



23085.092910/98-47
SGC

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPATIBILIZAÇÃO DE POLIESTIRENO
COM
POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)**

Odailson Pereira Velozo de Almeida

Salvador - Bahia

T/UFBA
541.64:678.7
A447

278226
BIC

COMPATIBILIZAÇÃO DE POLIESTIRENO COM POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA)

Odailson Pereira Velozo de Almeida

Bacharel em Química

Universidade Federal da Bahia - 1987

Dissertação submetida à Câmara de Ensino de Pós-Graduação da
Universidade Federal da Bahia para a obtenção do grau de
Mestre em Ciências - Química.

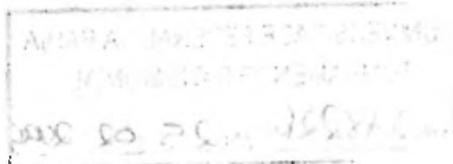
Professor Orientador: Dr^a Maria Cecília Azevedo Esperidião

Universidade Federal da Bahia

Instituto de Química

Curso de Mestrado

Salvador - Bahia - 1997



BA 000163993

TI UFBA

541.64:678.7

A447

678.7

A147

Almeida, Odailson Pereira Velozo de

Compatibilização de poliestireno com poli(etileno-co-acetato de vinila). - Salvador: I. Q./ UFBA, 1997.

122p.: il.

Inclui tabelas.

Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, UFBA.

Orientador(a): Esperidião, Maria Cecília Azevedo.

1. Polímeros 2. Ionômeros 3. Blendas 4. Compatibilização - Poliestireno 5. EVA I. Título II. Orient.

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
TOMBAMENTO PATRIMONIAL

78226 Data 25/02/2000

COMISSÃO EXAMINADORA

ORIENTADOR:

Maria Cecília Azevedo Esperidião
Profa. Dra. MARIA CECÍLIA AZEVEDO ESPERIDIÃO
IQ / UFBA

Nilmar Vicente Pereira da Rocha
Prof. Dr. NILMAR VICENTE PEREIRA DA ROCHA
IQ / UFBA

Edvani Curti Muniz
Prof. Dr. EDVANI CURTI MUNIZ
UNIV. EST. MARINGÁ-Pr

Homologado pelo Colegiado dos Cursos de Pós-Graduação
em Química

Em ___/___/199__

À minha esposa Maria Cirino e meu
filho Álisson, cuja compreensão e o
carinho foram fundamentais, com amor.

AGRADECIMENTOS

· À professora Dra. Maria Cecília Azevedo Esperidião, pela aprimorada orientação, incentivo e sobretudo pelos ensinamentos a mim transmitido.

Aos professores do Departamento de Fisico-Química, pela boa acolhida e apoio demonstrado.

À profa. Dra. Heloysa Martins C. Andrade e ao técnico Rosemário pelas análises de FTIR.

Ao prof. Z. Baran e ao técnico Wilson do Instituto de Física pelas análises de Raios-X.

À profa. Gloria Silva do Instituto de Geociência, por ter cedido o microscópio.

À POLIALDEN PETROQUÍMICA S/A e a Maria Eunice Habibe, pela gentileza nas análises de DSC.

Aos colegas José Carlos, Tereza e estudantes de IC, pela compreensão e amizade.

Às bibliotecárias Ana Hilda e Alice Ribeiro, pelo incentivo e apoio.

Ao programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Às agências financiadoras Capes/Finep, pelo apoio financeiro.

"Para aprender a evitar tanto quanto possível erros,
temos que aprender precisamente com eles".

Karl Popper.

Índice

Resumo.....	i
Summary.....	ii
Índice de Figuras.....	iii
Símbolos e abreviaturas.....	vi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo.....	1
1.2. Justificativa.....	1
1.3. Compatibilidade e miscibilidade.....	1
1.4. Métodos de compatibilização.....	4
1.4.1. Considerações gerais.....	4
1.4.2. Adição de compatibilizante.....	7
1.4.3. Co-reação na mistura e formação de ligações cruzadas.....	9
1.4.4. Adição de cosolvente.....	9
1.4.5. Cisalhamento	10
1.4.6. Formação de redes poliméricas interpenetra das.....	9
1.4.7. Modificação da estrutura de homopolímeros...10	
1.5. Poliestireno.....	16
1.5.1. Características.....	16
1.5.2. Modificação do poliestireno.....	17
1.6. Poli(etileno-co-acetato de vinila), EVA.....	19
1.6.1. Características.....	19
1.6.2. Uso do EVA como plastificante e como modi ficador de impacto.....	20
1.7. Misturas de PS com EVA	21
1.8. Propriedades e métodos de investigação de misturas miscíveis e imiscíveis.....	21
1.8.1. Microscopia	21
1.8.2. Viscosidade em soluções diluídas.....	24
1.8.3. Viscosidade de soluções concentradas.....	27
1.8.4. Temperatura de transição vítrea.....	29
1.8.5. Temperatura de fusão.....	30

1.8.6.	Espectros de absorção no infravermelho.....	31
1.8.7.	Difração de raios-x.....	32
1.8.8.	Propriedades mecânicas.....	34
1.8.9.	Propriedades elétricas.....	34
2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	35
2.1.	Substâncias.....	35
2.2.	Equipamentos e materiais.....	35
2.3.	Preparo do poli(estireno-co-ácido sulfônico) e dos ionômeros de sódio e de zinco.....	36
2.3.1.	Reação de sulfonação.....	36
2.3.2.	Determinação do grau de sulfonação.....	38
2.3.3.	Reações de neutralização.....	38
2.4.	Preparo das misturas.....	39
2.5.	Caracterização das misturas em solução.....	40
2.5.1.	Determinação da viscosidade em soluções <u>di</u> luídas.....	40
2.5.2.	Determinação da viscosidade em soluções <u>con</u> centradas.....	40
2.6.	Caracterização das misturas no estado sólido.....	41
2.6.1.	Espectroscopia de infravermelho.....	41
2.6.2.	Difração de raios-x.....	41
2.6.3.	Calorimetria diferencial de varredura	41
2.6.4.	Microscopia ótica.....	42
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
3.1.	Relação entre viscosidade reduzida e concentração. em soluções diluídas.....	43
3.2.	Dependência da viscosidade com a concentração das misturas em soluções concentradas.....	47
3.3.	Espectroscopia de infravermelho.....	48
3.3.1.	Comparação entre os espectros do espectros poli(estireno-co-ácido sulfônico), HSPS e do poliestireno, PS.....	48
3.3.2.	Espectros do ZnSPS em função do grau de sul fonação.....	53

3.3.3. Espectros do NaSPS em função do grau de sulfonação.....	55
3.3.4. Efeito da hidratação sobre as interações nos ionômeros ZnSPS e NaSPS.....	58
3.3.5. Influência do cátion sobre as interações ionômeros-EVA.....	59
3.3.6. Influência do G.S. sobre as interações ionômero/EVA.....	62
3.3.7. Influência da composição do ZnSPS sobre as interações ZnSPS-EVA.....	65
3.4. Microscopia ótica.....	66
3.5. Calorimetria diferencial de varredura.....	72
3.6. Difração de raios-x.....	79
4. CONCLUSÕES.....	85
5. PERSPECTIVAS.....	85
6. TRABALHOS PUBLICADOS.....	86
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87
8. ANEXOS.....	93
Anexo I, Medidas de viscosidade dinâmica.....	93
Anexo II, Espectros no infravermelho do ZnSPS com diferentes graus de sulfonação.....	95
Anexo III, Espectros no infravermelho do NaSPS com diferentes graus de sulfonação.....	100
Anexo IV, Espectros no infravermelho das misturas com diferentes composições e graus de sulfonação.....	104
Anexo V, Espectros no infravermelho do PS, EVA e HSPS com diferentes graus de sulfonação.....	117

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a possibilidade de compatibilizar misturas de poliestireno (PS) com poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) através da introdução de grupos sulfonato de zinco e de sódio nas cadeias do PS. A introdução destes grupos teve como objetivo promover interações entre o PS e os grupos acetato do EVA. Estas interações foram estudadas variando-se a natureza do cátion (H^+ , Na^+ , Zn^{2+}), o grau de sulfonação (22, 37, 44 and 66 meq/100g de polímero) e a composição da mistura. Medidas de viscosidade foram realizadas visando investigar as interações entre os ionômeros de PS e o EVA em soluções diluídas e concentradas. A natureza das interações nas misturas e a associação entre os íons nos ionômeros de PS foram investigadas por espectroscopia de infravermelho (FTIR). A morfologia foi examinada por microscopia óptica. O comportamento térmico e a estrutura cristalina das misturas foram analisadas por calorimetria diferencial de varredura e difração de raios-x, respectivamente. O PS, levemente sulfonado, (HSPS) foi preparado a partir de um produto comercial. Enquanto que os sais de zinco (ZnSPS) e de sódio (NaSPS) foram obtidos através de reações de neutralização de HSPS. As misturas foram preparadas a partir de solução por evaporação do solvente. As viscosidades reduzidas da mistura ZnSPS/EVA foram superiores à aquelas do EVA, evidenciando a formação de associação intermolecular entre o ZnSPS e o EVA em soluções diluídas de xileno/metanol. As viscosidades dinâmicas das soluções concentradas de ZnSPS/EVA, em função da concentração de ZnSPS, foram superiores à aquelas do PS/EVA evidenciando interações favoráveis entre o ZnSPS e o EVA. As interações no estado sólido, foram observadas através do deslocamento, para valores mais baixos, da frequência da vibração axial no plano dos grupos benzenosulfonato com o aumento da concentração de EVA e o aumento do grau de sulfonação. A temperatura de transição vítrea e de fusão do EVA nas misturas foram modificadas devido à presença do ZnSPS. Os resultados obtidos mostraram que o EVA solvatou o Zn^{2+} provocando um decréscimo na associação dos íons contidos na mistura. A morfologia das misturas ZnSPS/EVA e NaSPS/EVA com relação às misturas HSPS/EVA e PS/EVA foi melhorada devido à formação de um complexo e interações íon-dipolo.

SUMMARY

In this work, we investigated the possibility of improving the compatibility of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) and polystyrene (PS) blends by introducing zinc sulfonate and sodium sulfonate groups onto PS. The sulfonate groups were introduced with aim of promoting interactions between PS and the acetate groups of EVA. These interactions were examined as a function of the sulfonate content (22, 37, 44 and 66 meq/100g of polymer), metal cation (H^+ , Na^+ , Zn^{2+}) and blend composition. The interactions between PS ionomers and EVA in diluted and concentrated xylene-methanol solutions were investigated by viscosity measurements. FTIR spectroscopy was used to obtain information about the nature of the interactions in the blends as well as about the ionic associations within PS ionomers. The blend morphology was examined by optical microscopy. The thermal behavior and the crystalline structure of the blends were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and x-ray diffraction, respectively. Lightly sulfonated polystyrene (HSPS) was prepared from commercial PS. While the zinc (ZnSPS) and sodium (NaSPS) salts were obtained by neutralizing the HSPS. The blends were prepared by solution cast method. Intermolecular association between ZnSPS and EVA in diluted xylene/methanol solution was evidenced by increase in the reduced viscosity of the blend relative to that of the pure EVA. In concentrated solutions, suitable interactions were evidenced by pronounced enhancement in the dynamic viscosity of these solutions, as a function of ZnSPS concentration, relative to that of PS/EVA solutions. Interactions in the solid state were observed in terms of a shift to lower frequencies in the in-plane stretching vibration of benzenesulfonate groups when the EVA concentration and sulfonation level increase. Both, glass transition temperature and melting temperature of EVA in ZnSPS/EVA blends were affected by the presence of ZnSPS. The results obtained indicated that EVA solvated the Zn^{2+} cations decreasing the ionic associations in the blends. Complex formation and ion-dipole interactions led to the improvement in the morphology of ZnSPS/EVA and NaSPS/EVA blends as compared with the morphology of the HSPS/EVA and PS/EVA blends.

