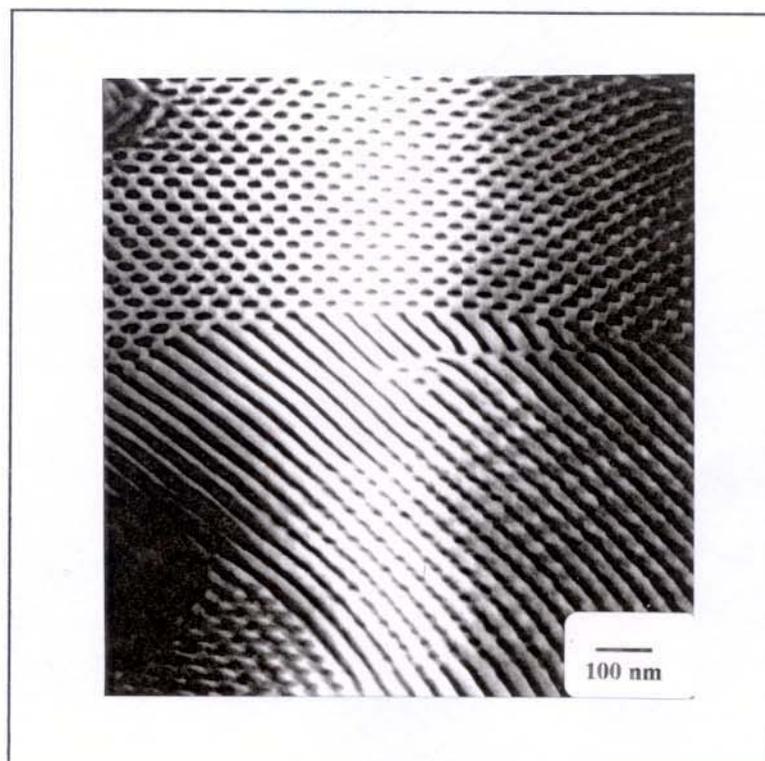


Figura 43 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 50/50 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol).

A Figura 44 esquematiza três estruturas possíveis formadas por misturas binárias de um copolímero tribloco do tipo ABA e um homopolímero hA.

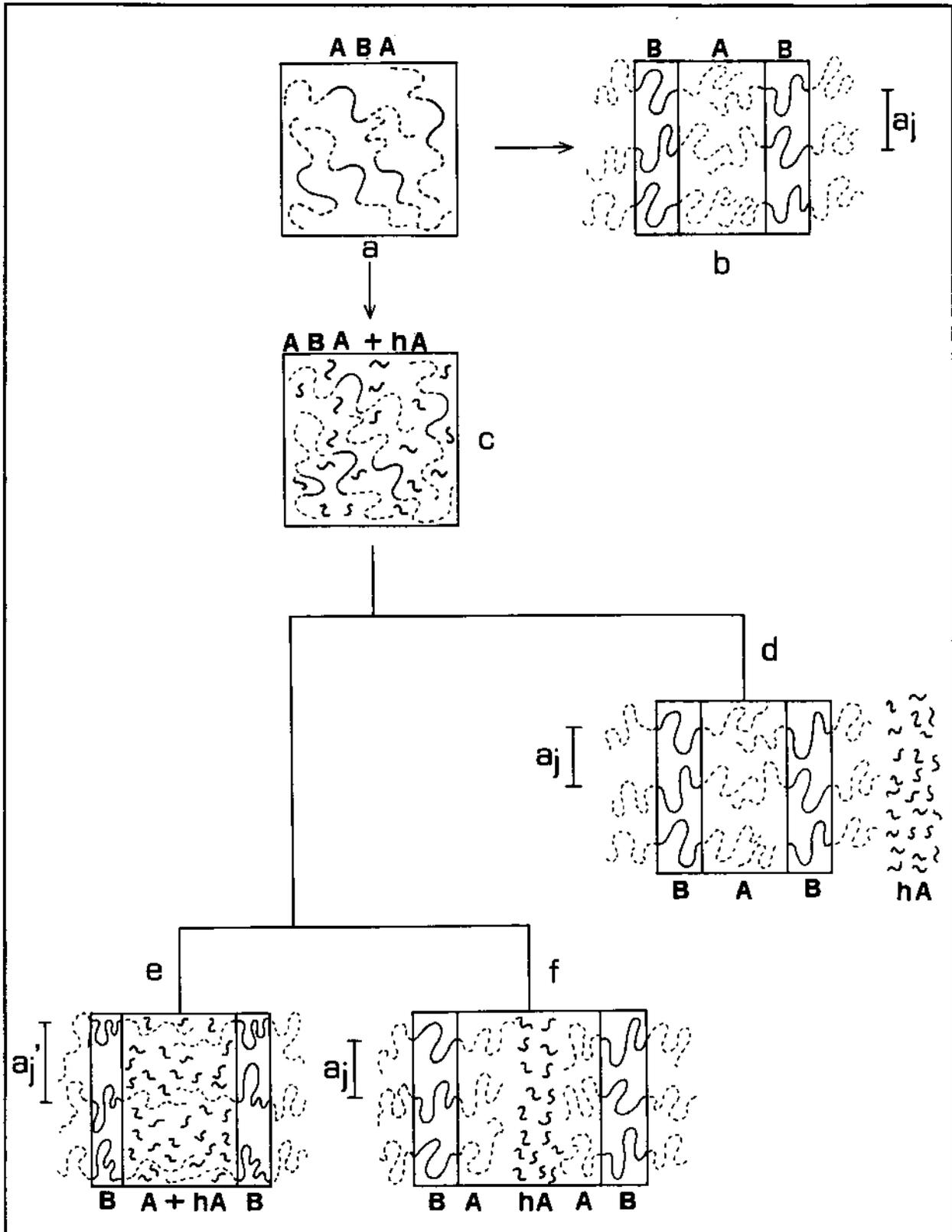


Figura 44 – Representação esquemática da distribuição espacial de um homopolímero hA adicionado a um copolímero bloco ABA [45, 46, 50, 80].

No esquema (a) da Figura 44 é representada a distribuição dos blocos de A e B que constituem o copolímero tribloco ABA em um solvente não-seletivo, antes da adição de homopolímero hA. Em (b) é representada a morfologia de equilíbrio deste copolímero após evaporação do solvente. No esquema (c) é indicada a mistura homogênea entre o copolímero bloco e o homopolímero hA no mesmo solvente.

Os esquemas (d), (e) e (f) ilustram os vários arranjos possíveis para a mistura após a eliminação do solvente. No primeiro caso, (d), é indicada a segregação completa das fases de homopolímero hA e das fases do copolímero tribloco, que por sua vez se distribui em microdomínios de A e B.

No esquema (e) as cadeias de homopolímero hA são misturadas uniformemente com as cadeias do bloco A, ocorrendo a chamada solubilização uniforme. A solubilização uniforme geralmente promove mudanças conformacionais das cadeias dos blocos onde o homopolímero é misturado. As conformações destas cadeias tendem a ser expandidas ao longo da direção perpendicular à interface para poder acomodar as cadeias de homopolímero. Esta solubilização também afeta a conformação das cadeias de B, simplesmente porque expande a distância média entre as junções químicas na interface ( $aj$  para  $aj'$ ) que separa os microdomínios. A expansão de  $aj$  para  $aj'$  causa contração das cadeias de B na direção perpendicular à interface e portanto, uma contração da espessura dos microdomínios de B, afim de manter constante a sua densidade em relação àquela do copolímero puro. Em (f) os homopolímeros hA estão solubilizados nos microdomínios do bloco A, porém não estão misturados de maneira uniforme, localizando-se nas regiões centrais dos microdomínios do bloco A. O modelo apresentado em (f) é muito semelhante ao modelo em (d), nos dois casos as conformações das cadeias do homopolímero e dos blocos A não são afetadas. Em (f) a solubilização localizada expande a espessura de A, mas não afeta os domínios de B, uma vez que  $aj$  não é alterado.

Quando se tem a solubilização uniforme, a quantidade de homopolímero hA solubilizado em microdomínios A do copolímero altera a fração volumétrica do bloco intumescido. Como consequência, ocorre perda de entropia conformacional para os blocos de A, bem como para os blocos B, penalizando a energia livre do sistema. Entretanto, isto pode ser compensado pela introdução da curvatura na interface, isto é, pela mudança na morfologia. É portanto previsto que a transição morfológica acontece quando o aumento da energia livre causada pela adição de curvatura interfacial é comparável ao aumento da energia livre devido a restrições nas conformações moleculares [46].

A partir deste ponto serão apresentados os resultados obtidos para as blendas de SBS PAL e hPVME de menor massa molar ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3$  g/mol). Quando é adicionado 10% em massa de homopolímero hPVME ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3$  g/mol) ao copolímero, observa-se também a formação de morfologia lamelar, como pode ser observado na Figura 45. Contudo, observa-se na micrografia da Figura 45, que a regularidade dos microdomínios lamelares é maior quando comparada com a morfologia da blenda preparada com hPVME de maior massa molar ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) (Figura 41). Essa observação pode ser atribuída a uma solubilização mais uniforme deste homopolímero do que na blenda com o homopolímero de alta massa molar, permitindo assim a formação de lamelas ordenadas e regulares, semelhantes ao copolímero SBS PAL puro.

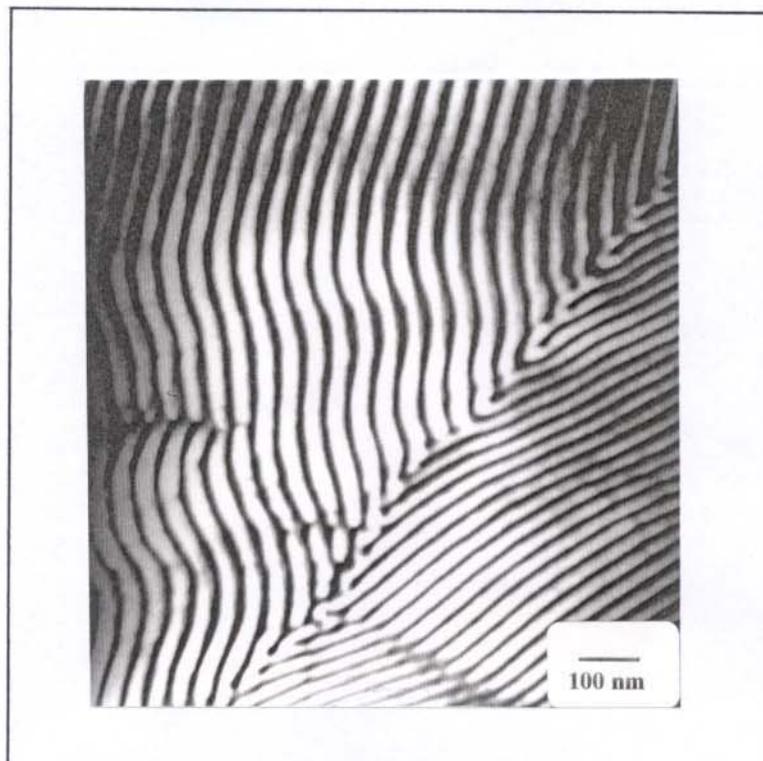


Figura 45 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3$  g/mol).

