

## TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO ORDEM-ORDEM E ORDEM-DESORDEM DO SEBS (COPOLÍMERO DE ESTIRENO-(ETILENO-BUTILENO)-ESTIRENO) DETERMINADA POR REOMETRIA ROTACIONAL EM REGIME OSCILATÓRIO DE BAIXA AMPLITUDE (SAOS)

LIMA, Tiago Nunes<sup>1M</sup>; UEKI, Marcelo Massayoshi<sup>2D</sup>

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

<sup>2</sup> 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 diferentes formas, formando materiais com diferentes morfologias no estado fundido. Geralmente, esses materiais apresentam a temperatura que muda o ordenamento das fases (transição ordem-ordem,  $T_{OOT}$ ) e a temperatura que provoca o desordenamento da morfologia (transição ordem-desordem,  $T_{ODT}$ ). Na literatura a caracterização dessas temperaturas para o copolímero tribloco SEBS G1657 (13% de estireno) foi realizada por diferentes autores utilizando reologia e espectroscopia de infravermelho combinado com espectroscopia de correlação bidimensional e valores divergentes foram encontrados. Portanto, faz-se necessário identificar as temperaturas de transições de morfologia para esse material. Nesse estudo, foram realizados ensaios com varredura dinâmica de frequência em várias temperaturas e, através de curvas  $\log G' \times \log \omega$  e  $\log G'' \times \log \omega$ , a  $T_{OOT}$  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 bloco. 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 TODT, 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 características 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.<sup>1</sup> O método sugere 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 mostram uma dependência da temperatura, enquanto que um sistema desordenado é independente da temperatura. 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 ( $\eta^*$ ) versus a frequência angular ( $\omega$ ) 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.<sup>1</sup>

No trabalho de Zhou et al.<sup>2</sup> 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.<sup>2</sup> No trabalho de Modi et al.<sup>3</sup>, ensaios reológicos foram realizados para caracterizar as temperaturas de transição da morfologia do SEBS G1657. Através dos seus resultados foram encontrados diferentes valores ( $138 \pm 3$  °C para a  $T_{OOT}$  e  $195 \pm 5$  °C para  $T_{ODT}$ ).<sup>3</sup>

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.<sup>3</sup>, 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.<sup>3</sup>

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Materiais**

O polipropileno utilizado nesse estudo é o H604R de índice de fluidez 1,5 (g/10min). O elastômero utilizado é o copolímero comercial linear, tribloco, altamente assimétrico, SEBS G1657 V e o mesmo SEBS com anidrido maleico (0,7 a 1,3 % em peso), denominado SEBS FG1924G. A nanocarga utilizada foi a montmorilonita comercial organofílica Cloisite C20A.

### **2.2. Caracterização reológica do SEBS**

A caracterização reológica foi realizada no SEBS 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  $\log G'' \times \log \omega$  nem sempre são muito eficientes na identificação das temperaturas de transições de morfologia em copolímeros em bloco. Porém, essas curvas junto com outros métodos podem ser usadas para tais objetivos. A Figura 1(a) e 1(b) mostram as curvas de  $\log G' \times \log \omega$  e  $\log G'' \times \log \omega$ , respectivamente, e é possível ver em baixos valores de frequência que o formato da curva a 150 °C é bem diferente 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 completa 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, 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, desde 200 °C a forma da curva começa a mudar e em 230 °C a curva não apresenta mais o joelho que caracteriza o ordenamento das fases. Essa temperatura é dita a  $T_{ODT}$ . No trabalho de Han et al.<sup>4</sup> também foi visto que um aumento da temperatura na faixa de 140 a 230 °C gradualmente diminui a quantidade de microdomínios de PS presentes na matriz do copolímero em bloco SIS.<sup>4</sup> 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.<sup>1</sup>

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).