Índice das Figuras

Capítulo 1:	
<i>Figura 1.1.</i> Representação esquemática de um líquido sobre um sólido formando um ângulo de contato θ .	05
<i>Figura 1.2.</i> Representação esquemática de vários mecanismos de adesão induzido por: a) interdifusão, b) atração eletrostática, c) grupos catiônicos nas extremidades das moléculas atraídos pela superfície catiônica, d) grupos A de uma superfície e grupos B da outra superfície, e) contato mecânico formado quando um polímero molha uma superfície sólida rugosa.	06
<i>Figura 1.3.</i> Localização ideal dos copolímeros em bloco ou enxertado na interface entre as fases poliméricas A e B	08
<i>Figura 1.4.</i> Diagrama esquemático de algumas combinações de dois polímeros. a) mistura física, b) copolímero de enxerto, c) copolímero em bloco, d) semi-IPN (somente um polímero é reticulado), e) IPN (os dois polímeros são reticulados), f) copolímero A-B reticulado.	11
<i>Figura 1.5.</i> Exemplos de interação específica por: a) coordenação b) ion-ion.	13
<i>Figura 1.6.</i> Morfologia do PS de alto impacto, HIPS. a) Microscopia eletrônica de transmissão, mostrando as partículas dispersas do elastômero (2μ de diâmetro); b) microscopia eletrônica de varredura das partículas do elastômero após a dissolução da matriz de PS.	17
<i>Figura 1.7.</i> Exemplos de morfologia de misturas de PS (branco) com poli(estireno-b-butadieno), SB (preto). b, f: esfera; c, e: bastão; d: lamela.	22
<i>Figura 1.8.</i> Espectro no IV de misturas de ZnSPS/PA6 em função da composição de PA6.	32
<i>Figura 1.9.</i> Difrações de raios-x equatorial de fibras de misturas de PVA/PAN.	33

Capítulo 2.	
<i>Figura 2.1.</i> Esquema do aparelho usado na reação de sulfonação.	37
Capítulo 3.	
<i>Figura 3.1.</i> Viscosidade reduzida em função da concentração em soluções de xileno/metanol. a) PS, HSPS-22, ZnSPS-22, b) NaSPS-22, NaSPS-22/EVA.	44
<i>Figura 3.2.</i> Viscosidade reduzida em função da concentração em soluções de xileno/metanol. PS, EVA, ZnSPS-22, ZnSPS-22/EVA e PS/EVA (50/50).	45
<i>Figura 3.3.</i> Esboço da associação entre o ZnSPS e o EVA.	46
<i>Figura 3.4.</i> Dependência da viscosidade com a concentração das misturas ZnSPS/EVA e PS/EVA em soluções 5% em peso em xileno/metanol (9/1).	47
<i>Figura 3.5.</i> Espectros de absorção no IV do PS e HSPS-22 na região de 850 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} .	49
<i>Figura 3.6.</i> Esquema da estrutura de um ionômero proposta por Weiss e outros.	51
<i>Figura 3.7.</i> Espectros de absorção no IV do HSPS-22 e PS na região de 2000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .	52
<i>Figura 3.8.</i> Espectros de absorção no IV do ZnSPS em função do grau de sulfonação, na região de 800 a 1350 cm^{-1} .	54
<i>Figura 3.9.</i> Espectros de absorção no IV do NaSPS em função do grau de sulfonação na região de 800 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} .	56
<i>Figura 3.10.</i> Espectros de absorção no IV. PS/EVA, ZnSPS-22/EVA, NaSPS-22/EVA, HSPS-22/EVA (50/50 em peso).	60
<i>Figura 3.11.</i> Espectro de absorção no IV. ZnSPS/EVA, a) 44, b) 22, c) 66; NaSPS/EVA, d) 66, e) 44; f) 22; HSPS/EVA g) 22 meq/100g de polímero.	63
<i>Figura 3.12.</i> Espectros obtidos por subtração do espectro do ZnSPS e do NaSPS dos espectros das respectivas misturas 50/50 em peso. a) EVA, b) ZnSPS-22/EVA, c) NaSPS-22/EVA, d) ZnSPS-66/EVA.	64

<i>Figura 3.13.</i> Micrografias ópticas das misturas PS/EVA, em função da concentração.	67
<i>Figura 3.14.</i> Micrografias ópticas das misturas ZnPS-22/EVA em função da concentração.	68
<i>Figura 3.15.</i> Micrografias ópticas das misturas ZnSPS/EVA, 50/50 em peso, 22, 44 e 66 meq/100g de polímero.	69
<i>Figura 3.16.</i> Micrografias ópticas das misturas, 50/50 em peso. NaSPS-22/EVA, NaSPS-44/EVA, NaSPS-66/EVA e HSPS-22/EVA.	70
<i>Figura 3.17.</i> Micrografias ópticas das misturas ZnSPS/EVA e PS/EVA, 50/50, tratadas com acetona.	71
<i>Figura 3.18.</i> Curvas de DSC entre 20°C a 140°C, obtidas na 1ª corrida. a) EVA, b) ZnSPS-22/EVA 20/80, c) ZnSPS-22/EVA 40/60, d) ZnSPS-22/EVA 60/40, e) ZnSPS-22.	73
<i>Figura 3.19.</i> Curvas de DSC entre 20°C a 160°C, obtidas na 2ª corrida, a) EVA, b) ZnSPS-22/EVA 20/80, c) ZnSPS-22/EVA 60/40.	74
<i>Figura 3.20.</i> Dependência de T _m (da 2ª corrida) com a composição de ZnSPS-22, nas misturas ZnSPS-22/EVA.	76
<i>Figura 3.21.</i> Curvas de DSC no intervalo de -50°C a 20°C, obtidas na 1ª corrida. a) EVA, b) ZnSPS-22/EVA 20/80, c) ZnSPS-22/EVA 40/60, d) ZnSPS-22/EVA 60/40, e) ZnSPS-22.	78
<i>Figura 3.22.</i> Difratograma de raios-x. a) PS, b) ZnSPS-22, c) NaSPS-22.	79
<i>Figura 3.23.</i> Esboço da estrutura do poliestireno mostrando a distância interplanar dos grupos fenila.	80
<i>Figura 3.24.</i> Difratogramas de raios-x: a) EVA, b) PS/EVA, 50/50, c) NaSPS-22/EVA 50/50.	82
<i>Figura 3.25.</i> Difratogramas de raios-x. a) ZnSPS-22/EVA, 50/50, b) NaSPS-22/EVA e c) NaSPS-22, após envelhecimento.	83
<i>Figura 3.26.</i> Difratograma de raios-x da mistura NaSPS/EVA 50/50, após aquecimento a 115°C por 4 horas seguida de resfriamento até a temperatura ambiente.	84

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- θ = ângulo de contato;
- 2θ = duas vezes o ângulo de difração;
- λ = comprimento de onda;
- ϵ = constante dielétrica do meio;
- ϕ_1, ϕ_1 = fração em volume do polímero não cristalino;
- χ_{12} = parâmetro de interação de Flory do par polímero1-polímero2;
- γ = tensão interfacial;
- γ = gradiente de cisalhamento;
- μm = micrometro;
- ν = frequência;
- ν_s = vibração axial simétrica;
- ν_{as} = vibração axial assimétrica;
- η = viscosidade cinemática;
- η_D = viscosidade dinâmica;
- η_{inh} = viscosidade inerente;
- η_r = viscosidade relativa;
- η_{red} = viscosidade reduzida;
- η_{sp} = viscosidade específica;
- σ_{sh} = tensão de cisalhamento;
- Å = angstrom;
- ABS = absorvância;
- (AB)_n = bloco de copolímero do polímero B com o polímero A;
- ACS = American Chemical Society;
- BR = Borracha de polibutadieno;
- BS = benzeno-sulfonato;
- c = velocidade da luz em cm/s;
- °C = grau centígrado;
- cal/mol = caloria por mol;

cm = centímetro;
cm⁻¹ = número de onda;
cps = ciclo por segundo;
d = distância interplanar;
DCE = dicloroetano;
dL = decilitro;
DSC = calorimetria diferencial de varredura;
EDN = Estireno do Nordeste ®;
EMAA = poli-(etileno-co-ácido metacrílico);
EVA = poli(etileno-co-acetato de vinila);
F = força eletrostática entre o par iônico;
f = constante de força;
FTIR = infravermelho com transformada de Fourier;
ΔG_m = variação de energia livre de Gibbs de mistura;
G' = módulo de cisalhamento;
G'' = módulo de perda;
g = grama;
G.S. = grau de sulfonação;
ΔH_f = calor de fusão;
ΔH₂ = calor de fusão do polímero 10% cristalino por mol de unidade repetitiva;
HSPS, = poli(estireno-co-estireno-ácido sulfônico);
IOPLEX = resina [cloreto de poli(vinil benzil trimetil amônio)-poli(estireno-co-sulfonato de sódio);
IPN = rede interpenetrada de dois ou mais polímeros;
IV = infravermelho;
JPS = Journal of Polymer Science;
Kgf = quilograma-força;
KV = quilovolt;
l = líquido;
L = litro;
M = molaridade;
m/v relação massa/volume;
m_a = massa de amostra (g);

mA = miliampere;
mcal = milicaloria;
meq = miliequivalente;
MET = microscopia eletrônica de transmissão;
MEV = microscopia eletrônica de varredura;
mg = miligrama;
min = minuto;
mL = mililitro;
MO = microscopia óptica;
mm = milímetro;
mPa = milipascal;
Mv = Massa molecular viscosimétrica;
Mx = massa do átomo x;
My = massa do átomo y;
N = normalidade;
NaCl = cloreto de sódio;
NaOH = hidróxido de sódio;
NaSPS = poli(estireno-co-estireno-sulfonato de sódio);
nm = nanometro;
P = pressão;
Pa = pascal;
PA = pró análises;
PA-6 = poliamida 6;
PAA = ácido poliacrílico;
PAN = poli(acrilonitrila);
PB-1 = poli-1-butileno;
PCL = poli- ϵ -caprolactona;
PE = polietileno;
PEA = poliacrilato de etila;
PEA₄VP = poli(etilacrilato-co-4-vinilpiridina);
PEO = óxido de polietileno;
PEOX = polietiloxazolina;
PHENBM = poli(β -hidroxietil-3,5-dinitrobenzoilmetacrilato);
PHENOX = poli(hidroxieter de bisfenol A);
PMHCM = poli(metil-3-hidroximetilcarboxil metacrilato);

PMMA = poli(metil metacrilato);
PMVAC = poli(N-metil-N-vinilacetamida);
PP = polipropileno;
PPE = éter de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno);
PPO = óxido de poli(2,6-dimetil-1,4-fenileno);
PPrO = óxido de propileno;
PS = poliestireno;
PSNH₄Cl = cloreto de poli(estireno-p-amino quartenário);
PU = poliuretano;
PVAc = acetato de polivinila;
PVC = poli(cloreto de vinila);
PVF₂ = fluoreto de polivinilideno;
PVME = poli(vinil metil éter);
VPh = polivinilfenol;
q = carga eletrostática;
QM = Química Moderna;
R = constante universal;
r = distância que separa as cargas;
rpm = rotações por minuto;
s = segundo;
s = sólido;
 ΔS_m = variação de entropia de mistura;
S-LiMAA = poli(estireno-co-metacrilato de lítio);
S-NaMA = poli(estireno-co-metacrilato de sódio);
S.A. = sociedade anônima;
SAA = poli(estireno-co-álcool alílico);
SAN = poli(estireno-co-acrilonitrila);
SBR = poli(estireno-co-butadieno);
%T = porcentagem de transmitância;
T = temperatura absoluta;
t = tempo de escoamento da solução;
 T_β = Temperatura da transição secundária, do tipo transição beta;
 $\tan \delta$ = perda mecânica;

Tg = temperatura de transição vítrea;
THF = tetrahidrofurano;
Tm = temperatura de fusão;
Tm° = ponto de fusão de equilíbrio do polímero cristalino puro;
t_o = tempo de escoamento do solvente;
U.A. = unidades arbitrárias;
v = vapor;
V = volt;
v/v = razão volume/volume;
V₁ = volume molar do polímero 1 (polímero não cristalino);
V₂ = Volume molar do polímero-2 (polímero cristalino);
V_a = volume em mL de titulante gasto na titulação da solução;
V_b = volume em mL de titulante gasto na titulação do solvente
(branco);
x = fração molar (composição);
ZnSPS = poli(estireno-co-estireno-sulfonato de zinco);
Wt% = weight % (% peso).

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Objetivo*

Este trabalho teve como objetivo principal a compatibilização da mistura PS/EVA, através da incorporação de grupos iônicos nas cadeias do PS.

Os métodos usados na investigação das misturas foram: microscopia óptica, MO, difração de raios-x, DRX, calorimetria diferencial de varredura, DSC, espectroscopia de infravermelho, FTIR, e viscosimetria.

1.2. *Justificativa*

Poliestireno (PS) e poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) são imiscíveis e incompatíveis entre si. Por este motivo, investigamos neste trabalho uma forma de promover a compatibilização do par ou mesmo a miscibilização dos dois. Isto foi feito introduzindo-se grupos iônicos nas cadeias do PS. Partimos do princípio de que, estes grupos poderiam levar à interações do tipo íon-dipolo ou formação de complexos com metal de transição. Assim, melhorando-se as interações na interface PS-EVA, pode-se pensar em utilizar o EVA como modificador de impacto para o PS.

Neste trabalho, o PS foi sulfonado e tivemos a incorporação de grupos $-SO_3H$ a nível de 22, 37, 44 e 66 meq/100g de polímero. Por este grupo estar na proporção de até 10% em moles, podemos chamar tal polímero de ionômero.

1.3. *Compatibilidade e miscibilidade*

As misturas poliméricas, também conhecidas como blendas, são produzidas a partir da mistura física, com ou sem reação, de dois ou mais polímeros, ou de polímeros com copolímeros.

Este é um método simples de se produzir materiais com propriedades diversificadas e é largamente aceito na Indústria.

O motivo para se produzir blendas deve-se a duas razões; uma de ordem técnica e outra de ordem econômica. No primeiro caso, deseja-se obter um produto com melhor performance e com propriedades até mesmo superiores às dos componentes individuais. No segundo caso, têm-se como objetivos viabilizar a comercialização de polímeros de preços proibitivos e reduzir os custos de produção. Assim, um produto será mais competitivo no mercado se for gerado a um custo mais baixo e com propriedades melhores.

Ao se trabalhar com blendas costuma-se usar os termos compatibilidade e miscibilidade como sendo sinônimos. O termo compatibilidade tem sido utilizado para descrever os sistemas poliméricos que não apresentam separação de fases, ou seja, compatibilidade tem sido definida como miscibilidade mútua ilimitada entre dois ou mais polímeros, com a formação de uma fase homogênea estável ou metaestável [Schröder e outros, 1988] [Paul e Newman, 1978a].

Alguns autores fazem distinção entre o significado de compatibilidade e miscibilidade. O termo compatibilidade tem sido usado para caracterizar a boa adesão entre os componentes da mistura na interface e a facilidade de fabricação [Paul e Newman, 1978a][Olabisi e outros, 1979]. Para alguns pesquisadores, polímeros compatíveis entre si são aqueles que formam uma mistura comercialmente atrativa, normalmente, mas não necessariamente, homogênea e com propriedades físicas melhores do que as dos constituintes individuais [Utracki, 1989][Krause, 1978]. Para outros, polímeros compatíveis são apenas misturas de polímeros que não exibem "sintomas grosseiros" de separação de fase quando misturados [Krause, 1978]. Portanto, podemos ter misturas de polímeros compatíveis que são parcialmente miscíveis entre si. Misturas imiscíveis são também incompatíveis, pois para que haja miscibilidade é necessário no mínimo melhor dispersão na interface.