A adição de 30 e 50% em massa de homopolímero de baixa massa molar promoveu também a transição morfológica de lamelas alternadas de PS e PB para cilindros de PB, Figuras 46 e 47, respectivamente. Portanto, a diferença de massa molar do homopolímero não foi suficiente para causar mudança significativa no comportamento morfológico dessas blendas.

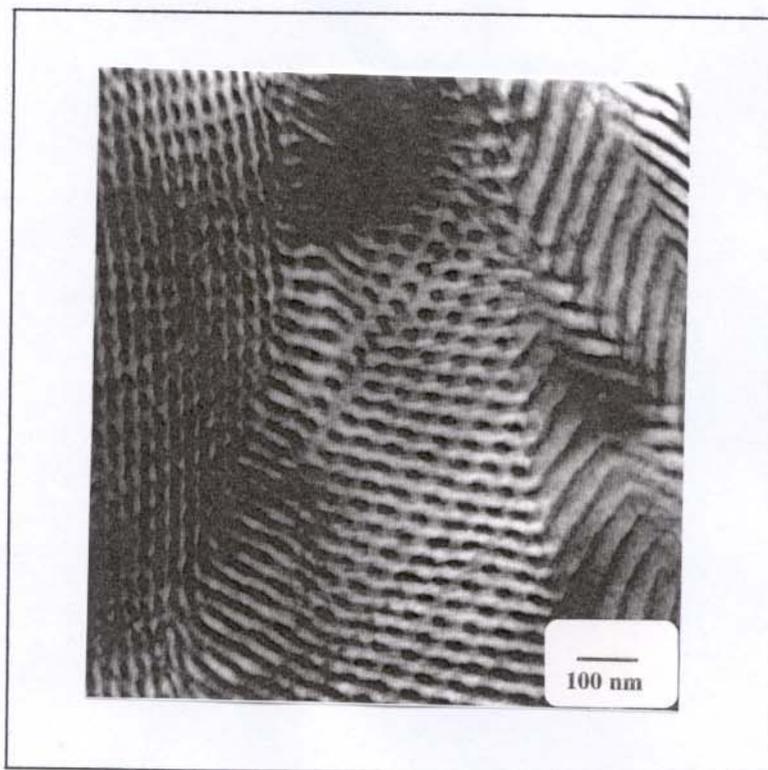


Figura 46 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3$  g/mol).

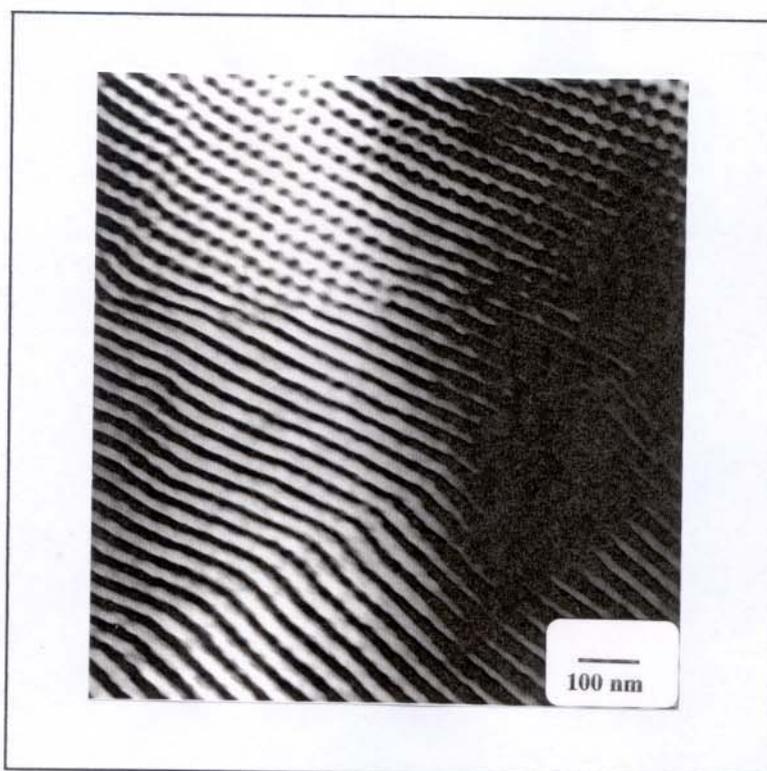


Figura 47 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 50/50 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 11,5 \times 10^3$  g/mol).

É discutido na literatura que blendas de hPS e hPVME apresentam comportamento LCST e que a partir de aproximadamente 130 °C os homopolímeros tornam-se imiscíveis [39, 56]. O copolímero tribloco SBS PAL e as blendas 90/10, 70/30 e 50/50 de SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) foram submetidas à tratamento térmico a 150 °C, com o objetivo de promover a separação de fases entre hPVME e o bloco de PS. Embora tenha sido verificado por TGA que ocorre uma pequena degradação dos polímeros nesta temperatura, não é esperado que esta interfira nos resultados de TEM.

Após o aquecimento das blendas SBS PAL/hPVME a 150 °C, dois tratamentos foram realizados: um consistiu em retirar as blendas após resfriamento lento do material do interior da estufa à vácuo e o outro em resfriar rapidamente as amostras em nitrogênio líquido.

As Figuras 48 a 51 mostram as micrografias obtidas para o SBS PAL e para as blendas 90/10, 70/30 e 50/50 de SBS PAL/hPVME tratadas termicamente a 150 °C e resfriadas lentamente em estufa à vácuo, e as Figuras 52 a 54 mostram as micrografias obtidas para as mesmas blendas submetidas a resfriamento rápido após o aquecimento.

Como pode ser observado na Figura 48, o SBS PAL não apresentou morfologia cilíndrica em nenhuma região, o que comprova que o modelo de coalescência dos cilindros com o aumento da temperatura também é válido neste caso.

Em todas as blendas foi observada a formação de macrodomínios que não são corados por OsO<sub>4</sub>, constituídos por hPVME. Portanto, é proposto que o homopolímero inicialmente solubilizado nos microdomínios de PS tenha segregado em macrodomínios isolados, uma vez que sua miscibilidade deixa de ser termodinamicamente favorecida nesta temperatura.

As blendas resfriadas rapidamente (Figuras 52, 53 e 54) mostraram a mesma morfologia observada para as blendas resfriadas lentamente (Figuras 49, 50 e 51). Na Figura 52 é evidente a ocorrência de separação do microdomínio de PS e o macrodomínio de hPVME, pois a imiscibilidade é nitidamente contrastada na interface PS/hPVME. A blenda 50/50 SBS PAL/hPVME (Figura 54) revela uma tendência de retorno à morfologia do SBS PAL puro (lamelar), também causada pela segregação de hPVME.

O efeito da temperatura sobre a morfologia de separação de fases de blendas SBS PAL/hPVME pode ser visualizado analisando-se as Figuras 43, 51 e 54, que representam as blendas 50/50. Um desenho esquemático da transição morfológica causada por separação de fases é apresentada na Figura 55.

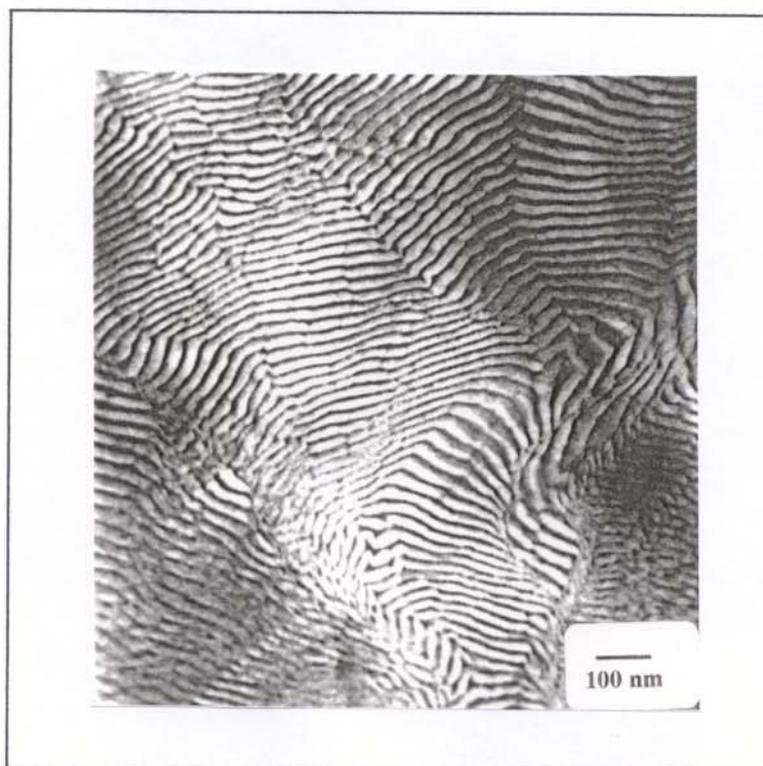


Figura 48 – Micrografia eletrônica de transmissão do copolímero SBS PAL aquecido a 150°C e resfriadas lentamente.

