

DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO ORDEM-ORDEM E ORDEM-DESORDEM DO COPOLÍMERO DE ESTIRENO-(ETILENO-BUTILENO)-ESTIRENO (SEBS) POR REOMETRIA

LIMA, Tiago Nunes^{1D}; MACEDO, Thatiana Cristina Pereira^{1D}; UEKI, Marcelo Massayoshi²

¹ Universidade Federal de Sergipe (UFS), Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P2CEM), São Cristóvão, Sergipe, tiagonuneslima1992@gmail.com; thatirn@gmail.com

² Universidade Federal de Sergipe (UFS), Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM), São Cristóvão, Sergipe, mm_ueki@yahoo.com.br

RESUMO

Copolímeros em bloco podem se organizar de diversas formas, dando origem a materiais com diferentes morfologias no estado fundido. Geralmente, esses materiais apresentam duas temperaturas características: a temperatura de transição ordem-ordem (T_{OOT}), que caracteriza a mudança no ordenamento das fases; e a temperatura de transição ordem-desordem, (T_{ODT}), a partir da qual é observado o desordenamento da morfologia. Dessa forma, o presente estudo tem por objetivo determinar, por reologia no modo dinâmico oscilatório a baixas frequências (SAOS), as temperaturas de transições de morfologia do copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS). A partir dos ensaios com varredura dinâmica de frequência em várias temperaturas e, através de curvas do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') versus frequência angular (ω), as temperaturas T_{OOT} e a T_{ODT} foram identificadas em torno de 150 °C e 230 °C, respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Copolímeros, Reologia, Caracterização, SEBS.

1. INTRODUÇÃO

O SEBS é um copolímero tribloco que possui blocos de fase rígida (estireno) ligados por blocos de fase flexível (estireno-butileno). A fração volumétrica de cada fase e temperatura possuem grande influência na morfologia final do copolímero em bloco¹. No uso de medidas reológicas para investigar as temperaturas de transição ordem-desordem (ODT) e ordem-ordem (OOT) em copolímeros em bloco, geralmente são realizados dois tipos de ensaios reológicos. Um deles é uma varredura dinâmica de temperatura em condições isócronas (utilizando frequência constante). Outro ensaio muito utilizado é uma varredura dinâmica de frequência em várias temperaturas. Entretanto, os dois tipos de ensaios reológicos nem sempre dão origem ao mesmo valor de T_{ODT} , especialmente para copolímeros em blocos altamente assimétricos.

No ensaio variando a frequência, os parâmetros de cisalhamento em regime de viscoelasticidade linear a baixas frequências refletem o comportamento da morfologia do polímero a uma determinada temperatura, dependendo do ângulo da curva na zona terminal pode-se ter uma noção da morfologia do copolímero. No entanto, esses comportamentos característicos para as diferentes morfologias são formadas quando o copolímero fundido apresenta uma morfologia completamente amorfa. O copolímero com morfologia esférica, ou seja, cúbica CCC e giróide apresentam comportamento reológico semelhante. Porém, as amostras de morfologia cilíndrica hexagonal e lamelar não possuem ordem cristalina tridimensional. Com base nesse método, a temperatura de transição ordem-desordem é a temperatura em que a zona terminal é uma reta com inclinação próxima de 2. No entanto, em alguns casos a morfologia não é totalmente homogênea nessa temperatura e a curva apresenta um segundo joelho antes da zona terminal em baixos valores de frequência, dizemos assim que a estrutura está desordenada com flutuações.

Um método comum para encontrar a T_{ODT} foi descrito por Han *et al.*¹, que sugerem que as parcelas do módulo de perda (G'') em relação ao módulo de armazenamento (G') para um sistema de copolímero em bloco com uma fase ordenada são dependentes da temperatura, enquanto um sistema desordenado é independente da mesma. Dessa forma, a temperatura de transição ordem-desordem é dita ser aquela quando as curvas a diferentes temperaturas se tornam lineares e começam a se sobrepor. Em seus trabalhos, também foi demonstrado que gráficos de viscosidade complexa (η^*) versus a frequência angular (ω) dão mais indícios de que um estado desordenado foi alcançado com o aumento da temperatura. Um comportamento Newtoniano não é visto em uma fase ordenada para esses materiais, enquanto que é visto para baixos valores de frequência angular ($\approx 0,5-10$ rad/s) no estado desordenado.¹