O termo miscibilidade descreve os sistemas poliméricos (sólidos ou líquidos) que formam uma única fase. A miscibilidade entre dois polímeros em uma mistura possui uma descrição termodinâmica precisa. A homogeneidade e estabilidade de uma mistura requer que a energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) seja menor do que zero e que a segunda derivada de ΔG_m com relação à composição seja maior do que zero, ou seja [Olabisi, 1979]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (T, P \text{ e } x \text{ constantes}) \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x^2} > 0 \quad (T \text{ e } P \text{ constantes}) \quad (1.2)$$

onde: ΔH_m = variação de entalpia de mistura,
 ΔS_m = variação de entropia de mistura,
 x = fração molar,

É muito comum que dois ou mais polímeros formem misturas bifásicas pois, em geral, $\Delta H_m > 0$ e $\Delta H_m > T \Delta S_m$ levando a um $\Delta G_m > 0$. A entalpia de mistura é positiva para aquelas misturas onde não há interações específicas, por exemplo, misturas entre polímeros apolares. A variação de entropia associada ao processo de mistura, em geral, é muito pequena e menor do que $\Delta H_m/T$.

A miscibilidade entre dois polímeros é facilitada pela presença de interações específicas entre os mesmos. Isto leva a uma entalpia de mistura negativa. Estas interações podem ser por ligação hidrogênio [Xinga e Weiss, 1991][Dai e outros, 1983], interações íon-dipolo e dipolo-dipolo [Hara e Eisenberg, 1987, 1984], interações ácido-base [Zhou e Eisenberg, 1983] ou por complexação com metal de transição [Xinga e Weiss, 1992].

Neste trabalho, compatibilidade e miscibilidade não serão usados como sinônimos.

1.4. Métodos de compatibilização

1.4.1. Considerações gerais

A imiscibilidade entre dois polímeros leva à formação de duas fases cuja interface apresenta alta tensão interfacial e baixa adesão. Compatibilização é o processo de modificação das propriedades interfaciais de uma mistura polimérica imiscível.

A compatibilização entre polímeros é feita com os objetivos de: i) obter uma dispersão estável e reprodutível e ii) melhorar a adesão na interface, obtendo-se assim, misturas poliméricas com propriedades e morfologia desejadas e controladas [Utracki, 1989].

A adesão entre dois corpos estabelece uma união permanente entre eles através de suas superfícies de contato [Rabockai, 1979]. As forças que contribuem para o trabalho de adesão são: de London, de Van der Waals, estéricas, coordenativas, covalentes, mecânicas e derivadas de reação ácido-base [Galembeck, 1985].

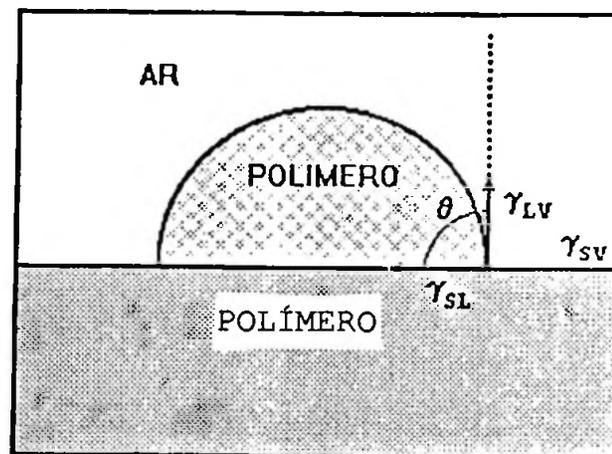
Os principais mecanismos que podem ocorrer na interface, promovendo a adesão entre os componentes são:

- 1- adesão e molhabilidade
- 2- interdifusão
- 3- atração eletrostática
- 4- ligação química
- 5- adesão mecânica

Molhabilidade é um termo usado para descrever a extensão com que uma gota de líquido se espalha sobre uma superfície sólida, mantendo um contato a nível molecular. Quando a tensão na interface sólido-líquido é muito alta não há molhabilidade e a gota de líquido adquire uma forma esférica. Neste caso, o ângulo de contato, θ , (Fig 1.1) é igual a 180° . Para θ igual a zero, o molhamento é perfeito e o líquido se espalha sobre a superfície sólida.

Os quatro últi

mos mecanismos de adesão estão representados esquematicamente na Figura 1.2.



- θ : ângulo de contato
- γ : tensão interfacial
- L : líquido
- V : vapor
- S : sólido

Figura 1.1. Representação esquemática de um líquido sobre um sólido formando um ângulo de contato θ [Galembeck, 1985].

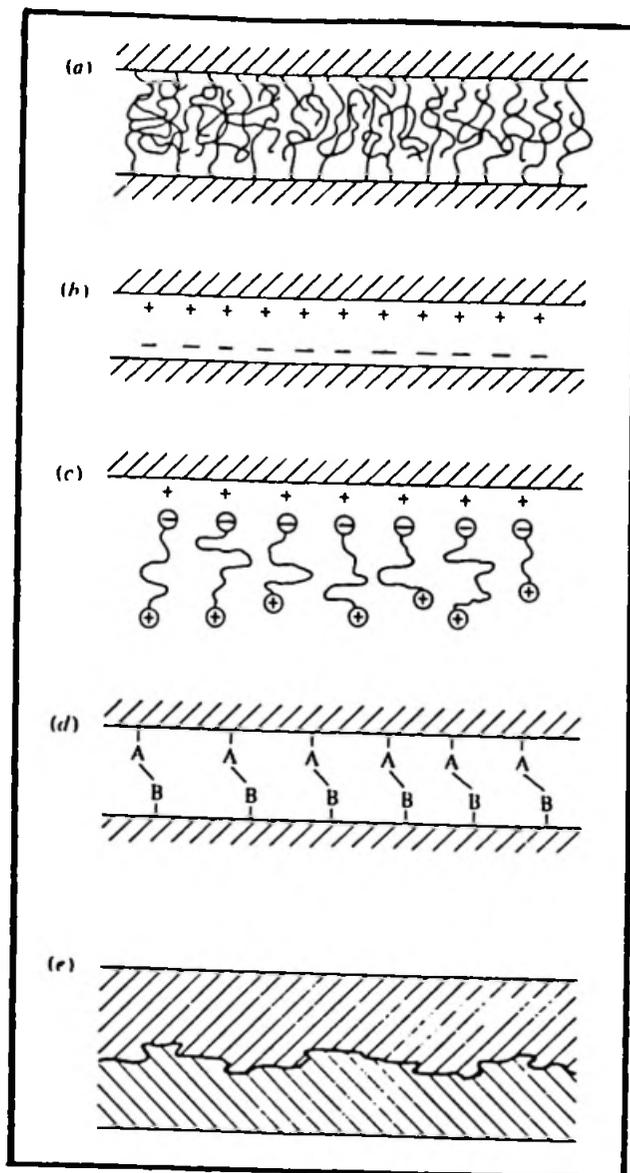


Figura 1.2. Representação esquemática de vários mecanismos de adesão induzido por: a) interdifusão, b) atração eletrostática, c) grupos aniônicos nas extremidades das moléculas atraídos pela superfície catiônica, d) grupos A de uma superfície e grupos B da outra superfície, e) contato mecânico formado quando um polímero molha uma superfície sólida rugosa.

Os mecanismos de adesão citados servem como base para os seguintes métodos de compatibilização, os quais serão sumariamente descritos na seguir:

1. Adição de polímeros lineares ou de polímeros ramificados,

2. Adição de polímero enxertado ou de copolímeros estatísticos ou em blocos,

3. Co-reação na mistura e formação de ligações cruzadas,

4. Adição de co-solvente,

5. Cisalhamento,

6. Formação de redes poliméricas interpenetradas,

7. Modificação da estrutura de homopolímeros, por exemplo, através da incorporação de grupos ácido/base, complexos de transferência de carga, grupos iônicos, etc.

1.4.2. Adição de um compatibilizante

É bem conhecido que determinados polímeros, normalmente, copolímeros de enxerto ou em bloco, quando adicionados a uma mistura polimérica imiscível, modificam as características na interface polímero-polímero e melhoram a adesão do par. Por este motivo, tais polímeros são denominados de "compatibilizantes" [Paul e Newman, 1978a].

Idealmente, os copolímeros enxertados ou os copolímeros em bloco localizam-se na interface das duas fases, unindo-as como mostra a Figura 1.3. Os segmentos dos blocos ou dos enxertos, em geral, são de natureza química diferentes entre si, porém de natureza química idêntica à aquela dos polímeros nas respectivas fases.

A atividade destes copolímeros na superfície pode: 1) reduzir a energia interfacial entre as fases, 2) diminuir o tamanho da fase dispersa e 3) melhorar a adesão na interface. Como exemplo, temos o copolímero tri-bloco Kraton 1652G (15% PS, 70% etileno-buteno, 15% PS) usado para compatibilizar poli(tereftalato de etileno) com polietileno de alta densidade [Utracki, 1989].

As propriedades físicas das misturas poliméricas nestes casos dependem não apenas da composição do copolímero, mas também do arranjo sequencial dos blocos nas cadeias. Este

método apresenta, como desvantagem em relação aos demais, a dificuldade de obtenção dos copolímeros quer seja pela dificuldade de síntese ou pelo custo elevado, quando se deseja obter produtos com propriedades muito específicas.

Em muitas blendas usa-se um "modificador" que, em geral, é um copolímero no qual um dos constituintes é um elastômero. Neste caso, o copolímero tem duas funções: compatibilizar e tenacificar a mistura polimérica. O EVA é um destes modificadores, que tem sido usado, em concentração de 1 a 2%, como compatibilizante e na concentração de 20 a 40%, como modificador de impacto e como plastificante [Utracki, 1989].

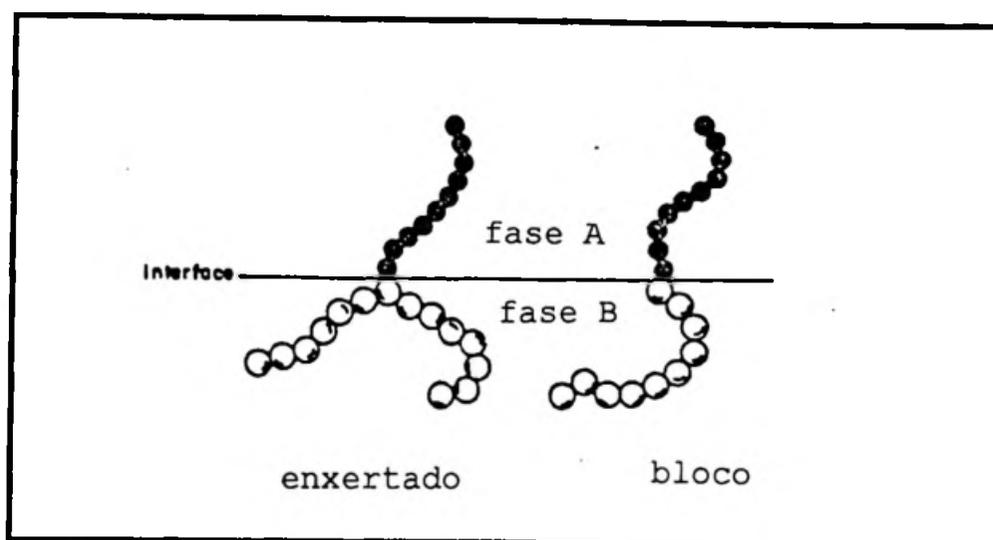


Figura 1.3. Localização ideal dos copolímeros em bloco ou enxertado na interface entre as fases poliméricas A e B [Paul e Newman, 1978a].

1.4.3. Co-reação na mistura e formação de ligações cruzadas

Neste método, ocorrem reações químicas durante o preparo da mistura polimérica formando, "in situ", copolímeros enxertados ou polímeros interagentes entre si.

Esta prática foi usada, por muitas décadas, na indústria da borracha com o objetivo de melhorar a performance do material. Neste caso, os componentes da mistura eram submetidos a altas taxas de cisalhamento. Algumas cadeias da borracha eram então quebradas e refeitas através de um mecanismo por radicais livres [Coran e outros, 1985].

O método da co-reação com polímero ou copolímero gerado "in-situ" é especialmente utilizado na compatibilização de poliésteres com poliamidas, via reação de transesterificação. Tem sido também usado na fabricação de poliésteres ou para a modificação das propriedades de blendas de poliésteres imiscíveis, como a compatibilização entre um poliarilato e um fenóxido [Equiazabel e outros, 1984].

Um método para induzir a miscibilidade ou promover a compatibilização entre os dois componentes é ligá-los covalentemente através de ligações cruzadas. Infelizmente, isto nem sempre é fácil ou apropriado. A reação por cisalhamento na presença de peróxidos e a formação de redes interpenetradas, IPN, serão discutidas nos itens 1.2.5 e 1.2.6.

1.4.4. Adição de co-solvente

O método da adição de um co-solvente consiste em dissolver dois polímeros imiscíveis em um co-solvente formando-se uma solução verdadeira. Depois da remoção do solvente (por sublimação, congelamento, etc.) a área interfacial polímero-polímero é tão grande que mesmo as fracas interações entre os polímeros são suficientes para estabilizar o sistema pseudo-

homogêneo. Este método é adequado para sistemas que possuem ligações hidrogênio fracas [Utracki, 1989]

1.4.5. *Cisalhamento*

A compatibilização também pode ser realizada pelo método do cisalhamento [Maxwell e outros, 1983]. Neste caso, a mistura polimérica é obtida pela mistura de dois polímeros imiscíveis em extrusora.

A morfologia alcançada é a de duas fases co-contínuas estáveis. Misturas poliméricas de poliestireno (PS) ou poli(metaacrilato de metila) (PMMA) com polietileno (PE) foram produzidas por este método. Elas são constituídas de redes com estruturas tridimensionais estáveis, que suportam "annealing" por 1 hora a 200°C.

As vezes, a compatibilização é produzida por miscibilidade induzida localmente pelo cisalhamento, como no caso da compatibilização de poli(metaacrilato de metila) com poli(óxido de etileno) ou com policarbonato [Chiou e outros, 1987].