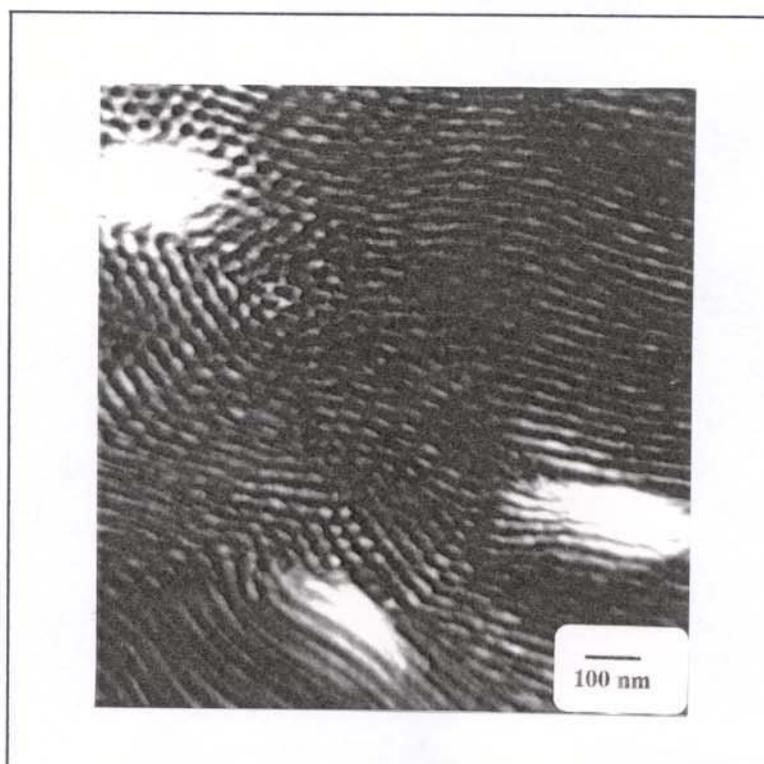


Figura 49 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas lentamente.

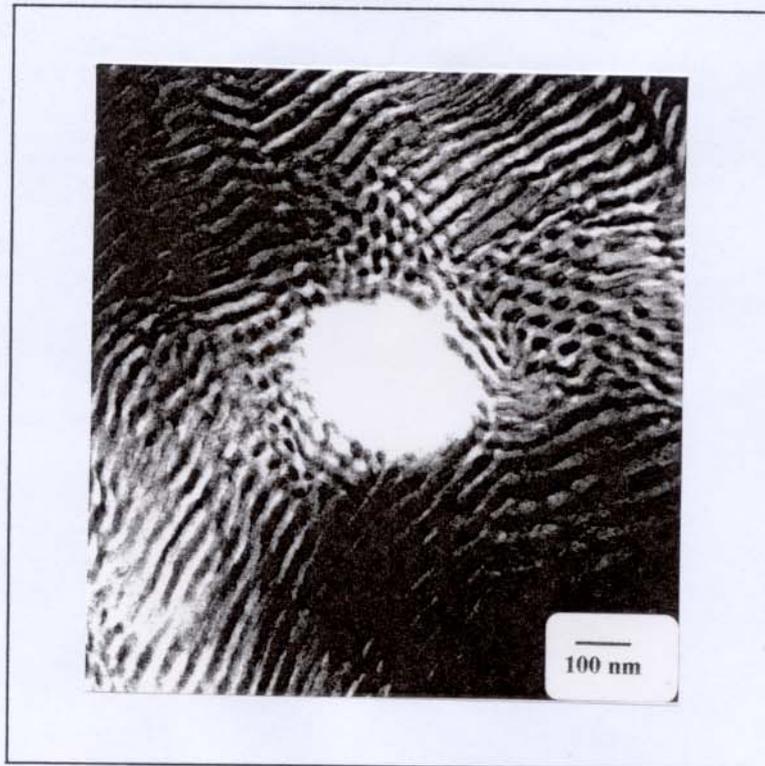


Figura 50 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas lentamente.

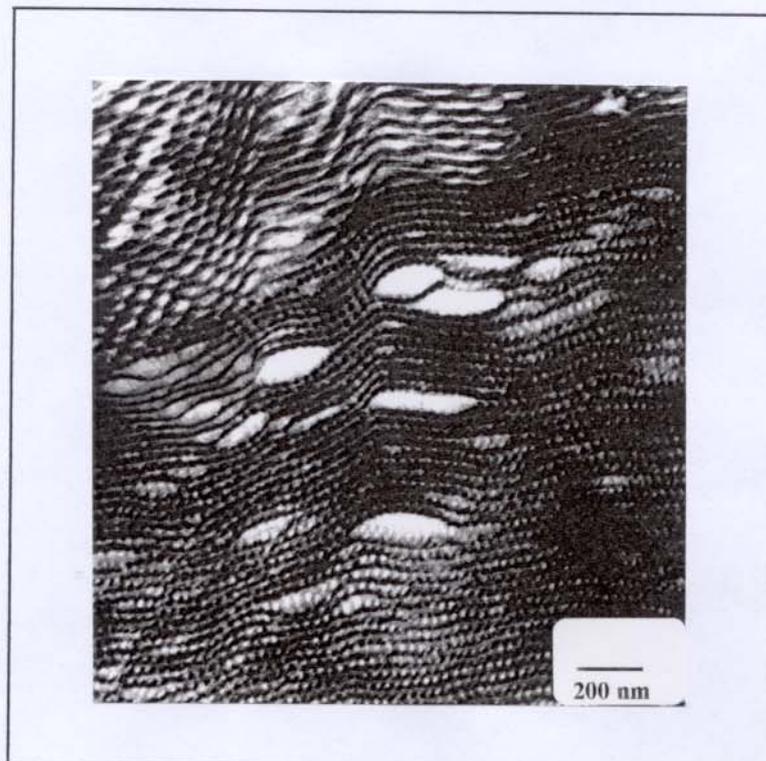


Figura 51 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 50/50 SBS PAL/hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas lentamente.

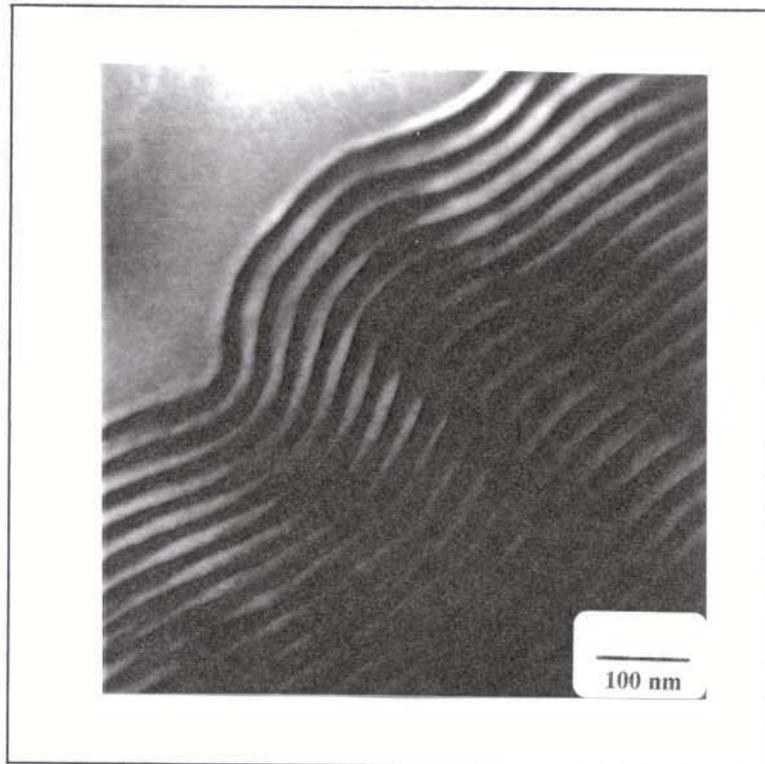


Figura 52 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 90/10 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas rapidamente.

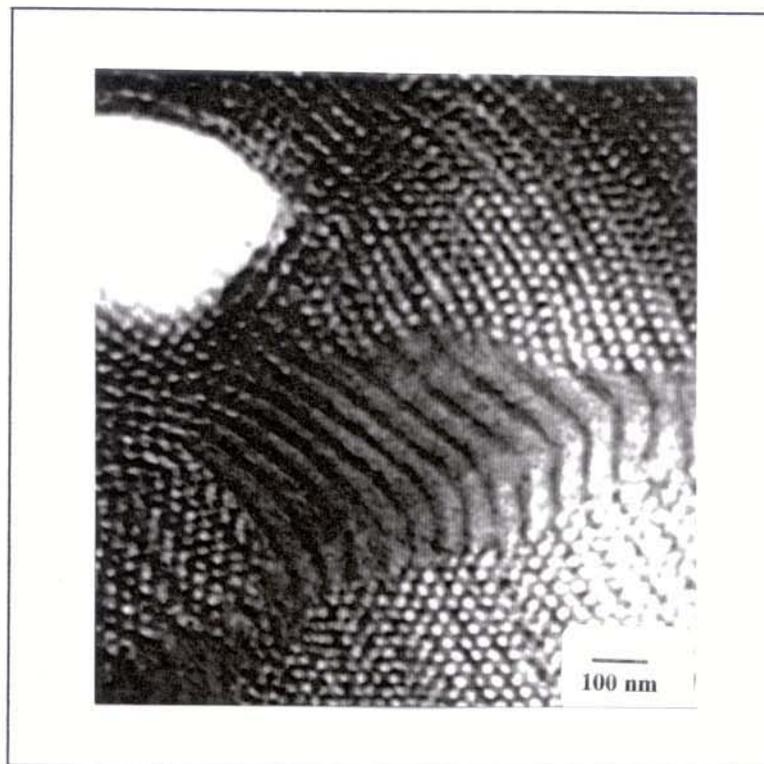


Figura 53 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 70/30 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas rapidamente.



Figura 54 – Micrografia eletrônica de transmissão da blenda 50/50 SBS PAL/hPVME ( $\bar{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol) aquecida a 150 °C e resfriadas rapidamente.