No trabalho de Zhou *et al.*² as transições morfológicas com o aumento da temperatura para o SEBS G1657 foram determinadas usando a técnica de espectroscopia do infravermelho combinado com espectroscopia de correlação bidimensional. A técnica de microscopia de força atômica também foi utilizada

para auxiliar na determinação dessas temperaturas. As temperaturas de OOT e ODT foram determinadas em 152 °C e 202 °C, respectivamente.² No trabalho de Modi et al.³, ensaios reológicos foram realizados para caracterizar as temperaturas de transição da morfologia do SEBS G1657. Através dos seus resultados foram encontrados diferentes valores (138 ± 3 °C para a T_{OOT} e 195 ± 5 °C para T_{ODT}).³

As transições de morfologia nesses materiais, no entanto, não são imediatas. Elas precisam de um longo tempo de incubação para ocorrer. Esse tempo pode ser avaliado através de um ensaio de varredura de tempo, mantendo fixas a frequência angular e amplitude de tensão ou deformação. No trabalho de Modi et al.³, através da curva de G' em função do tempo de permanência na temperatura de 150 °C para o copolímero SEBS G1657 é possível observar que a transformação de morfologia cilíndrica para esférica tem início em cerca de 2 horas após o começo do aquecimento e só termina depois de 5 horas.³

Dessa forma, o presente estudo tem por objetivo determinar as temperaturas de ordem-ordem e ordem-desordem do copolímero de estireno-(etileno-butileno)-estireno (SEBS), fazendo uso de reologia no modo dinâmico oscilatório linear (SAOS).

2. METODOLOGIA

2.1. Materiais

No presente estudo foi utilizado um copolímero comercial linear, tribloco, altamente assimétrico, de nome comercial SEBS G1657 V, fornecido pela KratonTM.

2.2. Caracterização reológica do SEBS

A caracterização reológica do SEBS foi realizada em regime de cisalhamento oscilatório linear (SAOS) através de um reômetro da marca ANTON PAAR, modelo MCR 302. As amostras foram ensaiadas usando geometria de placas paralelas (diâmetro = 25 mm) utilizando uma distância entre placas de 1 mm.

Dois tipos de ensaios foram realizados no copolímero estudado: varredura dinâmica de temperatura em condições isócronas e varredura dinâmica de frequência em várias temperaturas. O primeiro ensaio foi feito com uma frequência constante de 50 rad/s, uma amplitude de deformação dentro do regime de viscoelasticidade linear (2%) e registrando os valores de módulo de armazenamento em função de uma variação de temperatura de 140-280 °C. Já no segundo ensaio, os valores de módulo de armazenamento (G'), módulo de perda (G'') e viscosidade complexa ($|\eta^*|$) foram registrados em função da variação de frequência (0,003-300 rad/s) com uma amplitude de deformação igual a 2%.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A literatura aponta que as curvas de $\log G' \times \log \omega$ e $\log G'' \times \log \omega$ podem ser utilizadas em combinação com outros métodos na identificação das temperaturas de transições de morfologia em copolímeros em bloco. As Figuras 1(a) e 1(b) mostram as curvas de $\log G' \times \log \omega$ e $\log G'' \times \log \omega$, respectivamente, a partir das quais observa-se que em baixos valores de frequência, o formato da curva a 150 °C é distinto da curva a 160 °C. Dessa forma, pode-se concluir que houve alguma mudança na morfologia do copolímero. Porém, como o ensaio é rápido e não houve o tempo de incubação necessário para a mudança da morfologia cilíndrica para esférica, as curvas acima de 150°C apresentam uma inclinação na zona terminal parecida com a da curva desordenada, ou seja, possivelmente o copolímero apresenta estrutura cilíndrica com flutuações.

Na Figura 2(a) não foi possível observar a temperatura em que as curvas de $\log G'' \times \log G'$ se sobrepõem. No entanto, se não existisse nenhuma transição (ou seja, mudanças morfológicas) na faixa de temperatura estudada, as curvas $\log G'' \times \log G'$ não mudariam com a temperatura. Portanto, o que ocorreu foi uma transição gradual de ordem para desordem no SEBS com o aumento da temperatura. A partir de 200 °C, a forma da curva começa a mudar e em 230 °C não é mais observado o joelho que caracteriza o ordenamento das fases. Essa temperatura é dita a T_{ODT} . No trabalho de Han et al.⁴ também foi visto que um aumento da temperatura na faixa de 140 a 230 °C gradualmente diminui a quantidade de microdomínios de estireno presentes na matriz do copolímero em bloco estireno-isopreno-estireno (SIS).⁴ Através da Figura 2(b) também foi visto que a temperatura de transição ordem-desordem fica em torno de 230 °C. Isso, porque as curvas de 230 °C, 240 °C e 250 °C apresentaram um comportamento Newtoniano na faixa de frequência angular $\approx 0,5-10$ rad/s, assim como foi visto na literatura.¹

Figura 1. Gráficos de (a) $\log G' \times \log \omega$ e (b) $\log G'' \times \log \omega$ em função de diferentes temperaturas (150-250 °C).