1.4.6. *Formação de redes poliméricas interpenetradas*

O método da rede polimérica interpenetrada, IPN, utiliza o princípio de agrupar dois polímeros dentro de uma rede polimérica estável. A formação de uma IPN envolve a síntese e/ou reticulação de um polímero na presença do outro, de modo que, um ou ambos os polímeros contêm ligações cruzadas (Fig. 1.4). A interpenetração em nível molecular ocorre somente quando ambos polímeros são miscíveis entre si. Desta forma, muitas IPNs formam sistemas bifásicos [Paul Newman, 1978a]. Como desvantagem deste método temos a não reciclabilidade das misturas poliméricas constituídas por redes interpenetradas.

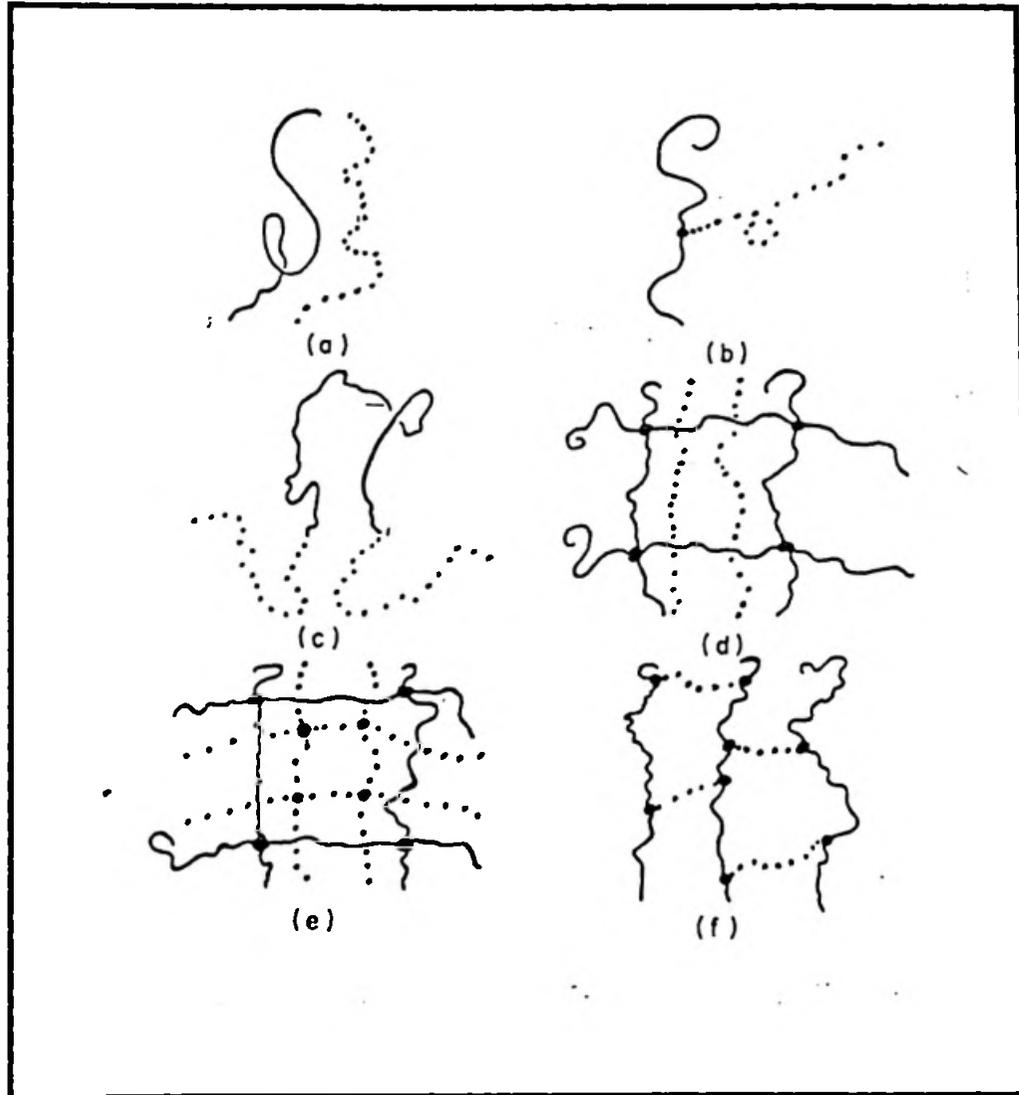


Figura 1.4. Diagrama esquemático de algumas combinações de dois polímeros. a) mistura física, b) copolímero de enxerto, c) copolímero em bloco, d) semi-IPN (somente um polímero é reticulado), e) IPN (os dois polímeros são reticulados), f) copolímero A-B reticulado. As linhas sólidas representam Polímero I e as pontilhadas, Polímero II, os pontos representam sítios de reticulação.

1.4.7. Modificação da estrutura de homopolímeros

Um dos métodos mais direto e mais importante para compatibilizar dois polímeros ou favorecer a miscibilidade é modificar a estrutura de um ou de ambos os componentes a fim de promover interações específicas entre eles. Isto pode ser feito:

- i) modificando-se a unidade monomérica;
- ii) através da copolimerização;
- iii) modificando-se um polímero pré-formado.

A modificação, em geral, é feita incorporando-se: grupos ácidos, grupos formadores de ligação hidrogênio, complexos de transferência de carga, grupos iônicos, etc. [Olabisi, 1979].

O intervalo de interações específicas potencialmente útil varia desde as fortes interações iônicas até as fracas interações dispersivas. Dentre estas se incluem, as interações por ligação hidrogênio, por transferência de carga (életrons), reação ácido-base (Lowry-Brönsted ou Lewis), dipolo-dipolo, dipolo-indução do anel aromático, emparelhamento de íons e coordenação com íons metálicos.

O método de compatibilização através da incorporação de grupos iônicos em polímeros foi um método originalmente proposto por Eisenberg e colaboradores [1983]. Eles verificaram que adicionando-se PS contendo 5% em mol de grupos $-SO_3H$ a um copolímero de acrilato e vinilpiridina obtém-se uma mistura polimérica compatível. Resultados similares foram obtidos misturando-se poli(isopreno-co-ácido sulfônico) e estireno copolimerizado com 5% em mol de vinilpiridina.

Eisenberg e Hara [1984] demonstraram que a compatibilização pode ocorrer por interação íon-dipolo em mistura polimérica de poli(estireno-co-metacrilato de lítio) contendo 9,5% em mol de grupos iônicos com poli(óxido de alquilenos) e por formação de complexos ácido-base entre polímeros contendo baixo nível de grupos ácidos sulfônicos ou

ácidos carboxílicos e polímeros contendo grupos amina. Na Figura 1.5 pode-se um exemplos de interação por coordenação e por atração íon-íon. Neste caso, formam-se redes físicas virtuais por ligações cruzadas ionicamente [Lundberg e outros 1988].

Na tabela 1.1 estão listados alguns pares de polímeros e a respectiva natureza das interações responsáveis pela miscibilidade e/ou compatibilidade.

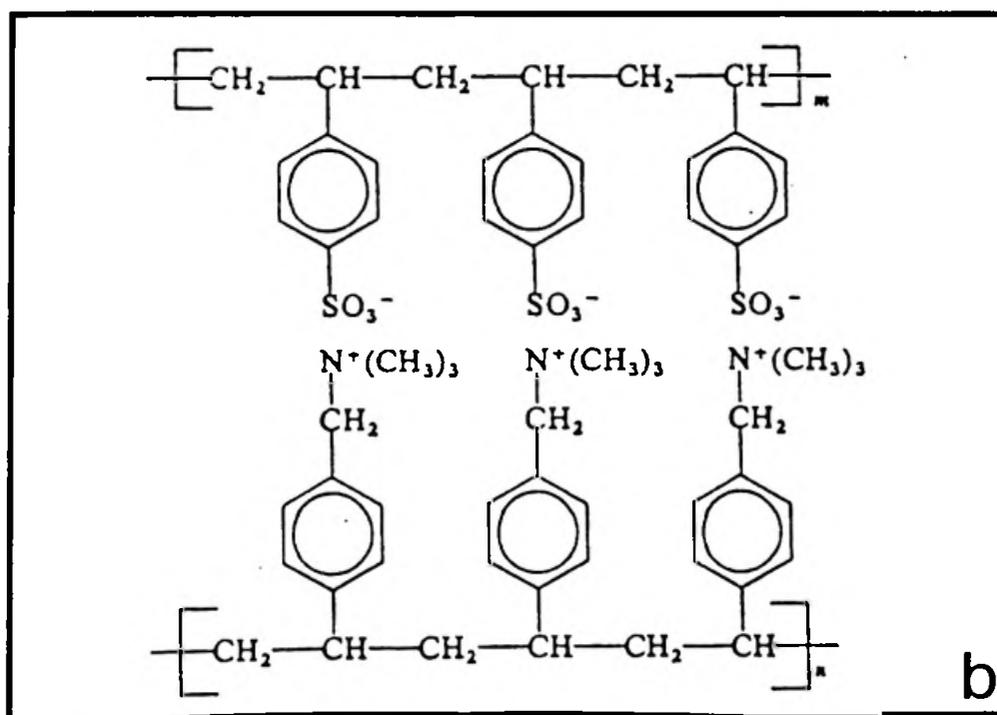
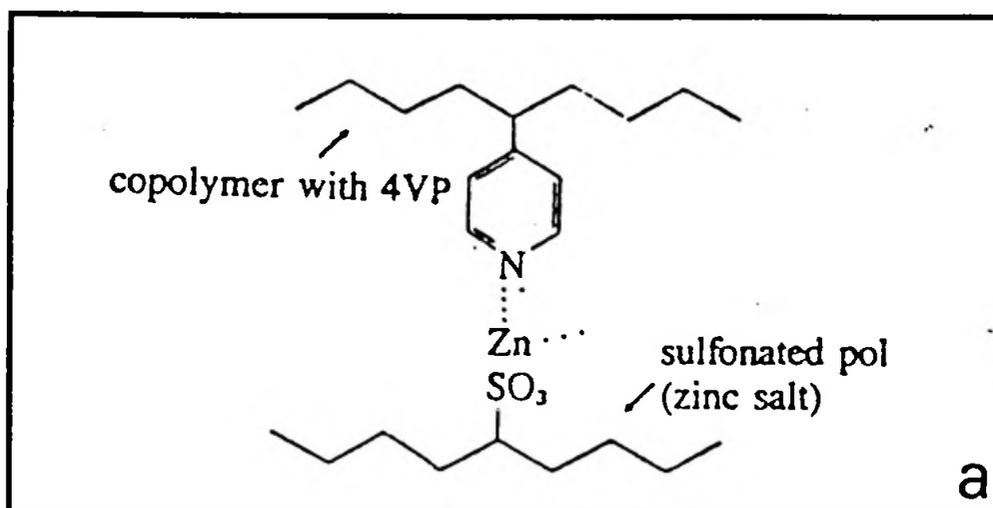


Figura 1.5. Exemplos de interação específica por: a) coordenação [Lundberg e outros, 1988], b) íon-íon [Olabisi, 1979].

Tabela 1.1. Exemplos de algumas misturas poliméricas miscíveis e/ou compatíveis e a respectiva natureza das interações.

Nº	Polímero 1	Polímero 2	Interações específicas	Referências
1	PS	PPE PVME	ligação hidrogênio com elétrons dos orbitais π dos anéis aromáticos e os grupos Me do PPE ligação hidrogênio entre o grupo CH do PS e o grupo éter do PVME	Djordjevic e Porter, 1981-3 Garcia, 1987
2	HSPS	PU	interações iônicas entre o $-SO_3H$ e $-NH_2$	Rutkowska e Eisenberg, 1984
3	NaSPS	PSNH ₄ Cl PPrO PEA ₄ VP	interações iônicas interações ion-dipolo interações iônicas	Smith e colab., 1987 Hara e Eisenberg, 1984 Xinsheng e Eisenberg, 1990
4	ZnSPS	PA-6	complexação entre os elétrons do zinco e os grupos amida	Xinga e Weiss, 1992 Feng e outros, 1996
5	PCL	SAN PVC	interações intermoleculares entre o hidrogênio do grupo ClCH e o grupo éster	Janarthanan e colab., 1993 Riedl e Prud'homme, 1986
6	SAA	PMVAc	complexação por doação-recepção de elétrons	Dai e colab., 1993
7	PEO	PAA, PPO SAA NaSPS S-NaMA S-LiMAA	ligação hidrogênio ligações hidrogênio interações iônicas interações ion-dipolo interação ion-dipolo	Paul e Barlow, 1980 Won e Sang, 1989 Sang, Moo e Won, 1991 Lim e colab., 1994 Masanori e Eisenberg, 1983
8	PMMA	PVF ₂	estiramento =CO no PMMA e redução total da mobilidade do C	Douglass e McBrierty, 1978 Saito e colab., 1987
9	Phenoxy	PCL, PVME	ligação hidrogênio	Garton, 1984 a
11	PB-1	PP	interação não específica	Rodriguez-Parada e Percec, 1986
12	EMAA	PEOX	ligação hidrogênio intermolecular	Lichkus e colab, 1988

Notas: EMAA = poli(etileno-co-ácido metacrílico)

HSPS = poli(estireno-co-estireno-ácido sulfônico)

NaSPS = poli(estireno-co-estireno-sulfonato de sódio)
 PA-6 = nylon-6
 PAA = poli(ácido acrílico)
 PB-1 = poli-1-butileno
 PCL = poli-ε-caprolactona
 PEA = poli(acrilato de etila)
 PEA₄VP = poli(etilacrilato-co-4-vinilpiridina)
 • PEO = poli(óxido de etileno)
 PEOX = poli(etiloxazolina)
 PHENBM = poli(β-hidroxietil-3,5-dinitrobenzoilmetacrilato)
 Phenoxy = poli(hidroxieter de bisfenol A)
 PMMA = poli(metacrilato de metila)
 PMVAc = poli(N-metil-N-vinilacetamida)
 PP = polipropileno
 PPE = poli(2,6-dimetil-1,4-fenilenoeter)
 PPO = poli(óxido de fenileno)
 PPrO = poli(óxido de propileno)
 PS = poliestireno
 PSNH₄Cl = poli(cloreto de estireno-p-amino quaternário)
 PU = poliuretano
 PVAc = poli(acetato de vinila)
 PVC = poli(cloreto de vinila)
 PVF₂ = poli(fluoreto de vinilideno)
 PVME = poli(vinilmetileter)
 VPh = poli(vinilfenol)
 SAA = poli(estireno-co-álcool alílico)
 SAN = poli(estireno-co-acrilonitrila)
 S-LiMAA = poli(estireno-co-metacrilato de lítio)
 S-NaMA = poli(estireno-co-metacrilato de sódio)
 ZnSPS = poli(estireno-co-estireno-sulfonato de zinco).