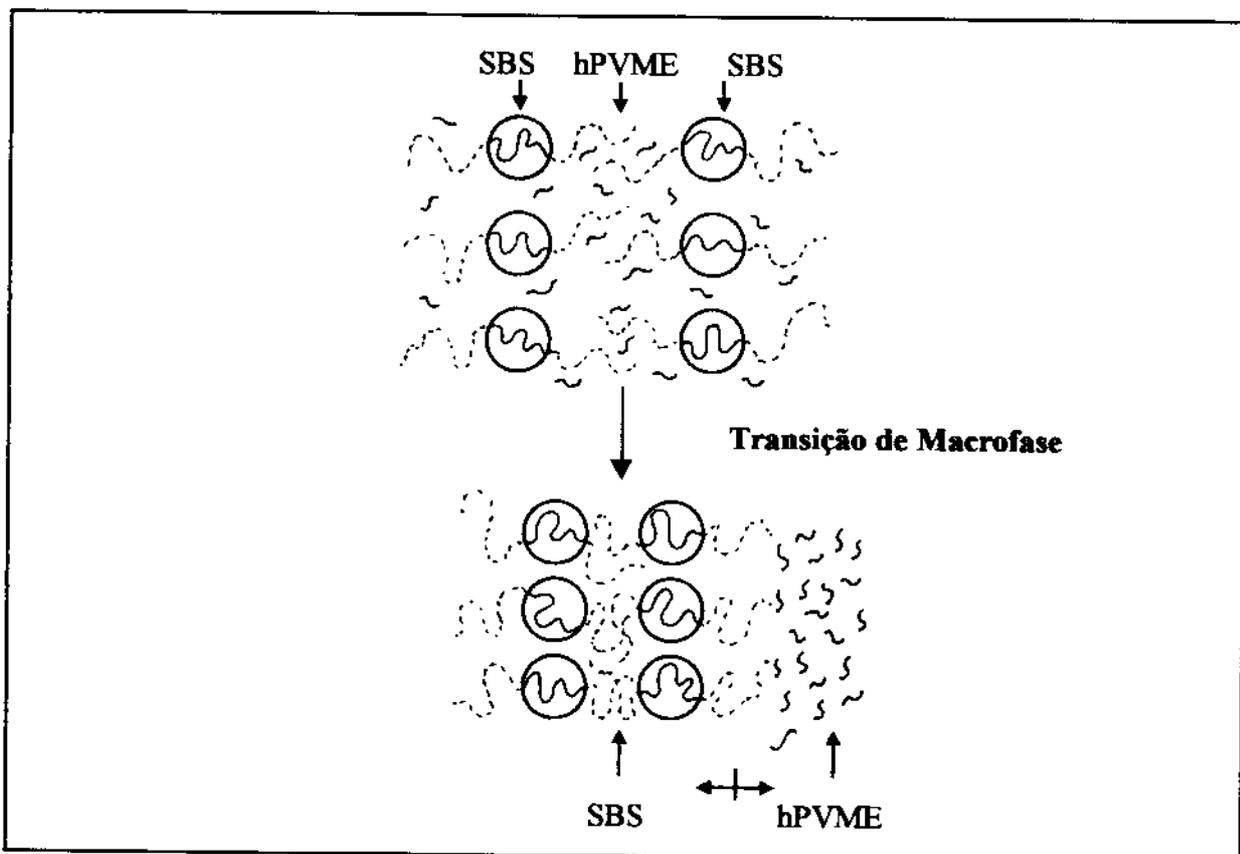


Figura 55 – Representação esquemática da transição morfológica da blenda SBS PAL/hPVME 50/50, promovida por aquecimento.

Inicialmente os microdomínios formados pelos blocos de PS são intumescidos por hPVME, causando um arranjo regular dos cilindros de PB. Pode ser observado, na Figura 43, que as distâncias médias de separação entre cilindros vizinhos de PB são bastante uniformes. Este arranjo regular permite propor que a solubilização do homopolímero nos microdomínios de PS é portanto uniforme. Após o tratamento térmico da blenda, o homopolímero difunde através da matriz de PS para formar domínios isolados de hPVME e os microdomínios cilíndricos de PB voltam a ser empacotados em arranjo mais regular (Figuras 51 e 54).

#### *IV.8. Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS)*

A técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo foi também utilizada para investigar as estruturas dos microdomínios dos copolímeros tribloco SBS Kraton e PAL, e blendas destes copolímeros com hPVME, com o objetivo de complementar os resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão [81, 82].

O perfil de SAXS de copolímeros bloco apresenta múltiplos picos de interferência que determinam o tipo de estrutura ou rede. A distância interplanar de microdomínios, ou seja, a distância entre os centros que espalham a radiação, determina a posição dos picos em função do vetor de espalhamento.

O vetor de espalhamento  $q$  está relacionado com a equação de Bragg através das seguintes relações:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (6)$$

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (7)$$

onde  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X [62].

Cada tipo de estrutura ou rede exibe uma seqüência característica de distâncias interplanares ( $d$ ), dada abaixo em função do parâmetro de rede ( $a$ ) e dos índices de Miller das reflexões permitidas. Por exemplo, a morfologia lamelar que é periódica em apenas uma dimensão tem uma única distância interplanar que produz múltiplas reflexões:

$$d_h(\text{lam}) = \frac{a_{\text{lam}}}{h}, \text{ sendo } h = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (8)$$

onde  $h$  é a ordem da reflexão e  $a_{\text{lam}}$  é o parâmetro de rede da célula unitária lamelar ou o espaçamento do microdomínio lamelar. Em morfologias lamelares, o parâmetro de rede é calculado pela posição do primeiro pico de interferência de SAXS e é exatamente igual à distância interplanar, ou seja,  $a_{\text{lam}} = d_1 = 2\pi/q$ .

Também, para a morfologia lamelar as razões entre as reflexões de maior ordem e a primeira reflexão são dadas por:

$$\frac{d_h(\text{lam})}{d_1(\text{lam})} = 1,00; 0,50; 0,33; 0,25; \dots \quad (9)$$

Essas razões são usadas para identificar o tipo de rede, isto é, o tipo de estrutura [62]. Tipicamente, picos de ordens superiores a seis não são observados em copolímeros bloco [26, 83, 84].

Um retículo hexagonal de cilindros é periódico em duas dimensões e tem os seguintes parâmetros de rede:

$$d_{hk}(\text{hex}) = \frac{a_{\text{hex}}}{\left(\frac{4}{3}\right)^{1/2} \left(h^2 + hk + k^2\right)^{1/2}} \quad (10)$$

$$hk = 10, 11, 20, 21, 30, \dots$$

onde  $(hk)$  são os índices de Miller e  $a_{\text{hex}}$  é o parâmetro de rede do retículo hexagonal.

Por outro lado, os três retículos cúbicos têm parâmetros de rede dados por:

$$d_{hkl}(\text{cúbico}) = \frac{a_{\text{cúbico}}}{\left(h^2 + k^2 + l^2\right)^{1/2}} \quad (11)$$

para cúbico simples

$$hkl = 100, 110, 111, 200, 210, 211, 220, 300, \dots$$

para cúbico de corpo centrado  $hkl = 110, 220, 211, 220, 221, 310, 311, \dots$

para o OBDD  $hkl = 110, 111, 200, 211, 220, 221, 310, 311, \dots$

onde  $hkl$  são os índices de Miller dos retículos cúbicos e  $a_{\text{cúbico}}$  é o parâmetro de rede.

A Tabela 15 apresenta os valores teóricos das razões entre as reflexões de maior ordem e a primeira reflexão para os quatro tipos de estrutura de rede comuns em copolímeros dibloco: lamelas, cilindros em rede hexagonal, esferas em rede cúbica simples, em rede cúbica de corpo centrado e OBDD [85]. Portanto, estas estruturas podem ser distinguidas a partir da comparação das razões entre as reflexões experimentais obtidas através do padrão de espalhamento de SAXS, desde que este apresente um número suficiente de reflexões.

Tabela 15 - Valores teóricos das razões entre as reflexões de maior ordem e a reflexão de primeira ordem [85].

Tipo de rede	Razões							
	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Lamelar</b>	1	0,50	0,33	0,25	0,20	1,17	0,14	0,13
<b>Hexagonal</b>	1	0,58	0,50	0,38	0,33	0,29	0,28	0,25
<b>Cúbica Simples</b>	1	0,71	0,58	0,50	0,45	0,41	0,35	0,35
<b>Cúbica de Corpo Centrado</b>	1	0,71	0,58	0,50	0,45	0,41	0,38	0,35
<b>OBDD</b>	1	0,82	0,71	0,58	0,50	0,48	0,45	0,43

As Figuras 56 e 57 mostram as intensidades de espalhamento de raios-X a baixo ângulo das blendas e dos copolímeros puros, obtidas à temperatura ambiente. As curvas de SAXS foram tomadas na direção perpendicular à superfície do filme. Várias curvas foram obtidas com diferentes tempos de exposição da amostra ao feixe de raios-X, com o objetivo de melhorar a resolução de reflexões de mais alta ordem.

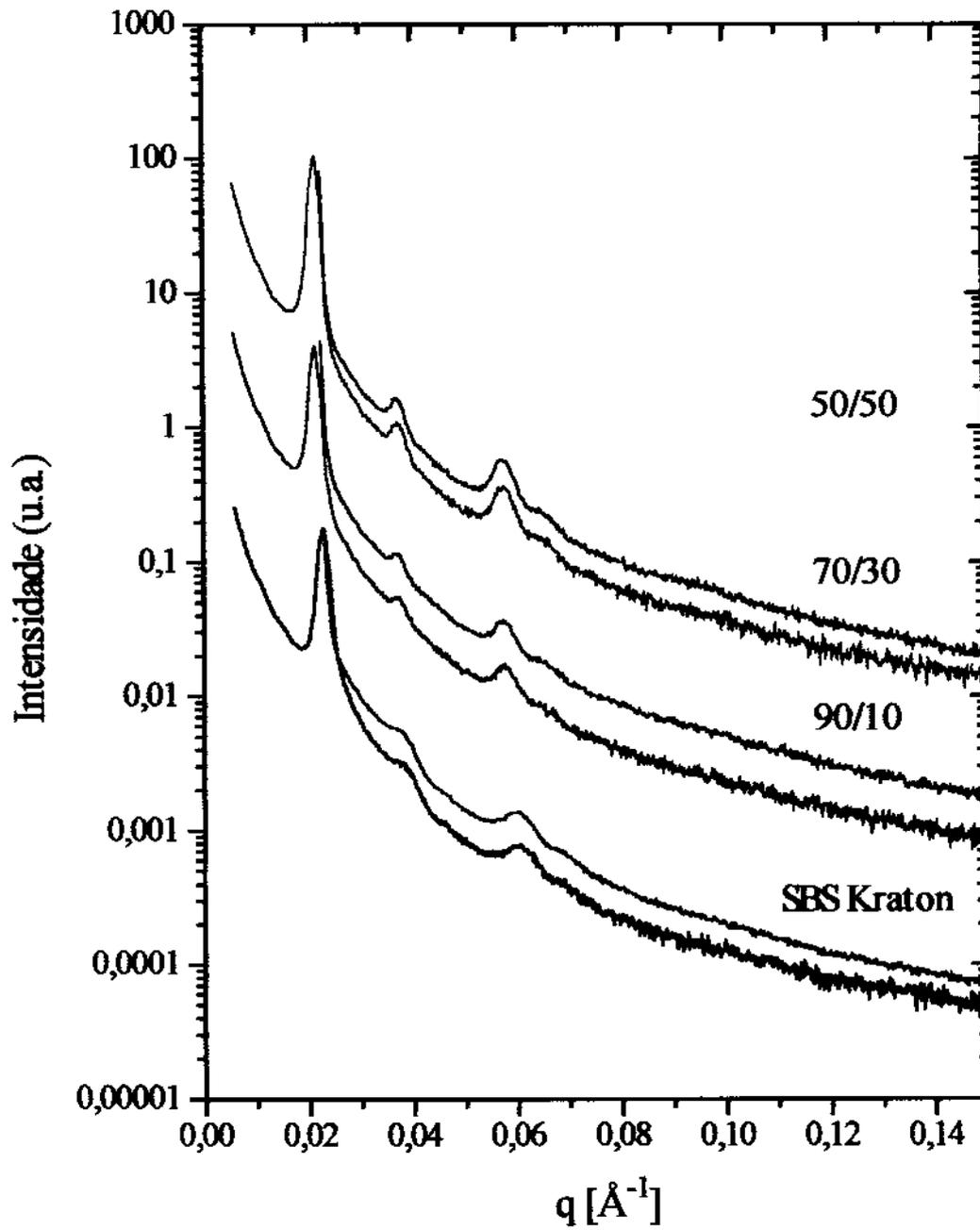


Figura 56 – Curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para o SBS Kraton puro e suas blends com 10, 30 e 50% em massa de hPVME ( $\overline{M}_n = 32,6 \times 10^3$  g/mol).