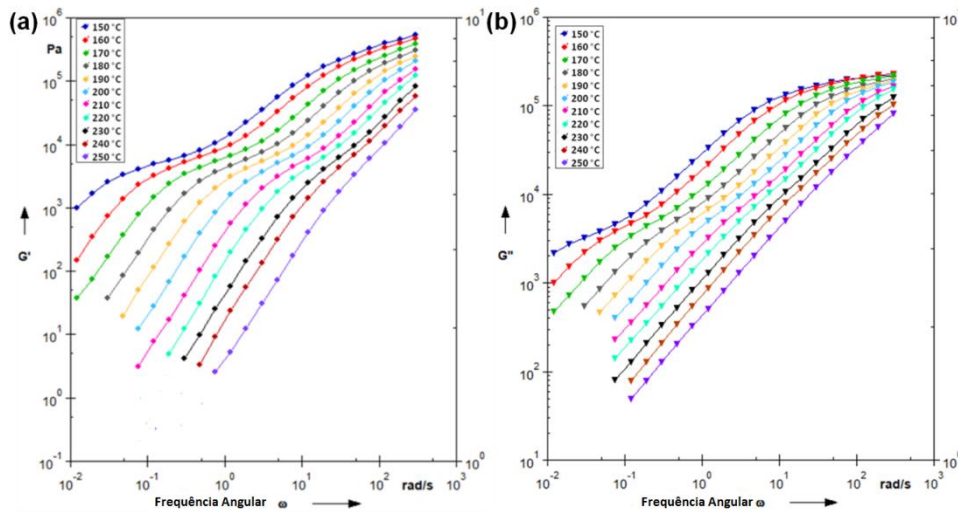
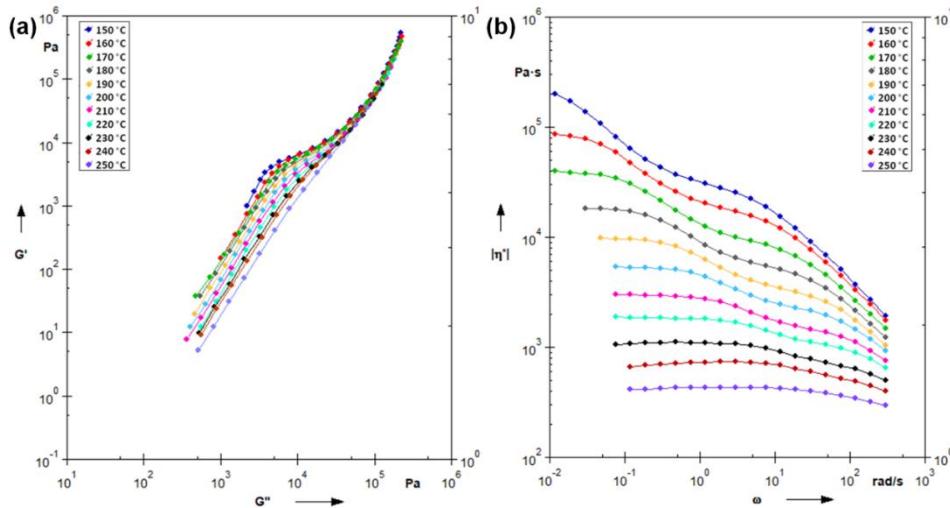


Figura 2. Gráficos de (a) $\log G'' \times \log G'$ e (b) $\log \omega \times \log |\eta^*|$ em função da temperatura (150-250 °C).



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ensaio reológico foram realizados com o intuito de investigar as temperaturas onde ocorrem transições na morfologia do copolímero em bloco SEBS G1657. As curvas de $\log G' \times \log \omega$ e $\log G'' \times \log \omega$ indicaram a presença da T_{OOT} a 150 °C devido a uma mudança na inclinação das curvas. Enquanto que as curvas $\log G'' \times \log G'$ e $\log \omega \times \log |\eta^*|$ serviram para identificar a temperatura de transição ordem-desordem, em torno de 230 °C.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem a agência de financiamento CAPES e a Kraton pelo fornecimento do SEBS.

5. REFERÊNCIAS

1. C. D. Han; J. Kim; and J. K. Kim *Macromolecules*. 1989, 22, 383.
2. T. Zhou; Z. Wu; Y. Li; J. Luo; Z. Chen; J. Xia; H. Liang; A. Zhang *Polymer*. 2010, 51,4249-4258.
3. M. A. Modi; R. Krishnamoorti; M. F. Tse; H.-C. Wang *Macromolecules*. 1999, 32, 4088-4097.
4. C. D. Han; J. Kin *Journal of polymer science: Part B: Polymer physics*. 1987, 25, 1741-1764.