Estes foram os principais métodos de compatibilização de polímeros, mas existem outros que não foram aqui citados. Alguns são variações destes ou diferem quanto aos fatores que interferem na miscibilidade, como a taticidade, a repulsão estérica e eletrostática, etc.

1.5. Poliestireno, PS.

1.5.1. Características

Monômero: $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$

Polímero: $[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-]_n$

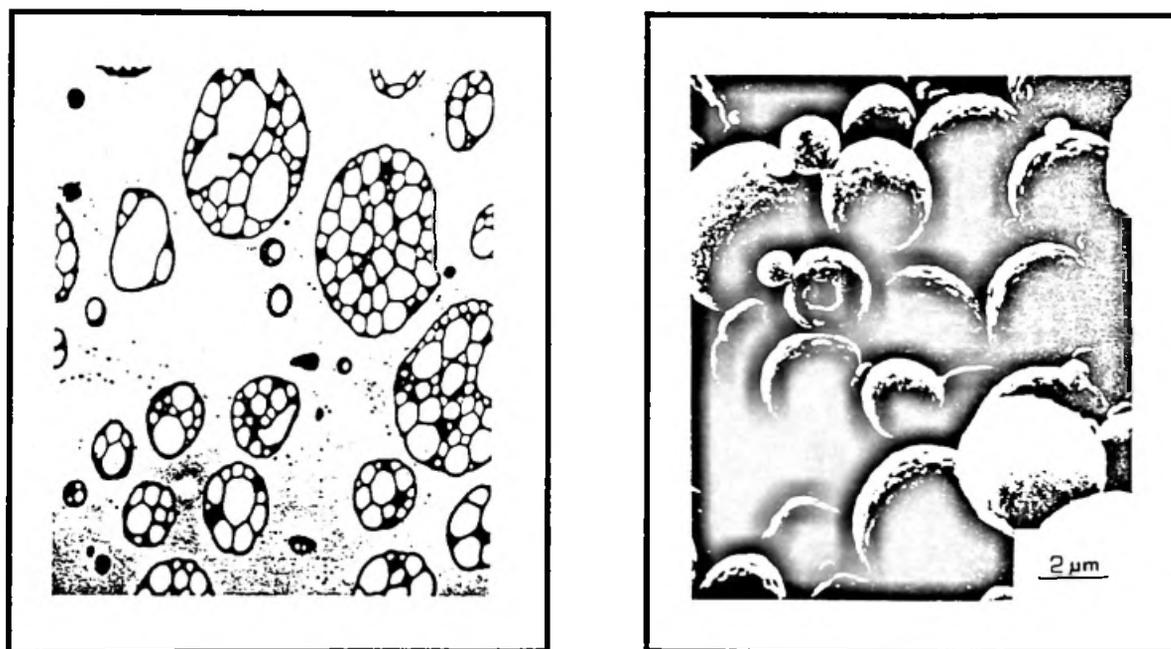
O poliestireno foi pela primeira vez produzido pelo processo de polimerização em suspensão. Atualmente ele é produzido pela reação de polimerização em cadeia (poliadição) do estireno. É um polímero linear, atático, amorfo, que resiste ao ataque de ácidos e bases, porém sofre ataque de solventes clorados e solventes aromáticos [Kirck e Othmer, 1983]. É um polímero muito quebradiço à temperatura ambiente pois a sua temperatura de transição vítrea, T_g , é igual a 100°C . Algumas de suas propriedades são listadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Propriedades físicas de "grades" típicos de PS [Rocha, 1992].

Propriedades	Método ASTM	Resistente ao calor	Médio fluxo	Alto fluxo
Índice de Fluidez, g/10 min (G)	D 1238	1,6	7,5	16
Temperatura VICAT, $^\circ\text{C}$	D 1525	108	102	88
Resistência à Tração, Kgf/mm^2	D 638	5,77	4,57	3,66
Módulo de Elasticidade, Kgf/mm^2	D 638	340	250	316
Alongamento, %	D 638	2,4	2,0	1,6
Impacto, Izod, pé.lbf.pol	D 256	0,45	0,30	0,36

1.5.2. Modificação do poliestireno

Em 1952, a Dow Chemical Co desenvolveu um material híbrido de PS, no qual um copolímero de enxerto forma-se na interface entre uma matriz de PS e as partículas dispersas de um elastômero de poli(estireno-co-butadieno), SBR, ou de um polibutadieno, BR, [Hall, 1985] (Fig. 1.6). Tal composto foi denominado de poliestireno de alto impacto, HIPS. Mais tarde, Lunstedt e Bevilacqua [1957] mostraram que a resistência ao impacto do PS pode ser aumentada através da sua mistura com uma borracha enxertada com estireno.



a)

b)

Figura 1.6. Morfologia do PS de alto impacto, HIPS. a) Microscopia eletrônica de transmissão mostrando as partículas dispersas do elastômero (2μ de diâmetro); b) Microscopia eletrônica de varredura das partículas do elastômero após a dissolução da matriz de PS.

A primeira tentativa para melhorar a resistência ao impacto do poliestireno, mas sem sucesso, foi feita através da simples mistura do PS com uma borracha [Paul e Newman, 1978a].

Subsequentemente, introduziu-se outro tipo de material tenacificado com borracha denominado de termoplásticos ABS, (estireno-butadieno-acrilonitrila). Estes polímeros também têm uma morfologia de duas fases e consiste de partículas do elastômero dispersas em uma matriz de poli(estireno-co-acrilonitrila), SAN. Encontraram aplicações nas situações que requerem alta resistência ao calor, como nos materiais elétricos.

Nas décadas de 60 e de 70, novos tipos de materiais híbridos de PS foram desenvolvidos. Amos [1974] e Rosen [1967] mostraram que a resistência ao impacto do PS pode ser melhorada através da polimerização do estireno na presença da borracha, sob condições apropriadas. Surgiram as ligas poliméricas, nome que naquela época era aplicado aos materiais tenacificados com borracha, nos quais, a matriz é uma mistura de polímeros. Como exemplo temos: ABS/PVC, PS/PPO (Noryl), ABS/PVC, etc. [Hall, 1985].

A blenda formada por PS e poli(óxido de 2,6-dimetil-1,4-fenileno), por exemplo, é miscível e possui elevada resistência térmica, resistência à chama, resistência à fricção e dureza, daí porque a mesma foi classificada como plástico de engenharia. Dentre as inúmeras aplicações desta blenda cita-se: artigos de uso doméstico e industrial, componentes de eletrodomésticos, acessórios e painéis para a indústria automobilística [Mano, 1987].

Dos exemplos citados, conclui-se que a tenacificação do PS com borracha só foi possível através da modificação de um ou de ambos os polímeros. Isto teve como objetivo melhorar a adesão na interface polímero-polímero e foi realizado através da copolimerização, da utilização de um copolímero enxertado como compatibilizante e da formação de redes interpenetradas.

1.6. Poli(etileno-co-acetato de vinila), EVA.

1.6.1. Características.

Monômeros: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ e $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{OCOCH}_3$

Eteno

Acetato de vinila

Copolímero: $-\left[\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CHOCOCH}_3\text{---} \right]_n$

O poli(etileno-co-acetato de vinila), EVA é um copolímero de etileno e acetato de vinila, obtido em reator de autoclave à alta pressão pelo processo de iniciação por radicais livres [Kirk e Othamer, 1983]. Possui excelentes propriedades mecânicas como: resistência ao impacto, elasticidade, resiliência, resistência à fadiga, resistência à intempérie e à quebra, à baixa temperatura.

O "grade" utilizado neste trabalho foi o AV 634/04 que contém 28% em peso de acetato de vinila. Este EVA apresenta propriedades similares à da borracha, ao PVC flexível e à de outros elastômeros. Este copolímero é usado principalmente na fabricação de "coating", adesivos Hot-Melt, placas expandido-reticuladas e em moldagem por injeção de peças com alta flexibilidade, na composição com materiais betuminosos e em blendas poliméricas [Poliiolefinas, Catálogo técnico].

Na Tabela 1.3. são apresentadas algumas das propriedades físicas do EVA usado neste trabalho.

Tabela 1.3. Propriedades do EVA , AV 634/04 [Poliiolefinas, Catalogo de resinas].

Propriedades	Método ASTM	Grânulos e placas
Densidade, g/cm ³	D 1505	0,949
Temp. de transição vítrea, °C	DSC	-18,6
Teor de acetato de vinila, %	Poliiolefinas	28,0
Índice de Fluidez, g/10 min	D 1238-E	6,0
Ponto de amolecimento Vicat, °C	D 1525	51
Tensão de ruptura, Kgf/cm ²	D 1708	151
Alongamento na ruptura, %	D 1708	465

1.6.2. Uso do EVA como plastificante e modificador de impacto

O EVA e a borracha nitrílica são, individualmente, usadas como plastificante do PVC. Uma das vastas aplicações destas misturas cita-se a confecção de revestimentos para fios e cabos e de coberturas para estádios de futebol. Em combinação com outros plastificantes de baixo peso molecular, podem ser usadas na indústria de calçados, em guarnições de livros, adesivos vinílicos, bisnagas e mangueiras [Olabisi, 1979].

O EVA com baixo nível de cristalinidade, em combinação com polietileno e dióxido de enxofre, forma blenda miscível com o PVC através de interações por ligação de hidrogênio. As misturas de EVA com PVC tem sido extensivamente investigadas no Brasil, principalmente, com relação à natureza das interações entre os componentes [Thaumaturgo, 1995] e quanto às formas de modificação do EVA visando aumentar o intervalo de miscibilidade com o PVC [Barbosa e outros, 1995] [Morais e outros, 1995] [Muniz e outros, 1995].

1.7. Misturas de PS com EVA

As misturas de PS com EVA (e com outras poliolefinas) são bifásicas. Elas foram menos estudadas do que as misturas PVC/EVA. Algumas de suas propriedades mecânicas foram investigadas [Navarro, 1995], [Barbosa e outros, 1994] algumas tentativas foram feitas visando melhorar as suas propriedades físicas [Rocha, 1992]. Neste caso, o estireno foi polimerizado na presença do EVA visando a formação de redes interpenetradas. Outras tentativas, para melhorar as propriedades mecânicas destas misturas, foram feitas através da adição de um copolímero em bloco de estireno-butadieno, SBS, [Ruiz e outros, 1989] e através da copolimerização do estireno e acrilonitrila na presença de acetato de vinila [Schellenberg e Hamann, 1992].

Salvo erro de avaliação, não existe na literatura trabalhos sobre a compatibilização de misturas de PS com EVA através da incorporação de grupos iônicos no PS.

1.8. Propriedades e métodos de investigação de misturas miscíveis e imiscíveis.

1.8.1. Microscopia

A morfologia de misturas poliméricas pode ser estudada utilizando-se a técnica de microscopia. Esta tem sido usada para revelar a presença de duas ou mais fases, o tipo de estrutura morfológica, se "salami", "onion", "labyrinth", "core-shell", etc. (Fig.1.7), o tamanho e a forma dos cristais, se fibrilar, lamelar, etc.

A microscopia compreende três técnicas, a saber: microscopia óptica, (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Além da grande diferença entre estas técnicas, no que concerne ao tipo de equipamento, a diferença básica diz respeito ao poder de

resolução e ao grau de ampliação da imagem, os quais são respectivamente, de 500 a 1000 nm e de 1 a 500 vezes no caso da MO; 5 a 10 nm e de 10 a 10^5 vezes para a MEV e de 0,1 a 0,2 nm e de 10^2 a 5×10^6 vezes para a MET [Utracki, 1989].

A microscopia óptica, por transmissão e por contraste de fase, requer a existência de uma diferença mínima de índice de refração entre as fases poliméricas para que haja contraste. A microscopia por contraste de fase é utilizada principalmente, para amostras transparentes.