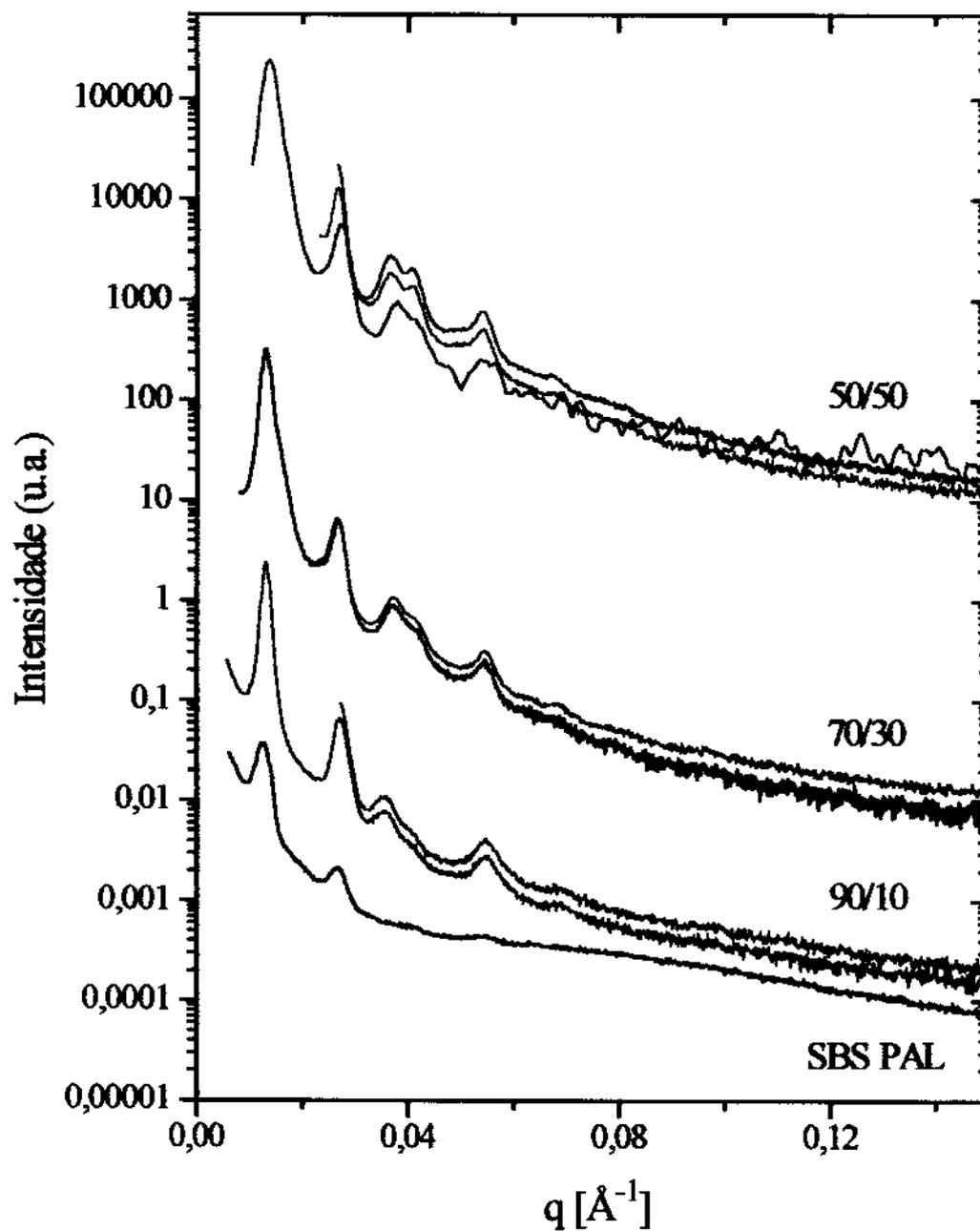


Figura 57 – Curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo para o SBS PAL puro e suas blends com 10, 30 e 50% em massa de hPVME ( $\overline{M}_n = 21,3 \times 10^3$  g/mol).

Na Tabela 16 são apresentados os valores experimentais das razões entre as reflexões de maior ordem e a reflexão de primeira ordem, que foram calculados através das posições dos máximos dos picos de espalhamento (Figura 56). A razão indicada com o número 3 não foi obtida experimentalmente, uma vez que nas curvas da Figura 56 não foi possível observar os picos correspondentes a estas reflexões.

Tabela 16 – Valores experimentais das razões entre as reflexões de maior ordem e a de primeira ordem para o copolímero SBS Kraton e suas blendas.

Amostras	Razões			
	1	2	4	5
SBS Kraton	1	0,59	0,38	0,33
90/10 SBS Kraton/hPVME	1	0,60	0,39	0,34
70/30 SBS Kraton/hPVME	1	0,60	0,39	0,34
50/50 SBS Kraton/hPVME	1	0,57	0,37	0,32

Através da comparação das razões teóricas e experimentais apresentadas nas Tabelas 15 e 16, respectivamente, é possível propor que a morfologia do SBS Kraton e das blendas contendo 10, 30 e 50% em massa de hPVME ( $\bar{M}_n = 32,6 \times 10^3$  g/mol) é constituída por microdomínios cilíndricos hexagonalmente empacotados, com uma longa ordem espacial.

As evidências obtidas por microscopia eletrônica de transmissão mostradas nas Figuras 36, 39 e 40, concordam com os resultados obtidos por SAXS. Foi mencionado no item *IV.7.*, a existência de projeções características de domínios lamelares na blenda 90/10 SBS Kraton/hPVME em várias áreas dos cortes examinadas no microscópio eletrônico de transmissão (Figura 39). Contudo, com base nos resultados obtidos por SAXS, pode-se propor que estas áreas são, na verdade, decorrentes de projeções dos cilindros paralelas ao plano de imagem.

A Tabela 17 apresenta as distâncias interplanares ( $d$ ) calculadas a partir da equação (7), utilizando os valores de  $q$  correspondentes aos máximos dos picos.

Pode-se observar na Tabela 17 que apenas uma das distâncias interplanares ( $d_{10}$ ) apresenta um aumento significativo à medida que o homopolímero é adicionado, principalmente no caso da blenda contendo 50% de hPVME. Outra observação importante é que as blendas com 10 e 30% em massa de hPVME apresentam o mesmo valor das distâncias interplanares.

Tabela 17 – Distâncias interplanares ( $d$ ) calculadas para o SBS Kraton e suas blendas com hPVME.

Amostras	$d$ (Å)			
	$d_{10}$	$d_{11}$	$d_{20}$	$d_{21}$
<b>SBS Kraton</b>	272	162	104	91
<b>90/10 SBS Kraton/hPVME</b>	279	168	109	95
<b>70/30 SBS Kraton/hPVME</b>	279	168	109	95
<b>50/50 SBS Kraton/hPVME</b>	301	171	110	97

Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão para estas blendas revelam que não ocorre mudança de morfologia com a adição de homopolímero, ou seja, o copolímero puro apresenta morfologia cilíndrica bem como suas blendas. Este comportamento sugere que o intumescimento dos microdomínios de PS não é característico de solubilização uniforme, sendo o modelo mais apropriado o de solubilização localizada. Como as massas molares médias das cadeias de hPVME e dos blocos de PS são aproximadamente iguais neste caso, a solubilização uniforme causaria prejuízos nas conformações dos blocos do copolímero, bem como das cadeias de homopolímero.

A solubilização localizada do homopolímero promove o aumento da espessura dos microdomínios de PS, sem causar entretanto qualquer alteração nas distâncias médias entre as junções localizadas na interface, o que poderia acarretar a instabilidade interfacial e portanto a mudança de morfologia.

Xie e colaboradores [86] utilizaram a técnica de SAXS para estudar o comportamento de fases da blenda SBS/hPVME com composição 75/25 a diferentes temperaturas. Os autores observaram através das curvas de SAXS que a blenda apresentou morfologia constituída por lamelas alternadas altamente ordenadas. Porém, quando a blenda foi submetida a aquecimento foi verificado o desaparecimento dos picos de maior ordem a partir de 160 °C, o que os autores atribuíram a transição ordem-desordem.

Na Tabela 18 são apresentados os valores experimentais das razões entre as reflexões de maior ordem e a reflexão de primeira ordem para o copolímero SBS PAL e suas blendas.

Tabela 18 – Valores experimentais das razões entre as reflexões de maior ordem e a reflexão de primeira ordem para o copolímero SBS PAL e suas blendas.