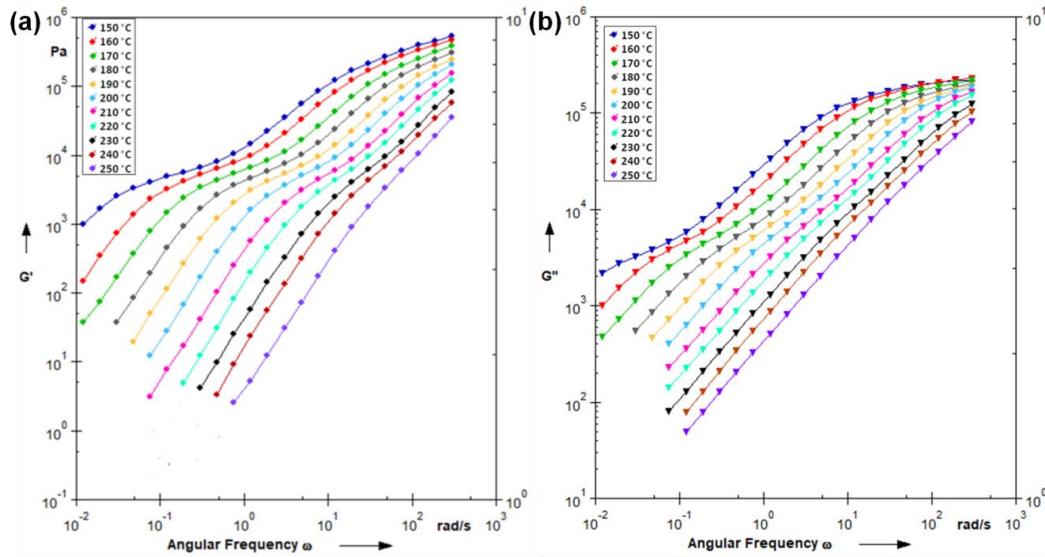
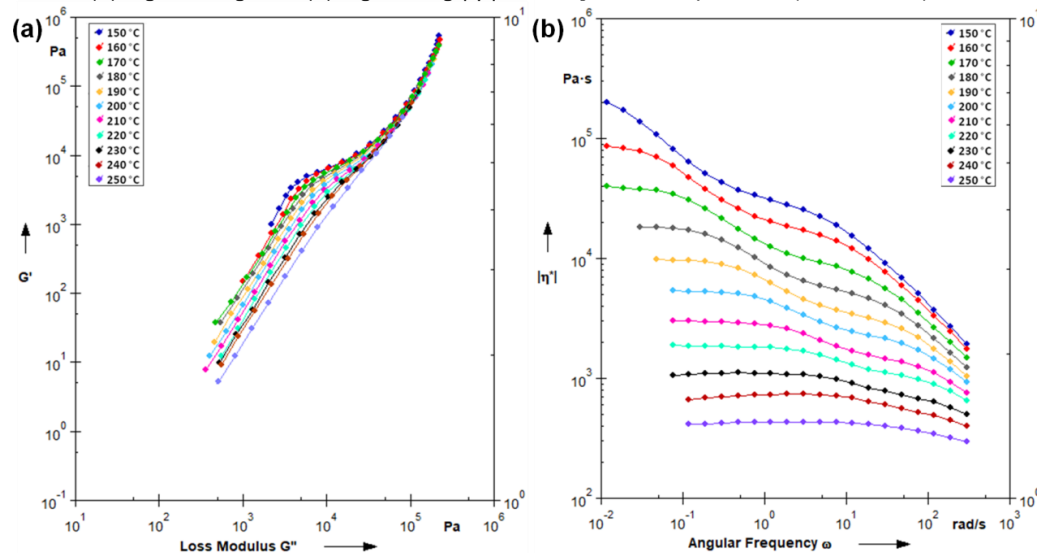


Figura 2. Gráficos de (a)  $\log G'' \times \log G'$  e (b)  $\log \omega \times \log |\eta^*|$  em função da temperatura (150-250 °C).



#### 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 brusca da 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, a Braskem pelo fornecimento do PP e a Kraton pelo fornecimento do SEBS.

#### 5. REFERÊNCIAS

1. C. D. Han; J. Kim; J. K. Kim. *Macromolecule*, 1089, 22, 383-394.
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. Modji; 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.