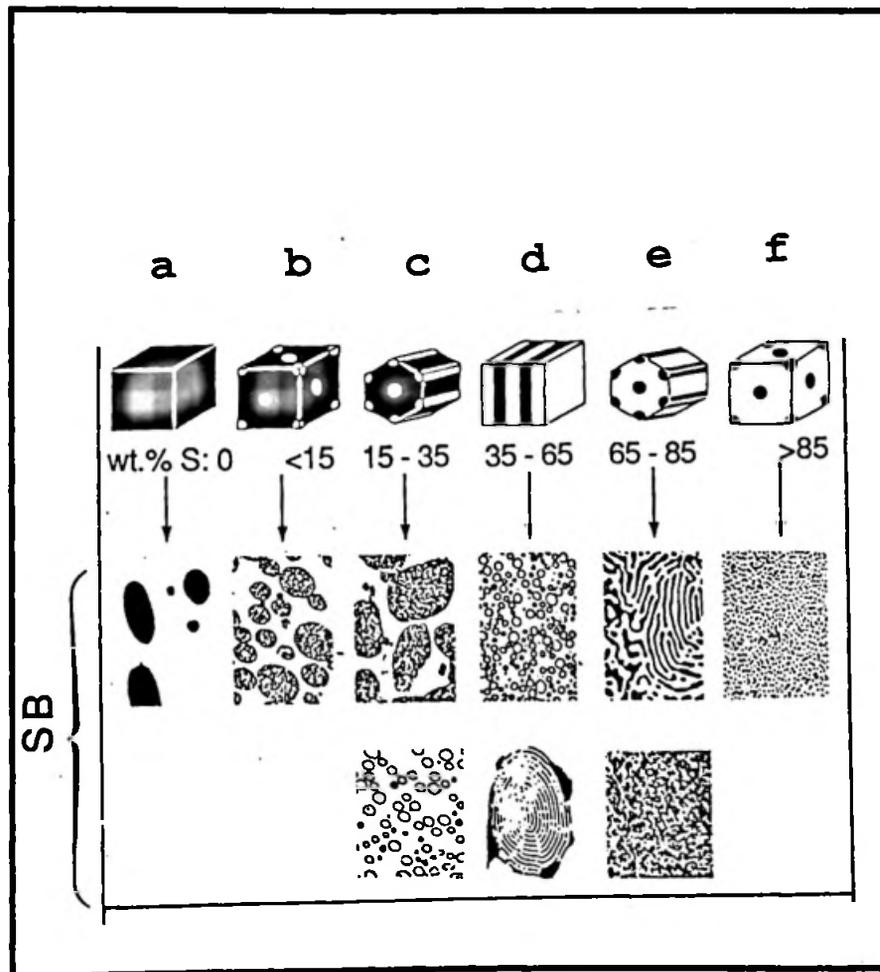


Figura 1.7. Exemplos de morfologia de misturas de PS (branco) com poli(estireno-b-butadieno), SB (preto).
b, f: esfera; c, e: bastão; d: lamela.

Na MO por transmissão obtém-se melhores resultados quando há diferenças de opacidade ou de cor na amostra. Normalmente, faz-se uso de técnicas de coramento da amostra para que haja um aumento no contraste.

Utiliza-se para coramento por exemplo: uma mistura de azul de metileno com Sudam III, [Olabisi, 1979], tetróxido de ósmio e iodo. Neste caso, a amostra é colocada em contato com vapores de iodo por alguns minutos. A depender da constituição química do polímero, forma-se então um complexo colorido polímero-iodo. O coramento com a mistura de azul de metileno/Sudam III é seletivo. O azul de metileno cora polímeros polares e o Sudam III os polímeros apolares.

A MET também utiliza o tetróxido de ósmio para melhorar o contraste. Na MEV, o contraste depende das diferenças na topografia da superfície ou na textura. Esta é melhor realçada quando a amostra de polímero é fraturada estando no estado vítreo [Olabisi, 1989]. Através da microscopia eletrônica tem-se conseguido mostrar que existe heterogeneidade entre as fases, mesmo entre sistemas poliméricos supostamente miscíveis.

A morfologia de uma mistura é influenciada pela: a) composição volumétrica, onde o componente majoritário tende a formar a fase contínua; b) viscoelasticidade, onde o componente de mais baixa viscosidade e/ou elasticidade tende a "encapsular" o mais viscoso, de forma a minimizar a energia dissipada durante o escoamento; c) tensões interfaciais, que estão relacionadas com a interpenetrabilidade das cadeias poliméricas e, por consequência, com a adesão interfacial e d) história termomecânica, incluindo variações na temperatura, pressão, tensão e taxa de cisalhamento; em geral, taxas de cisalhamento mais elevadas no processo tendem a reduzir o tamanho das partículas da fase dispersa aumentando a dispersão [Ojeda e outros, 1995].

1.8.2. Viscosidade em soluções diluídas

As interações que ocorrem entre os componentes de uma solução podem ser detectadas através da medida da viscosidade. Descontinuidades nas curvas de viscosidade versus concentração ou presença de pontos de máximo são fortes indicações de interações químicas com formação de compostos.

Neste estudo, considera-se soluções poliméricas diluídas aquelas que contêm não mais que 0,5 g de polímero por 100 mL de solvente.

Normalmente, a viscosidade cinemática (η) de soluções diluídas são determinadas em viscosímetros capilares, utilizando-se a lei de Poiseuille, através da equação [Collins e outros, 1973]:

$$\eta = K d \tau \quad (1.3)$$

onde, K é a constante do viscosímetro, d é a densidade relativa do líquido e τ é o tempo de escoamento em segundos.

A viscosidade relativa (η_r) ou razão de viscosidades é definida pela fórmula:

$$\eta_r = \eta \text{ solução} / \eta \text{ solvente} \quad (1.4)$$

e pode ser determinada de forma aproximada, medindo-se o tempo de escoamento da solução (τ), o tempo de escoamento do solvente (τ_0) e calculando-se a razão:

$$\eta_r \cong \tau / \tau_0 \quad (1.5)$$

A viscosidade específica (η_{sp}) representa o acréscimo na viscosidade do solvente devido à presença do polímero, calcula-se dividindo-se a diferença entre as viscosidades da solução e do solvente pela viscosidade do solvente:

$$\eta_{sp} = (\eta_{\text{solução}} - \eta_{\text{solvente}}) / \eta_{\text{solvente}} = \eta_r - 1 \quad (1.6)$$

A viscosidade reduzida (η_{red}) é a razão entre a viscosidade específica e a concentração:

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C \quad (1.7)$$

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é o limite da viscosidade reduzida quando a concentração tende a zero.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (1.8)$$

Tanto a viscosidade relativa, como a viscosidade específica e a viscosidade reduzida de soluções não eletrolíticas, não ideais, aumentam com o aumento da concentração.

Uma forma de se perceber a presença de interações entre polímeros é usando-se os dados de viscosidade reduzida em função da concentração. Extrapolando-se a curva obtida para a diluição infinita, obtém-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$. Em geral, a curva obtida ajusta-se à equação de Huggins.

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + Kc [\eta]^2 \quad (1.9)$$

onde:

η_{sp} = viscosidade específica.

c = concentração, g/dL.

K = constante de Huggins.

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca ou número limite de viscosidade, em dL/g.

Quando plota-se $\eta_{sp}/C \times C$ obtém-se uma reta de coeficiente angular $b = K [\eta]^2$. Pode-se deduzir a presença de interações, quando obtém-se um valor de b muito maior do que aquele dado pela soma ponderada dos valores de b de cada polímero [Olabisi, 1979]:

$$\bar{b} = x_A b_A + x_B b_B \quad (1.10)$$

Este método é empírico e deve ser usado com precaução. O valor de b também pode ser correlacionado com o parâmetro de interação polímero-polímero.

A viscosidade intrínseca de um polímero é um parâmetro de avaliação do tamanho dos novelos do polímero em solução. Em uma solução ternária, o seu valor situa-se entre os valores de $[\eta]$ solução dos dois componentes individuais, no mesmo solvente e é dado pela média ponderada, se existe pouca interação entre eles. O valor é maior do que o valor médio quando existem interações positivas que causam a agregação entre os polímeros e a expansão dos novelos do polímero no solvente.

Para sistemas ternários, esperava-se que a viscosidade intrínseca da solução $[\eta]$ não seria afetada pelas interações entre os polímeros devido à alta diluição da solução. Entretanto, desvios positivos em relação a média das viscosidades intrínsecas dos componentes já foram observados por Williamson e Wright [1965] nos seguintes sistemas: PEO/poli(álcool vinílico) e poli(ácido acrílico)/poli(álcool vinílico).

1.8.3. Viscosidade de soluções concentradas

As propriedades reológicas das soluções concentradas podem dar uma idéia da existência de interações intermoleculares entre o soluto e o solvente. Soluções concentradas são aquelas em que os solutos interagem uns com os outros e que apresentam viscosidade reduzida de pelo menos 100 [Ferry, 1961].

Para fluídos Newtonianos a viscosidade dinâmica, η_d , é definida pela razão entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento (σ_{sh}) pela equação:

$$\sigma_{sh} = \eta_d \dot{\gamma} \quad (1.11)$$

A viscosidade dinâmica tem a dimensão de $\text{g.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, que é chamado de poise. No sistema internacional (SI) é expressa em Pascal.segundo (Pa.s). Ela representa a resistência que o fluído exerce durante o escoamento ao cisalhamento ou à fricção interna [Utracki, 1989].

Para os fluídos que têm comportamento Newtoniano, a curva de σ_{sh} versus $\dot{\gamma}$ é linear passando pela origem.

Quando as macromoléculas são submetidas a forças externas, modificações reversíveis ou irreversíveis podem acontecer em virtude de mudanças de conformação, ação de forças interatômicas ou até mesmo de quebra de ligações. Deste modo, sistemas poliméricos com alta elasticidade podem formar redes tridimensionais compostas por macromoléculas encapsuladas e/ou por associações (bundles). Estas podem ser detectadas através do aumento da viscosidade do sistema, aumento do tamanho do novelo das macromoléculas. O ordenamento das macromoléculas pode também ser percebido através das medidas de viscosidade [Tager, 1972].

Nos sistemas polímero-solvente, o cisalhamento pode levar à um decréscimo ou à um aumento na solubilidade do polímero [Krämer-Lucas e outros, 1988][Rangel-Nafaile e outros, 1984]

[ver-Strate e Philippoff, 1974]. Isto depende da natureza das interações entre o polímero e o solvente.

O efeito do cisalhamento sobre a separação de fase em sistemas ternários e a sua relação com as interações intermoleculares polímero-polímero foram pouco estudados [Esperidião, 1993] [Malone e Winter, 1986][Pistor e Binder, 1988] .

Sabe-se que, as misturas poliméricas bifásicas e endotérmicas apresentam desvios negativos da regra da aditividade logarítmica [Utracki, 1989]. Quando estas misturas formam emulsões poliméricas, então, o ponto de mínimo na curva está associado à inversão das fases. A composição, em fração de massa, em que ocorre a inversão das fases é dada por:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{\rho(A) \cdot \eta_d (A \text{ em solução})}{\rho(B) \cdot \eta_d (B \text{ em solução})} \quad (1.12)$$

onde: $\rho(A)$ e $\rho(B)$ são as densidades dos polímeros A e B,

$\eta_d (A \text{ em solução})$ e $\eta_d (B \text{ em solução})$ são as viscosidades dinâmicas de A e de B.

As medidas das tensões e das taxas de cisalhamento são realizadas em viscosímetros de torque ou viscosímetros rotativos, tais como, os viscosímetros de cilindros concêntricos ou de cone e placa.

No caso dos viscosímetros de cilindros concêntricos, o fluido a ser analisado é colocado no espaço entre os cilindros. O cilindro interno gira a uma velocidade angular constante, Ω , e aplica-se à amostra uma taxa de cisalhamento constante dada pela equação (1.13). Mede-se a tensão que é necessária para manter a velocidade do cilindro constante.

$$\gamma = 2 r_i r_o \Omega / (r_i^{-2} + r_o^{-2}) \quad (1.13)$$

onde, r_i e r_o são os raios dos cilindros interno e externo.

1.8.4. Temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea, T_g , é definida como a temperatura abaixo da qual cessa os movimentos de rotação e translação de grupos ou de segmentos da cadeia polimérica. Os polímeros perdem as propriedades do estado líquido, principalmente aquelas relativas ao escoamento, tornando-se duros e quebradiços [Tager, 1972].

Dentre as propriedades físicas, a temperatura de transição vítrea é a mais importante pois, a partir dela que se podem determinar as características reológicas, as propriedades como velocidade de escoamento, velocidade de cristalização, rigidez, bem como as aplicações de uso final da mistura [Olabisi e outros, 1979].

O uso da T_g na avaliação da miscibilidade polímero-polímero baseia-se na premissa de que uma única T_g indica uma única fase, quando o tamanho dos domínios da fase dispersa é inferior a 2 nm [Utracki, 1990]. Sistemas parcialmente miscíveis ou imiscíveis exibem duas transições entre ou iguais à aquelas dos constituintes individuais. As misturas miscíveis apresentam uma única T_g . Quando ocorrem fortes interações específicas, a curva de T_g em função da composição passa por um máximo. O critério de miscibilidade baseado nos valores de T_g não se aplica quando a diferença entre as T_g dos componentes é inferior a 20°C.

Do ponto de vista prático, as técnicas mais usadas para determinar T_g são:

- 1) Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC;
- 2) Ensaio mecânicos dinâmicos;
- 3) Dilatometria.

1.8.5. Temperatura de fusão

O abaixamento do ponto de fusão de um polímero cristalino (polímero 2) devido à adição de um polímero amorfo (polímero 1) pode ser usado para calcular o parâmetro de interação de uma mistura polimérica. A equação do abaixamento do ponto de fusão de Nish e Wang e tem a seguinte expressão geral:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} = - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(\ln \phi_2 / m_2) + (1/m_2 - 1/m_1)(1 - \phi_2) + \chi_{12}(1 - \phi_2)^2] \quad (1.14)$$

onde: T_m é a temperatura de fusão experimental do polímero 2,
 T_m° é a temperatura de fusão de equilíbrio do polímero 2,
 V_1 e V_2 são os volumes molares do polímero 1 e 2, respec.
 m_1 e m_2 são os graus de polimerização do polímero 1 e 2,
 ΔH_2 é o calor molar de fusão do polímero 100% cristalino,
 ϕ_2 é a fração volumétrica do polímero 2, cristalino,
 χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory-Huggins do par.

O grau de polimerização, em geral, é muito grande, de modo que a expressão (1.14) pode ser simplificada para:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} = - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \chi_{12} (1 - \phi_2)^2 \quad (1.15)$$

Nish e Wang observaram através desta equação, que sistemas que apresentam χ_{12} negativo exibem um decréscimo no ponto de fusão e sistemas com χ_{12} positivo, apresentam uma elevação do ponto de fusão [Olabisi e outros, 1979]. Desde que, um valor negativo de χ_{12} significa interações favoráveis entre os componentes 1 e 2 e miscibilidade entre eles, o abaixamento do ponto de fusão de um polímero cristalino devido à adição de um polímero amorfo tem sido usado como critério de miscibilidade.