Amostras	Razões					
	1	2	2'	3	4	5
SBS PAL	1	0,46	---	---	0,23	---
90/10 SBS PAL/hPVME	1	0,49	0,37	0,33	0,24	0,19
70/30 SBS PAL/hPVME	1	0,49	0,36	0,32	0,24	0,20
50/50 SBS PAL/hPVME	1	0,49	0,36	0,32	0,24	0,20

Comparando-se agora os valores das razões apresentados nas Tabelas 15 e 18, é observado que o copolímero SBS PAL e suas blendas apresentam valores que podem ser atribuídos a dois tipos de estruturas de rede: lamelar e cilíndrica em empacotamento hexagonal. Porém, no caso de estrutura cilíndrica algumas reflexões estão ausentes. Pode ser observado na Figura 57, que a proporção de morfologia cilíndrica em relação a lamelar aumenta à medida que o conteúdo de homopolímero é aumentado na blenda. Isto pode ser observado na Figura 57 onde a intensidade do quarto pico é mais acentuada na blenda com 50% de hPVME. Este pico corresponde à razão indicada na Tabela 18 com o número 2' que é característica apenas de rede cilíndrica.

Além disso, para o copolímero SBS PAL puro os picos de espalhamento podem ser atribuídos somente à morfologia lamelar. Este último resultado não é totalmente concordante com o que foi obtido por microscopia eletrônica. Nesse caso, foram observadas regiões com projeções de topo de morfologia cilíndrica (Figura 37), além de outros tipos de projeções que podem ser atribuídas tanto à morfologia cilíndrica como à lamelar. Se for considerado que apenas uma fração da morfologia do copolímero é constituída de cilindros, o número desses centros espalhadores de raios-X não seria suficiente para produzir picos de interferência com intensidades mensuráveis. Além disso, a ocorrência de apenas três picos de espalhamento indica que a estrutura de microdomínios apresentada por este polímero é menos ordenada e periódica que no caso das respectivas blendas.

A adição de 10% em massa de hPVME ao copolímero SBS, foi suficiente para alterar parcialmente a morfologia predominantemente lamelar do copolímero puro para uma morfologia constituída por cilindros hexagonalmente empacotados. Essa transição

morfológica é considerada parcial, uma vez que também foi observada a morfologia lamelar em todas as blendas.

Na Tabela 19 são apresentadas as distâncias interplanares calculadas para o SBS PAL e suas blendas.

Tabela 19 – Distâncias interplanares (d), correspondentes a microdomínios lamelares e cilíndricos, calculadas para as blendas e SBS PAL puro.

Amostras	d (Å)					
	d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	----	d <sub>3</sub>	d <sub>4</sub>	d <sub>5</sub>
	d <sub>10</sub>	d <sub>20</sub>	d <sub>21</sub>	d <sub>30</sub>	----	----
<b>SBS PAL</b>	503	232	----	----	115	----
<b>90/10 SBS PAL/hPVME</b>	474	232	175	156	115	92
<b>70/30 SBS PAL/hPVME</b>	474	232	169	154	115	93
<b>50/50 SBS PAL/hPVME</b>	474	232	169	154	115	94

É observado na Tabela 19, que algumas distâncias interplanares apresentam valores constantes, outros diminuem com a adição de hPVME. Para avaliar o efeito da adição de homopolímero em cada morfologia é mais conveniente analisar as distâncias interplanares d<sub>21</sub>, d<sub>4</sub> e d<sub>5</sub>, uma vez que as restantes têm contribuições das duas morfologias. A distância interplanar d<sub>21</sub> é característica apenas de rede cilíndrica, enquanto que as distâncias d<sub>4</sub> e d<sub>5</sub> podem ser atribuídas unicamente a redes lamelares. Como em sistemas contendo polímeros é pouco provável que reflexões com ordem superior a seis sejam obtidas, é considerado portanto que os dois últimos picos de espalhamento sejam referentes à morfologia lamelar.

As distâncias calculadas para a morfologia lamelar variam muito pouco para as quatro amostras, indicando que a quantidade de hPVME adicionado não afetou as dimensões dos microdomínios lamelares. Entretanto, uma evidência da presença de homopolímero nos microdomínios de PS é a formação da morfologia cilíndrica.

Por outro lado, as distâncias interplanares referentes aos microdomínios cilíndricos praticamente não foram alteradas com o aumento do conteúdo de hPVME na blenda, indicando que a quantidade solubilizada é limitada e já atinge o valor máximo na blenda 90/10.

A formação de morfologia cilíndrica pode ser atribuída à solubilização uniforme do homopolímero. Esta solubilização promove a expansão das cadeias de homopolímero e dos blocos de PS na direção perpendicular à interface, provocando instabilidade na interface que separa os microdomínios de PS e PB devido ao aumento nas distâncias médias entre as junções químicas.

A partir das curvas de SAXS é possível determinar as distâncias médias interdomínios ou parâmetro de rede ( $a$ ), para as morfologias observadas para os polímeros estudados.

Para microdomínios lamelares,

$$a = d_{100} \quad (11)$$

e para os microdomínios cilíndricos hexagonalmente empacotados,

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} d_{100} \quad (12)$$

Os valores de  $a$  calculados são apresentados nas Tabelas 20 e 21, respectivamente.

Observa-se na Tabela 20 que o valor de  $a$  aumenta com o aumento do conteúdo de homopolímero adicionado, como pode ser observado na Figura 56, devido a uma variação sistemática na posição do pico de primeira ordem.

Na Tabela 21 observa-se que o valor de  $a$  permaneceu constante com a adição de homopolímero, indicando também uma miscibilidade parcial do homopolímero no interior dos microdomínios de PS, arranjados em morfologia cilíndrica.

Tabela 20 – Parâmetros de rede calculados a partir das distâncias interplanares  $d_{10}$  para o SBS Kraton e suas blendas.

Amostras	$a$ cilindros (Å)
SBS Kraton	314
90/10 SBS Kraton/hPVME	322
70/30 SBS Kraton/hPVME	322
50/50 SBS Kraton/hPVME	348

Tabela 21 – Parâmetros de rede calculados a partir das distâncias interplanares  $d_1$  para o SBS PAL e suas blendas.

Amostras	$a$ lamelas (Å)	$a$ cilindros (Å)
SBS PAL	503	-----
90/10 SBS PAL/hPVME	474	547
70/30 SBS PAL/hPVME	474	547
50/50 SBS PAL/hPVME	474	547

Através das micrografias eletrônicas de transmissão foram estimados os valores das distâncias interplanares para os dois sistemas estudados. Os valores estimados foram razoavelmente próximos aos parâmetros obtidos por SAXS.

Na Figura 58 é apresentado o espectro bidimensional da amostra 50/50 SBS PAL/hPVME, registrado com placas de imagem. Este espectro bidimensional permite verificar se existe orientação macroscópica preferencial dos microdomínios. No caso estudado, arcos completos de intensidade constante indicam uma distribuição ao acaso dos microdomínios no interior do filme.

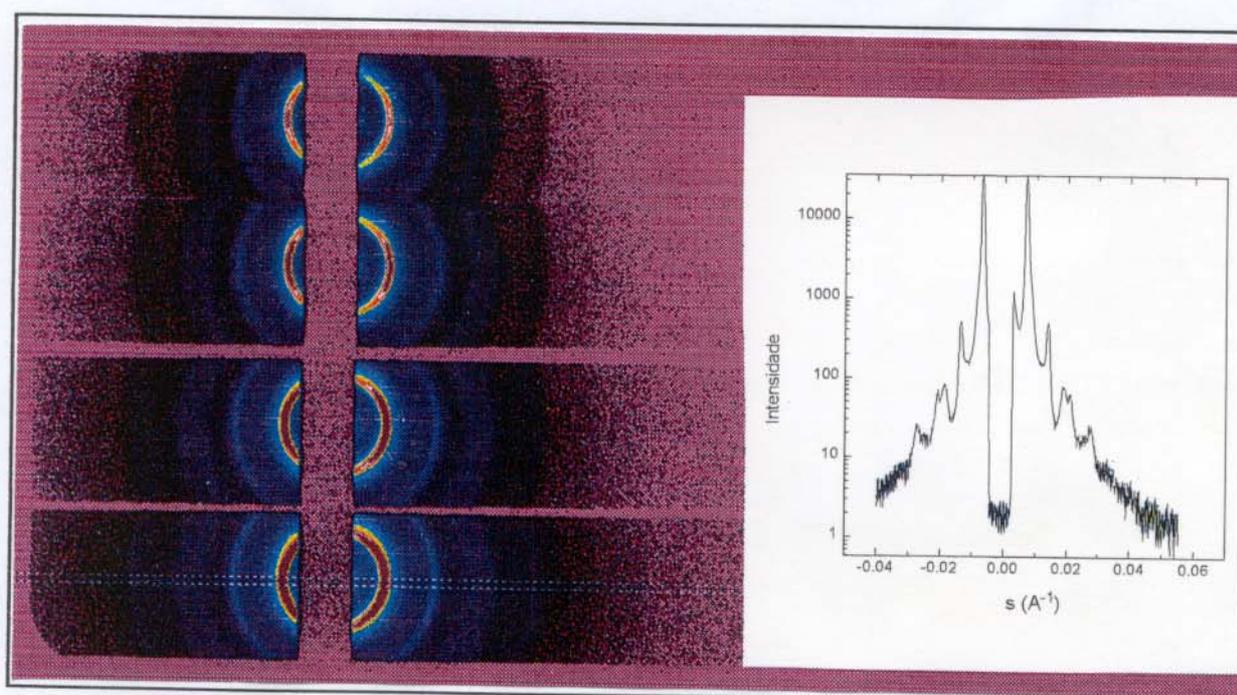


Figura 58 - Espectro bidimensional da amostra 50/50 SBS PAL/hPVME, obtido em tempos de exposição crescentes.

## V. CONCLUSÃO

Os resultados de IV permitiram concluir que, nas condições experimentais utilizadas, ocorre miscibilidade do homopolímero hPVME e os blocos de PS dos copolímeros tribloco SBS Kraton e SBS PAL. Por outro lado, um comportamento diferente foi observado com hPVEE: o espectro de IV da blenda constituída pelo SBS Kraton e hPVEE evidenciou que a miscibilidade é função da composição da blenda.

O estudo da miscibilidade das blendas realizado por DSC permitiu concluir qualitativamente que existem três temperaturas de transição vítrea, indicando a coexistência de pelo menos quatro fases amorfas: uma delas relacionada ao copolímero SBS, outra correspondendo a uma mistura miscível dos blocos de PS com hPVME, outra relacionada a domínios segregados de hPVME e uma outra a microfase de PB.

Através das micrografias eletrônicas de varredura das blendas de SBS Kraton/hPVEE foram observados domínios segregados de hPVEE, que foram extraídos com etanol.

As morfologias do SBS Kraton e de suas blendas com 10 e 30% em massa de hPVME foram caracterizadas por TEM como sendo formadas predominantemente por cilindros de PS dispersos na matriz de PB. Em alguns cortes foram também observadas algumas projeções características de lamelas.