O emprego da equação 1.15 requer, no entanto, alguns cuidados devido à influência de outros fatores sobre a

cristalização do polímero e assim, sobre a temperatura de fusão. As equações dadas são estritamente válidas quando [Utracki, 1989]: 1) os cristais estão em equilíbrio, 2) a fusão é conduzida em condições próximas às condições do equilíbrio, 3) a presença do segundo componente não induz variações no sistema cristalino do segundo componente, por exemplo, no espaçamento da rede ou na espessura da lamela, 4) o segundo componente não sofre transição de fase dentro do intervalo de temperatura investigado.

1.8.6. Espectros de absorção no infravermelho.

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica que tem sido muito utilizada no estudo das blendas. As blendas imiscíveis apresentam espectros que correspondem à soma dos espectros dos componentes individuais [Walsh e Higgins, 1985]. Para as blendas miscíveis, os espectros podem apresentar variações na frequência ou na intensidade das bandas com relação aos espectros dos componentes puros. Isto se deve às interações que ocorrem entre eles, as quais, alteram a constante de força dos átomos [Shaw, 1985].

Algumas vezes as mudanças observadas no espectro não são devidas às interações, como por exemplo, mudanças na frequência podem ocorrer devido à efeitos de dispersão causada por componentes com índice de refração muito diferentes entre si. Outras vezes, as mudanças decorrem de alterações na geometria das moléculas, quando misturadas; isto é mais comum em polímeros cristalinos. As alterações nos espectros de misturas imiscíveis são na maioria das vezes sutis, de forma que são necessários espectros de infravermelho com transformada de Fourier, com alta resolução, para que se possa detectar as interações. Na Figura 1.8, ilustramos as interações em misturas de ZnSPS/Nylon 6 através de seus espectros [Lu e Weiss, 1992].

Pode-se observar que a adição de 10% de PA6 faz mudar a frequência da banda a 1045 cm^{-1} para 1039 cm^{-1} . A razão de intensidades I_{1039}/I_{1030} decresce com o aumento do teor de PA6.

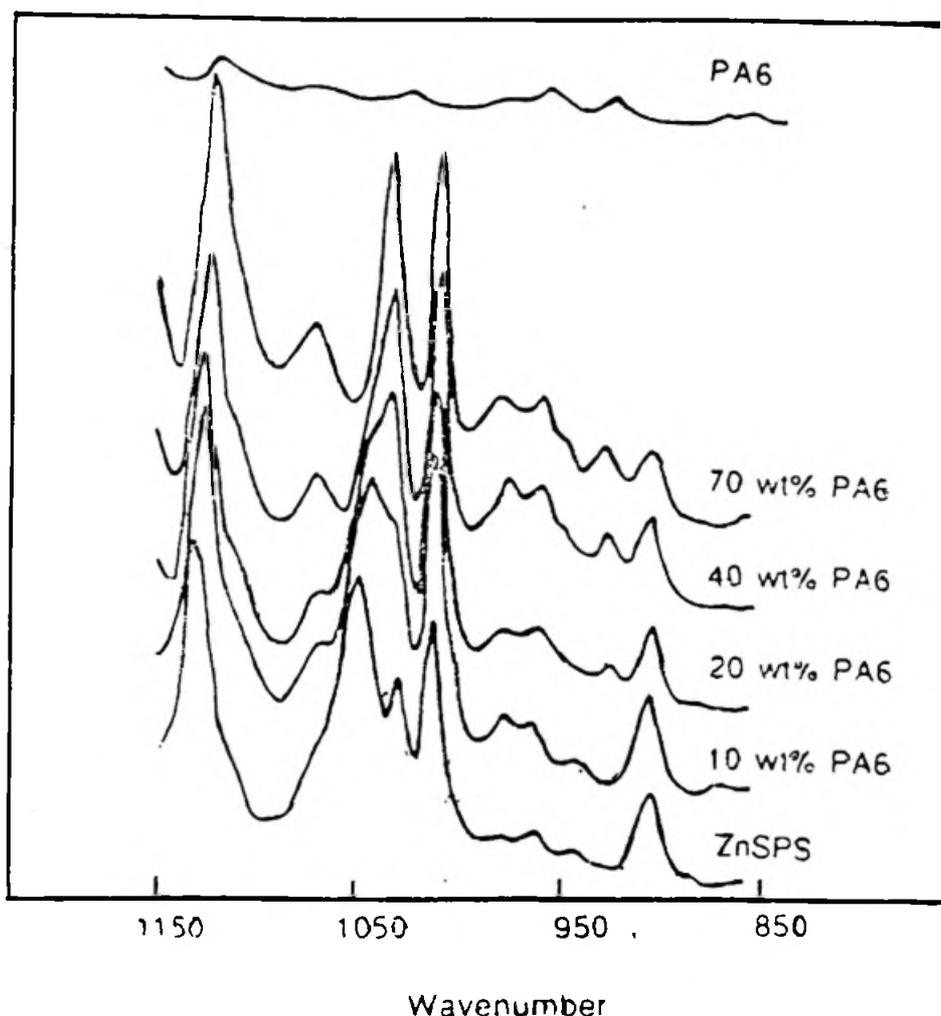


Figura 1.8. Espectro no IV de misturas de ZnSPS/PA6 em função da composição de PA6. [Lu e Weiss, 1992].

1.8.7. Difração de raios-x

Este método permite estudar a estrutura cristalina das macromoléculas e fornecer informações como, configuração das moléculas, orientação e tamanho de regiões ordenadas.

Os polímeros, geralmente, não formam cristais grandes como os compostos de peso molecular baixo, além disto, os distúrbios no arranjo tridimensional dos átomos e moléculas são comuns.

Por estes motivos, apresentam baixo número de reflexões e a largura dos picos de difração é muito maior do que a dos cristais de compostos de baixo peso molecular.

A difração de raios-x em misturas poliméricas tem sido usada principalmente para fins de identificação [Kakudo e outros, 1972]. Em geral, a razão entre os componentes deve ser proporcional às intensidades de seus picos cristalinos. Porém, o crescimento dos cristais de cada componente pode ser afetado em alguns casos pela íntima dispersão dos componentes entre si e pelas interações entre eles. Como consequência disto, pode-se obter estruturas completamente diferentes daquelas dos polímeros originais.

Variações na estrutura também podem ser observadas quando as misturas poliméricas são submetidas a aquecimento. Neste caso, ocorrem variações nas posições e intensidades relativas dos picos cristalinos como mostra a Figura 1.9. O tratamento térmico pode ter provocado o rearranjo das moléculas, com variações na estrutura, no mínimo, próximo às regiões recristalizadas.

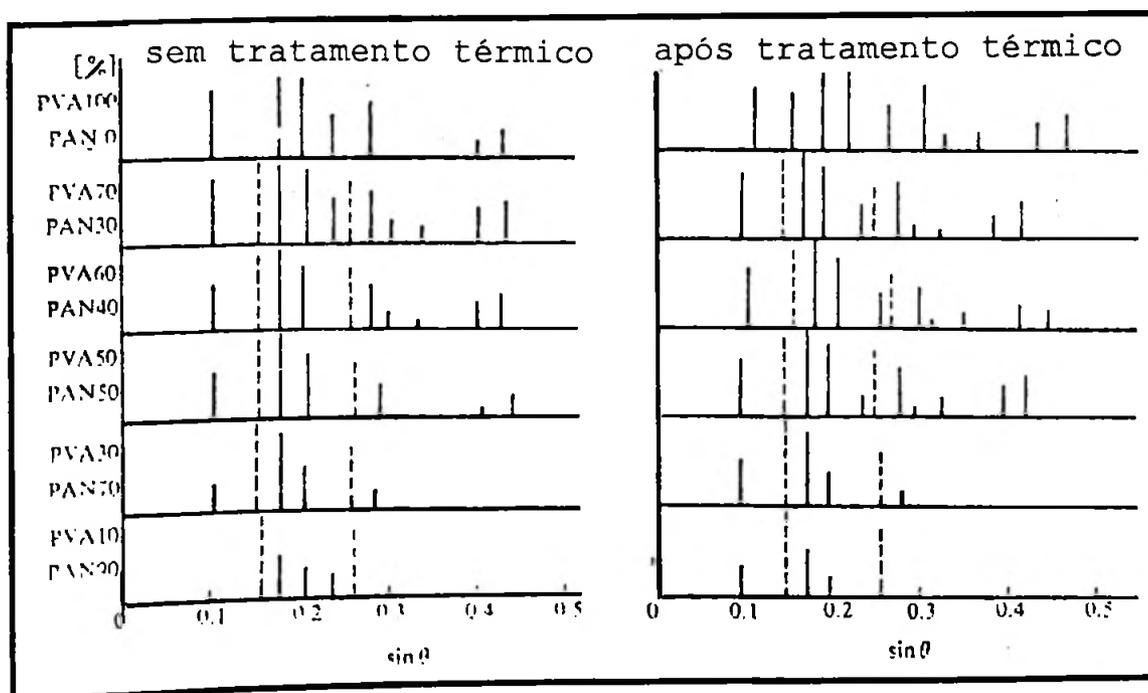


Figura 1.9. Difrações de raios-x equatorial de fibras de misturas de PVA/PAN. [Kakudo e outros, 1972].

1.8.8. Propriedades mecânicas

Estas propriedades são determinadas por testes mecânicos dinâmicos, os quais são todos testes não destrutivos. As principais propriedades usadas para caracterizar a miscibilidade são módulo de cisalhamento (G'), módulo de perda (G''), perda mecânica ($\tan \delta = G''/G'$) e módulo de tensão.

Para se determinar as propriedades mecânicas finais utilizamos os testes de resistência a tração, resistência ao impacto, resistência à abrasão, resistência ambiental, resistência ao trincamento e resistência à fadiga.

A distinção entre uma blenda homogênea e heterogênea pode ser feita através da análise da resposta da mesma frente a um teste termomecânico. Em geral, analisa-se os dados de perda mecânica e dos módulos em função da temperatura, T. A presença de dois picos nos gráficos de $\tan \delta$ e $\log G'$ versus T indicam duas Tgs e portanto, que a mistura é bifásica. Um pico indica uma única fase.

1.8.9 Propriedades elétricas

A medida de perda dielétrica é uma técnica útil para descrever a miscibilidade em blendas poliméricas. Para uma blenda exibir propriedades elétricas ela deve formar um complexo de transferência de carga, ou seja deve conter polímeros tendo grupos elétrons doadores e grupos elétrons aceptores. Como por exemplo temos, as misturas formadas por poliésteres de ácidos nitroftálicos (elétron doadores) e polímeros formados por ariliminodietanol (elétron aceptor).

Michaels e colaboradores [Michaels e Miekka, 1961] [Michaels e outros, 1965] estudaram as propriedades elétricas do complexo polieletrólítico formado por poli(estireno-co-estireno-sulfonato de sódio) e poli(vinil benzil trimetilamônio) e encontraram para a referida blenda em soluções diluídas, condutâncias superiores às condutâncias dos polímeros puros.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Substâncias.

Acetato de zinco PA, fornecido pela Merck.

Ácido sulfúrico PA, ACS, pureza 95-98% , fornecido pela QM.

Álcool etílico comercial.

Álcool metílico PA, fornecido pela Synth.

Anidrido acético PA, pureza 97%, fornecido pela Merck.

Biftalato de potássio com pureza superior a 99,9%.

Dicloroetano PA, fornecido pela Synth.

Fenolftaleína, fornecido pela Reagen.

Hidróxido de sódio PA, pureza 97%, fornecido pela Nuclear.

Iodo, fornecido pela Merck.

Poliestireno (Mv = 350.000), fornecido pela Estireno do Nordeste S.A. EDN - Camaçari (BA).

Poli(etileno-co-acetato de vinila), EVA 634/04 com 28% de acetato de vinila, fornecido pela Poliolefinas S.A., São Paulo.

Sulfato de prata PA, fornecido pela Quimis.

Xileno, PA - ACS, fornecido pela Synth.

2.2. Equipamentos e Materiais.

Agitador mecânico Fisaton, modelo 713T.

Aquecedor elétrico tipo mergulhão.

Banho com sistema de termostatização.

Balança Analítica Sartorius, modelo 1204 MP, precisão de 0,01g.

Balança Analítica Mettler, modelo H10, precisão de 0,0001g.

Calorímetro diferencial de varredura, V2.2A, Dupont 9900 (CEPED).

Calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer DSC-1 (POLIALDEN).

Centrífuga.

Condensador de refluxo.

Cronômetro.

Difratômetro de Raios-X Rigaku (Instituto de Física-UFBA)
Espectrofotômetro de IV com transformada de Fourier, Jasco
II, modelo Valor III.

Estufa.

Microscópio óptico Nikon Apophot, (Instituto de
Geociências-UFBA).

Microscópio óptico Nagema.

Reômetro Rheotest RV 2.1 da Haake Medingen GMBH.

Termômetro de mercúrio.

Termostato digital Phywe, com precisão de 0,01°C.

Viscosímetro Ubbelohde n^o 0B.

2.3. Preparo do poli(estireno-co-ácido sulfônico) e dos ionômeros de sódio e de zinco.

2.3.1. Reação de sulfonação.

O poli(estireno-co-ácido sulfônico) (HSPS) foi preparado a partir de um poliestireno comercial da Estireno do Nordeste - EDN - Camaçari. A reação de sulfonação do PS foi efetuada em solução de 1,2-dicloroetano, (20 g de polímero / 20 mL de solvente) usando como agente sulfonante o sulfato de acetila segundo roteiro da literatura [THALER, 1983]. Este foi preparado "in situ" pela reação do ácido sulfúrico com anidrido acético. Utilizou-se uma quantidade molar de anidrido acético 2,6 maior que a quantidade de H₂SO₄ estequiometricamente necessária. Como catalisador, utilizou-se o sulfato de prata na proporção de 0,10 mg/g de polímero.