O copolímero SBS PAL puro apresentou dois tipos de morfologias: lamelar e cilíndrica. A blenda com 10% em peso de hPVME apresentou lamelas alternadas de PS e PB e as blendas com 30 e 50% em peso de hPVME apresentaram predominantemente cilindros de PB dispersos na matriz de PS. Contudo, quando as blendas foram aquecidas a 150 °C foi observada a formação de macrodomínios de hPVME, a partir da difusão do homopolímero inicialmente solubilizado nos microdomínios de PS.

Através da análise de SAXS foi possível verificar que a morfologia do SBS Kraton e de suas blendas é constituída predominantemente por cilindros hexagonalmente empacotados de PS dispersos na matriz de PB, confirmando assim os resultados obtidos por TEM. Este comportamento sugere que o intumescimento dos microdomínios de PS é característico de solubilização localizada.

Por outro lado, os resultados de SAXS para o SBS PAL e suas blendas indicaram estruturas de rede lamelar e cilíndrica em empacotamento hexagonal, sendo que a proporção de morfologia cilíndrica em relação a lamelar aumenta à medida que o conteúdo de homopolímero é aumentado na blenda. A quantidade de hPVME adicionado não afetou as dimensões dos microdomínios lamelares, porém uma evidência de intumescimento uniforme

---

dos microdomínios de PS foi a formação da morfologia cilíndrica. As distâncias interplanares referentes aos microdomínios cilíndricos não foram alteradas, indicando portanto um limite de solubilidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FAZENDA, J.R.M. Tintas e vernizes, ciência e tecnologia. 2.ed. São Paulo : Editora ABRAFATI, 1995, 692 p.
- [2] CANTO, E.L. Plástico: Bem supérfluo ou mal necessário? 4.ed. São Paulo : Editora Moderna, 1995, 88 p.
- [3] MANO, E.B. Introdução a polímeros. 2.ed. São Paulo : Editora Edgard Blucher, 1985, 111p.
- [4] TYRREL, D.A. Copolymerization. In Encyclopedia of polymer science and engineering. 2.ed. New York : Editora Wiley-Interscience Publisher, v. 4, 1986, p. 192-233.
- [5] WINTER, H.H., SCOTT, D.B., WADDON, A.J., LIN, Y.G., KARASZ, F.E. Shear-induced orientation transitions in triblock copolymer styrene-butadiene-styrene with cylindrical domain morphology. *Macromolecules*, v. 25, p. 4175-4181, 1992.
- [6] GIDO, S.P., SCHWARK, W.D., THOMAS, E.L., GONÇALVES, M.C. Observation of a non-constant mean curvature interface in a ABC triblock copolymer. *Macromolecules*, v. 26, p. 2636-2640, 1993.
- [7] GROS, W.A., MCKAY, K.W., DIEHL, C.F. The influence of styrene-butadiene diblock copolymer on styrene-butadiene-styrene triblock copolymer viscoelastic properties and product performance. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* v. 56, p. 947-958, 1995.
- [8] TSIANG, R.C.C., HUANG, D.C. Effects of tetrahydrofuran as a structure modifier in preparation of SBS thermoplastic block copolymers in cyclohexane. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 61, p. 333-342, 1996.
- [9] RIESS, G., HURTREZ, G., BAHADUR, P. Block copolymers. In Encyclopedia of polymer science and engineering. 2.ed. New York : Editora Wiley-Interscience Publisher, v. 2, 1985, p. 324-434.
- [10] HAN, C.D., BAEK, D.M., KIM, J., KIMISHIMA, K., HASHIMOTO, T. Viscoelastic behavior, phase equilibria and microdomain morphology in mixtures of a block copolymer and a homopolymer. *Macromolecules*, v.25, p.3052-3067, 1992.
- [11] HAN, C.D., BAEK, D.M., KIM, J.K. Phase equilibria in mixtures of block copolymer and homopolymer. *Polymer*, v. 33, n. 22, p. 4821-4831, 1992.

- [12] SAKURAI, S., SAKAMOTO, J., SHIBAYAMA, M., NOMURA, S. Effects of microdomains structures on the molecular orientation of poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) triblock copolymer. *Macromolecules*, v. 26, p. 3351-3356, 1993.
- [13] FLOSENZIER, L.S., TORKELESON, J.M. Influence of molecular weight and composition on the morphology and mechanical properties of SBS-PS-mineral oil blends. *Macromolecules*, v. 25, p. 735-742, 1992.
- [14] ZHAO, Y. Structural changes upon annealing in a deformed SBS triblock copolymer as revealed by infrared dichroism. *Macromolecules*, v. 25, p. 4705-4711, 1992.
- [15] XIE, R., LI, G., LIU, C., JIANG, B. Compositional dependence of the microphase separation transition in styrene-butadiene-styrene triblock copolymer/polystyrene blends. *Macromolecules*, v. 29, p. 4895-4903, 1996.
- [16] YAMAOKA, I., KIMURA, M. Effects of morphology on mechanical properties of a SBS triblock copolymer. *Polymer*, v. 34, n. 21, p. 4399-4409, 1993.
- [17] LUYTEN, M.C., BOGELS, E.J.F., EKENSTEIN, A.V., BRINKE, G.T., BRAS, W., KOMANSCHER, B.E., RYAN, A.J. Morphology in binary blends of poly(vinyl methyl ether) and  $\epsilon$ -caprolactone-trimethylene carbonate diblock copolymer. *Polymer*, v. 38, n. 3, p. 509-519, 1997.
- [18] YOUNG, L., GRIESBACH, H.L., CHUNG, C.I. High-temperature morphological transition in a styrene-butadiene-styrene block copolymer. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, v.18, p.1237-1242, 1980.
- [19] XIE, R., SUN, G., YANG, B., JIANG, B. New equilibrium microdomain morphology in a triblock copolymer. *Macromolecules*, v. 27, p. 3444-3446, 1994.
- [20] THOMAS, E.L., OBER, C.K., MUTHUKUMAR, M. Competing interactions and levels of ordering in self-organizing polymeric materials. *Science*, v. 277, p. 1225-1232, 1997.
- [21] OLABISI, O., ROBERSON, L.M., SHAW, M.T. Polymer-polymer miscibility. 1.ed. New York: Editora Academic Press, 1979, 363p.
- [22] ROE, R.J., JEON, K.J. Solubilization of a homopolymer in a block copolymer. *Macromolecules*, v. 27, p. 2439-2447, 1994.
- [23] BATES, F.S. Polymer-polymer phase behaviour. *Science*, v. 251, p. 898-905, 1991.
- [24] XIE, R., YANG, B., JIANG, B. Surface fractals in block copolymers. *Macromolecules*, v. 27, p. 1997-2001, 1994.

- [25] RUSSEL, T.P., MAYES, A.M., SATIJA, S.K., MAJKRZARK, C.F. Homopolymer distributions in ordered block copolymers. *Macromolecules*, v. 25, p. 6523-6531, 1992.
- [26] WINEY, K.I., THOMAS, E.L., FELTERS, L.J. The ordered bicontinuous double-diamond morphologies in diblock copolymer/homopolymer blends. *Macromolecules*, v. 25, p. 422-428, 1992.
- [27] HASHIMOTO, T., HASEGAWA, H., TANAKA, H., YAMASAKI, K. Bicontinuous microdomains morphology of block copolymers. 1. Tetrapod-network structure of polystyrene-polyisoprene diblock copolymers. *Macromolecules*, v. 20, p. 1651-1662, 1987.
- [28] BYUN, H.S., BURFORD, R.P., MAY, Y.W. Morphology of interpenetrating polymer networks based on block styrene-butadiene copolymers and polystyrene. *Mat. Forum*, v. 13, p. 26-34, 1989.
- [29] HIETNER, A., KOLTISKO, B., BAER, E. Crazing in thin films of styrene-butadiene-styrene block copolymers. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, v. 24, p. 2167-2183, 1986.
- [30] SEYMOUR, R.B., CARRAHER, C.E. Polymer chemistry, an introduction. New York: Editora Marcel Dekker, Inc. and Basel, 1981, 543p.
- [31] IBARRA, L., MACÍAS, A., PALMA, E. Viscoelastic properties of short carbon fiber thermoplastic (SBS) elastomer composites. *J. App. Polym. Sci.*, v. 57, p. 831-842, 1995.
- [32] JÉROME, R., DUBOIS, PH., YU, J.M. Poly[methyl metacrylate(M)-*b*-styrene(S)-*b*-butadiene(B)-*b*-S-*b*-M] pentablock copolymers: synthesis, morphology and properties. *Macromolecules*, v. 30, p. 4984-4994, 1997.
- [33] JÉROME, R., YU, J.M., YU, Y., DUBOIS, P., TEYSSIÉ, P. Synthesis and characterization of hydrogenated poly [alkylmethacrylate (*b*-styrene) -*b*-butadiene -*b*- (styrene-*b*-) alkylmethacrylate] triblock and pentablock copolymers. *Polymer*, v. 38, n. 12, p. 3091-3101, 1997.
- [34] NOMURA, S., SAKURAI, S., SAKAMOTO, J., SHIBAYAMA, M., DOI, K. Molecular orientation of poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) triblock copolymer with cylindrical microdomains of polystyrene. *Polymer*, v. 34, n. 23, p. 4837-4840, 1993.

- 
- [35] TSIANG, R. C.C., LIN, Y.C. Using heavy ethers as structure modifiers in the synthesis of SBS block copolymers in cyclohexane. *J. App. Polym. Sci.*, v. 64, p. 2543-2560, 1997.
- [36] PRAHSARN, C., JAMIESON, A.M. Morphology studies of binary homopolymer/block copolymer blends: effect of molecular weight, *Polymer*, v. 38, n. 6, p. 1273-1283, 1997.
- [37] UTRACKI, L.A. Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology. New York : Editora Carl Hanser Verlag Publi., 1989, 304p.
- [38] PEPPAS, N.A, JABBARI, E. Molecular weight and polydispersity effects on interdiffusion at the interface between polystyrene and poly(vinyl methyl ether), *J. Mat. Sci.*, v. 29, p. 3969-3978, 1994.
- [39] HA, C.S., CHO, W.J., RYOU, J.H., ROE, R.J. Light scattering and Fourier-transform infra-red studies on the miscibility of blends of poly(vinyl methyl ether) and styrene-containing copolymer. *Polymer*, v. 34, n. 3, p. 505-511, 1993.
- [40] BHATTACHARYYA, S.N., MANDAL, B.M., MAITI, N., CHAKRABORTY, S.S. Miscibility and phase diagrams for poly(vinyl methyl ether) and polyacrylate blend systems. *Polymer*, v. 34, n. 1, p. 11-114, 1993.
- [41] MIN, K.E., PAUL, D.R. Blends of poly (vinyl methyl ether) with styrenic copolymers. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, v. 26, p. 2257-2266, 1988.
- [42] ZIN, W.C., KANG, C. K., LEE, H.K. Miscibility in Blends of PVME with styrene based block copolymers. *Polymer*, v. 38, n. 7, p. 1595-1600, 1997.
- [43] COWIE, J.M.G., DEVLIN, B.G., McEWEN, I.J. Surface enrichment in PS/PVME blends: 2. The effect of specific interactions in the bulk mixture. *Polymer*, v. 34, n. 19, p. 4130-4134, 1993.
- [44] HSU, S.L., LU, F.J., BENEDETTI, E. Spectroscopic study of polystyrene and poly(vinyl methyl ether) blends. *Macromolecules*, v. 16, p. 1525-1529, 1983.
- [45] HASHIMOTO, T., KIMISHIMA, K., HAN, C.D. Spatial distribution of added homopolymer within the microdomains of a mixture consisting of an ABA-type triblock copolymer and homopolymer. *Macromolecules*, v. 28, p. 3842-3853, 1995.
- [46] TANAKA, H., HASEGAWA, H., HASHIMOTO, T. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymer. 1. Solubilization of low molecular weight of homopolymers. *Macromolecules*, v. 24, p. 240-251, 1991.

- [47] KWEI, T.K., PEARCE, E.M., CHIEN, Y.Y. Miscibility of poly(vinyl methyl ether) with styrene-methyl methacrylate copolymers. *Macromolecules*, v. 21, p. 1616-1619, 1988.
- [48] XIE, R., LIU, C., JIANG, B. Phase behavior in mixtures of a homopolymer and a block copolymer 1. FTIR and DSC studies. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, v. 33, p. 25-32, 1995.
- [49] HASHIMOTO, T., KIMISHIMA, K., HASEGAWA, H. Self-assembly and patterns in binary mixtures of SI block copolymer and PPO. *Macromolecules*, v. 24, p. 5704-5712, 1991.
- [50] WINEY, K.I., THOMAS, E.L., FELTERS, L.J. Swelling a lamellar diblock copolymer with homopolymer influences of homopolymer concentration and molecular weight. *Macromolecules*, v. 24, n. 23, p. 6182-6188, 1991.
- [51] WINEY, K.I., THOMAS, E.L., FELTERS, L.J. Isothermal morphology diagrams for binary blends of diblock copolymer and homopolymer. *Macromolecules*, v. 25, p. 2645-2650, 1992.
- [52] KINNING, D.J., WINEY, K.I., THOMAS, E.L. Structural transitions from spherical to nonspherical micelles in blends of poly(styrene-butadiene) diblock copolymer and polystyrene homopolymers. *Macromolecules*, v. 21, p. 3502-3506, 1988.
- [53] KINNING, D.J., FETTERS, L.J., THOMAS, E.L. Morphological studies of micelle formation in block copolymer/homopolymer blends. *J. Chem. Phys.*, v. 90, n. 10, p. 5806-5825, 1989.
- [54] WINEY, K.I., THOMAS, E.L., FETTERS, L.J. Ordered morphologies in binary blends of diblock copolymer and homopolymer and characterization of their intermaterial dividing surfaces. *J. Chem. Phys.*, v. 95, n. 12, p. 9367-9375, 1991.
- [55] SIQUEIRA, D.F., NUNES, S.P., FETTERS, L.J. Morphology of block copolymers in selective environments. *Polymer*, v. 25, p. 490-495, 1994.
- [56] XIE, R., YANG, B., JIANG, B. Excimer fluorescence study on the miscibility of poly(vinyl methyl ether) and styrene-butadiene-styrene triblock copolymer. *Polymer*, v. 34, n. 24, p. 5016-5019, 1993.
- [57] WHITMORE, M.D., NOOLANDI, J., Theory of phase equilibria in block copolymer-homopolymer blends. *Macromolecules*, v. 18, p. 2486-2497, 1985.
- [58] SAWYER, L.C., GRUBB, D.T. Polymer microscopy. New York: Editora Chapman and Hall, 1987, 303 p.

- [59] SITTE, H. Ultramicrotomy-common problems and mistakes. Information by Reichert-Jung.
- [60] BALTA-CALLEJA, F.J., VONK, C.G. X-ray scattering of synthetic polymers. Amsterdam: Editora Elsevier Science Publishers, 1989, 317 p.
- [61] GEHRKE, R. Research on synthetic polymers. In Topics in current chemistry. Berlin: Editora Springer-Verlag, v. 151, p. 111-154, 1989.
- [62] ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction methods in polymer science. New York: Editora Wiley, 1969, 582 p.
- [63] PEPPAS, N.A, JABBARI, E. Matrix effects on interdiffusion at the polystyrene and poly(vinyl methyl ether). *Macromolecules*, v. 28, p. 6229-6237, 1995.
- [64] SCHNEIDER, B., DOSKOCLOVÁ, D., STOKR, J., SVOBODA, M. Study of thermal degradation of polybutadiene in inert atmosphere: 1. Evidence of temperature and time of heating in i.r. and n.m.r spectra. *Polymer*, v.34, n.2, p. 432-436, 1993.
- [65] JÉRÔME, R., YU, Y. S., DUBOIS, PH., TEYSSIÉ, PH. Difunctional initiator based on 1,3-disopropenylbenzene. IV. Synthesis and modification of poly(alkyl methacrylate-*b*-styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene-*b*-alkyl methacrylate (MSBSM) thermoplastic elastomers. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 34, p. 2221-2228, 1996.
- [66] RAINEY, M.L. Analytical methods. In Encyclopedia of polymer science and engineering, 2. ed. New York: Wiley-Interscience Publisher, v. 16, p. 232-242, 1985.
- [67] LACHTERMACHER, M., ÁLVARES, D.R. Monitoramento do processo de produção do copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno por cromatografia de permeação em gel, Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros (30 de outubro a 02 de novembro de 1995), p. 182-185.
- [68] TURTURRO, A., GATTIGLIA, E., VACCA, P., VIOLA, G.T. Free surface morphology of block copolymers: 1. Styrene-butadiene diblock copolymers. *Polymer*, v. 36, n. 21, p. 3987-3996, 1995.
- [69] MEDA, H. Interactions of water with poly(vinyl methyl ether) in aqueous solution, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys*, v. 32, p. 91-97, 1994.
- [70] LENGHA, R.E. The sigma-Aldrich library of chemical safety data. 2 ed. Sigma-Aldrich Corporation, v.2, p. 2891, 1981.

- [71] PAOLI, M.A. DE, ZOPPI, R.A. Synthesis and characterization of a composite containing poly(3-methylthiophene) and nitrilic rubber. *Polymer*, v. 33, n. 21, p. 4611-4616, 1992.
- [72] KWEL, T.K., PARK, H., PEARCE, E.M. Thermal oxidation of blends of polystyrene and poly(vinyl methyl ether). *Macromolecules*, v. 23, p. 434-441, 1990.
- [73] CROMPTON, T.R. The analysis of plastics. Oxford: Editora: Pergamon Press, v. 8, 1984, 445 p.
- [74] TSIANG, C.C.R., WANG, S.M. Epoxidation of partially hydrogenated styrene-butadiene block copolymer using peracetic acid in a cyclohexane/water heterogeneous system. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, v. 34, p. 1483-1491, 1996.
- [75] PRUD'HOME, R.E., ABTAL, E. Study of the orientation of poly(styrene)/poly(vinyl methyl ether) blends relative to the glass transition temperature. *Macromolecules*, v. 27, p. 5780-5786, 1994.
- [76] PRUD'HOME, R.E., ABTAL, E. Study of the orientation in miscible and heterogeneous poly(styrene)/poly(vinyl methyl ether) blends. *Polymer*, v. 37, n. 17, p. 3805-3811, 1996.
- [77] STADLER, R., FELISBERTI, M.I., FREITAS, L.L.L. Mechanical relaxation in miscible polymer systems: the glass transition regime in poly(vinylmethylether) (PVME)-cross-polystyrene (PS) semi-interpenetrating networks. *Polymer*, v.31, p.1441-1448, 1990.
- [78] MARTUSCELLI, E., AMELINO, L., SELLITI, C., SILVESTRE, C. Isotactic polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends: miscibility, crystallization and phase structure. *Polymer*, v.31, p.1051-1057, 1990.
- [79] SAKURAI, S., MOMII, T., TAIE, K., SHIBAYAMA, M., NOMURA, S. Morphology transition from cylindrical to lamellar microdomains of block copolymers, *Macromolecules*, v.26, p.485-491, 1993.
- [80] HASHIMOTO, T., TANAKA, H., HASEGAWA, H. Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymer. 2. Effects of molecular weights of homopolymers. *Macromolecules*, v.23, p. 4378-4386, 1990.
- [81] HAN, C.D., BAEK, D.M., KIM, J., KIMISHIMA, K., HASHIMOTO, T. Viscoelastic behavior, phase equilibria, and microdomain morphology in mixtures of a block copolymer and a homopolymer. *Macromolecules*, v. 25, p. 3052-3067, 1992.

- 
- [82] ROE, R.J., ZIN, W.C., Phase equilibria and transition in mixtures of a homopolymer and a block copolymer. 2. Phase diagram. *Macromolecules*, v. 17, p. 189-194, 1984.
- [83] WINEY, K.I., THOMAS, E.L., FETTERS, L.J. Ordered morphologies in binary blends of diblock copolymer and homopolymer and characterization of their intermaterial dividing surfaces. *J. Chem. Phys.*, v. 95, n. 12, p. 9367-9375, 1991.
- [84] ARAI, K., KOTAKA, T., KITANO, Y., YOSHIMURA, K. Poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-4-vinylpiridine) three block polymers. Synthesis, characterization, morphology and mechanical properties. *Macromolecules*, v. 13, p. 1670-1678, 1980.
- [85] WINEY, K.I.; Ph.D. Dissertation, University of Massachusetts, Amherst, 1991.
- [86] XIE, R., YANG, B., JIANG, B. Phase behaviour in mixtures of a homopolymer and a block copolymer. 4. SALS and SAXS studies. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, v. 34, p. 1489-1499, 1996.