A reação ocorreu à temperatura de 50,0 ± 0,5°C, sob agitação constante, durante 3 horas na aparelhagem cujo esquema é apresentado na Figura 2.1. Ao fim de 3 horas de reação, o vaso de reação foi resfriado em mistura refrigerante de gelo/água/NaCl. A solução obtida apresentou-se

de coloração marrom claro. Aproximadamente 90% desta solução foi separada para posterior neutralização com acetato de zinco ou com NaOH. Aos 10% restantes foi então adicionada, gota a gota uma mistura de metanol/água (1/1 v/v) , numa quantidade duas vezes maior do que a quantidade de solução. Isto teve como objetivo precipitar o polímero.

O HSPS precipitado, foi separado por centrifugação, lavado com uma mistura de metanol/água (1/1 v/v) e em seguida com metanol. O HSPS foi então seco em estufa por 48 horas a 80°C, sendo que o mesmo apresentou-se à temperatura ambiente, na forma de um sólido branco.

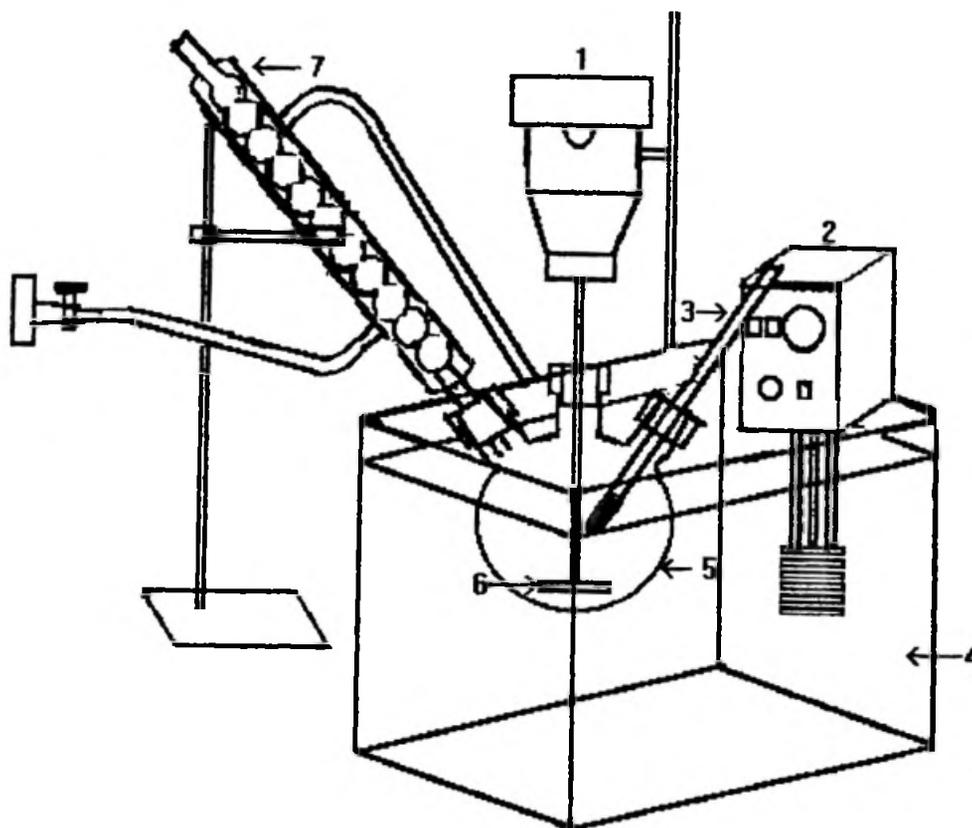


Figura 2.1. Esquema do aparelho usado na reação de sulfonação.

1. Motor do agitador
2. Termostato
3. Termômetro de mercúrio
4. Banho de termostatização de água
5. Vazo de reação
6. Palheta do agitador
7. Condensador de refluxo

2.3.2. Determinação do grau de sulfonação [Lee e outros, 1991].

O grau de sulfonação, G.S., do HSPS expresso em miliequivalentes de NaOH/100g de polímero foi determinado por titulação. Pesou-se uma massa de aproximadamente 0,3g de HSPS e dissolveu-se em cerca de 25 mL de xileno/metanol (9/1 v/v). Titulou-se, a 60°C, com solução metanólica de NaOH, 0,01N recém padronizada, utilizando-se fenolftaleína como indicador. As determinações foram feitas em triplicatas. O grau de sulfonação é calculado pela seguinte fórmula:

$$\text{G.S. (meq/100g de polímero)} = \frac{(\text{Va} - \text{Vb}) \times \text{N} \times 100}{\text{ma}} \quad (2.1)$$

onde:

Va = volume, em mL, de solução de NaOH gasto na titulação.

Vb = volume, em mL, de solução de NaOH gasto na titulação do branco.

N = normalidade da solução de NaOH.

ma = massa de amostra em g.

Foram preparadas com a metodologia descrita, amostras de HSPS com grau de sulfonação iguais a 22, 37, 44 e 66 meq/100 g de polímero.

2.3.3. Reações de neutralização.

A porção da solução de HSPS em DCE, que foi reservada para a neutralização, foi dividida ao meio. Metade foi neutralizada com solução metanólica de NaOH 1M, e a outra metade com solução

metanólica de acetato de zinco 1M, ambas com excesso de 100% com relação à quantidade estequiométrica necessária. Após a neutralização a solução foi deixada em repouso por 24 horas, obtendo-se assim o poli(estireno-co-estireno-sulfonato de sódio), NaSPS e o poli(estireno-co-estireno-sulfonato de zinco), ZnSPS. Depois disto, precipitou-se o NaSPS e o ZnSPS com álcool etílico comercial, Os precipitados foram separados por filtração, lavados com água e finalmente com metanol. O NaSPS e o ZnSPS resultantes foram secos à temperatura ambiente por 24 horas e a 60°C por 72 horas.

O ZnSPS e o NaSPS precipitam na forma de uma goma pastosa, a qual adquire maior resistência e menor elasticidade, após a lavagem com o metanol. O ZnSPS após secagem é um sólido de cor marron e o NaSPS é um sólido branco.

2.4. Preparo das misturas.

Foram preparadas misturas de PS, HSPS, ZnSPS e NaSPS com EVA em diversas proporções. As misturas foram feitas por dissolução da quantidade adequada de cada componente em xileno/metanol (9/1 v/v), de forma que, a solução final obtida tenha uma concentração de 1 a 1,5 g/dL. As soluções das misturas foram aquecidas à 80°C e sendo então vertidas em placas de petri previamente aquecidas (diâmetro interno aproximadamente igual a 4,6 ou 5,0 cm). Estas foram então levadas a uma estufa aquecida a 60°C para evaporar o solvente por um período de 24 a 48 horas e à 50°C por mais 24 ou 48 horas.

Após a evaporação dos solventes o filme apresentava-se como uma fina camada aderida ao fundo da placa de petri, com aparência translúcida ou opaca.

2.5. Caracterização das misturas em solução.

2.5.1. Determinação da viscosidade em soluções diluídas.

As viscosidades foram determinadas em um viscosímetro Ubbelohde termostatizado em um banho de água à 30,00 (0,05 °C.

Foram determinadas as viscosidades reduzidas, η_{red} em soluções diluídas das misturas ZnSPS/EVA (50/50), NaSPS/EVA (50/50), PS/EVA (50/50) e dos componentes puros. Todas as soluções foram feitas em xileno/metanol (9/1 v/v). As medidas foram feitas inicialmente para a solução de concentração igual a 0,8 g/dL. Cada solução foi diluída dentro do próprio viscosímetro, pela adição de solvente, a fim de obter-se concentrações aproximadamente iguais a 0,7; 0,6; 0,5 e 0,4 g/dL. O tempo de escoamento de cada solução, após a termostatização, foi medido em triplicata, e repetido quando as medidas diferiam em mais de 0,01 s. As viscosidades reduzidas das soluções foram então calculadas, usando-se a expressão:

$$\eta_{red} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 C \cong ((t / t_0) - 1) / C \quad (2.2)$$

onde, η e η_0 são as viscosidades da solução e do solvente, respectivamente; t e t_0 são os tempos de escoamento da solução e do solvente, respectivamente e C é a concentração em g/dL.

2.5.2. Determinação da viscosidade em soluções concentradas.

Foram determinadas as viscosidades dinâmicas de soluções concentradas de misturas ZnSPS/EVA em diversas concentrações, bem como dos componentes puros em soluções de xileno/metanol

(9/1 v/v) na concentração de 5% (5g/100 mL), utilizando-se um reômetro Rheotest RV. 2.1 da HAAKE. As medidas foram feitas à temperatura de 40,00 (0,05°C, em sistemas de cilindros concêntricos (cilindro N).

2.6. Caracterização das misturas no estado sólido.

2.6.1. Espectroscopia de infravermelho.

As amostras foram analisadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier. Elas foram moldadas em forma de filme e foram analisadas à temperatura ambiente. Em cada análise foram feitas um total de 100 varreduras e os resultados tem uma precisão de aproximadamente $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

2.6.2. Difração de Raios-X.

As amostras na forma de filmes foram analisadas em um difratômetro de raios-X, Rigaku operado com radiação $\text{CuK}\alpha$ nas seguintes condições: a) voltagem = 35 KV, b) corrente = 13 mA, c) velocidade de varredura = $1^\circ/\text{min}$, d) frequência = 1000 ou 400 c.p.s., e) velocidade do papel = 20 mm/min.

2.6.3. Calorimetria diferencial de varredura.

Os termogramas foram obtidos de amostras na forma de filmes, em um calorimetro diferencial de varredura Du Pont 9900 ou Perkin Elmer DSC-1, usando-se uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera inerte de nitrogênio. As medidas foram realizadas da seguinte forma:

1^a corrida: a amostra foi introduzida no equipamento e o termograma foi registrado.

2^a corrida: a amostra foi resfriada dentro do equipamento, em seguida, novo termograma de aquecimento foi registrado.

2.6.4. *Microscopia óptica.*

As amostras de PS, EVA e dos ionômeros HSPS, NaSPS, ZnSPS e das misturas dos ionômeros com EVA, todas na forma de filmes, foram analisadas em microscópios óptico Nikon Apophot e Nagema.

A fim de distinguir os componentes nas misturas procedeu-se a dois tratamentos distintos. Um, foi o método do coramento seletivo com iodo, que consiste em expor a amostra ao vapor de iodo por 10 minutos à temperatura ambiente. O EVA adsorve o iodo e adquire uma tonalidade alaranjada e o PS tingem-se de rosa. Desta forma, é possível identificar nas amostras os domínios ricos em PS ou EVA.

O outro método utilizado foi o método do solvente seletivo, que consiste em imergir o filme da amostra em acetona, durante 4 horas à temperatura ambiente, sendo o filme depois seco em estufa. Como a acetona é solvente para o PS, ZnSPS e NaSPS e não-solvente para o EVA, pode-se identificar nestes filmes, as regiões onde havia poliestireno, pois neste caso, o poliestireno ao ser solubilizado deixa no filme espaços vazios.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

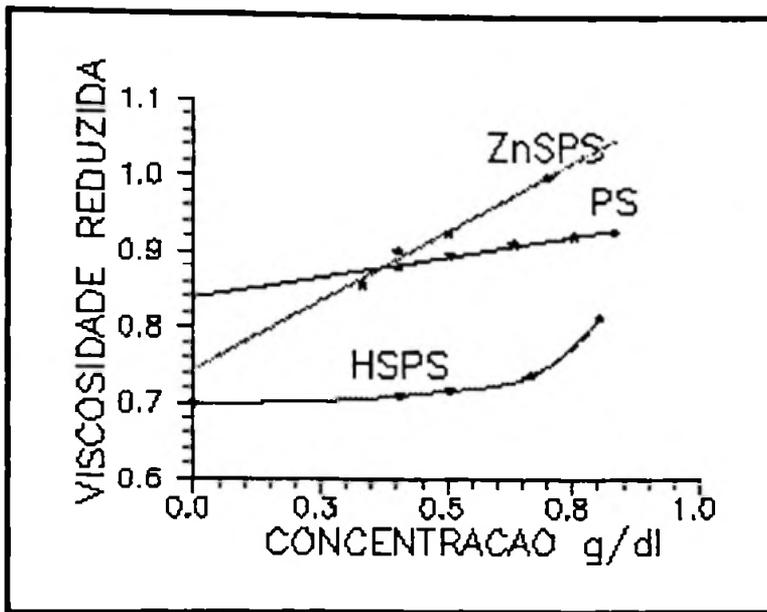
3.1. *Relação entre viscosidade reduzida e concentração de soluções diluídas*

Na Figura 3.1 são apresentadas curvas de viscosidade reduzida em função da concentração para soluções em xileno/metanol do PS, HSPS-22, ZnSPS-22 e NaSPS-22. O número que se segue ao nome do ionômero corresponde ao grau de sulfonação.

O ZnSPS-22, NaSPS-22 e HSPS-22 apresentam um comportamento típico de ionômeros em solventes de baixa polaridade, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração [Lee e outros, 1991; Lundberg e outros, 1989 e Latman, 1987].

Em concentrações inferiores a 0,4 g/dL, as viscosidades reduzidas das soluções do ZnSPS-22 são menores do que as do PS. O mesmo comportamento é observado com o HSPS-22 e NaSPS-22 entre 0,1 a 0,8 g/dL. Isto tem sido explicado na literatura considerando-se a redução no tamanho do novelo do polímero em solução através de associação intramolecular entre o par iônico. Acima de 0,4 g/dL, as viscosidades reduzidas das soluções de ZnSPS-22 são superiores às do PS. Isto é atribuído à associação intermolecular dos pares iônicos. Resultados similares a estes foram obtidos para ZnSPS (G.S. = 8 meq/100g) [Lundberg e outros, 1989] e HSPS (G.S. = 25 e 44 meq/100g) [Latman e outros, 1987] em xileno e THF, respectivamente.

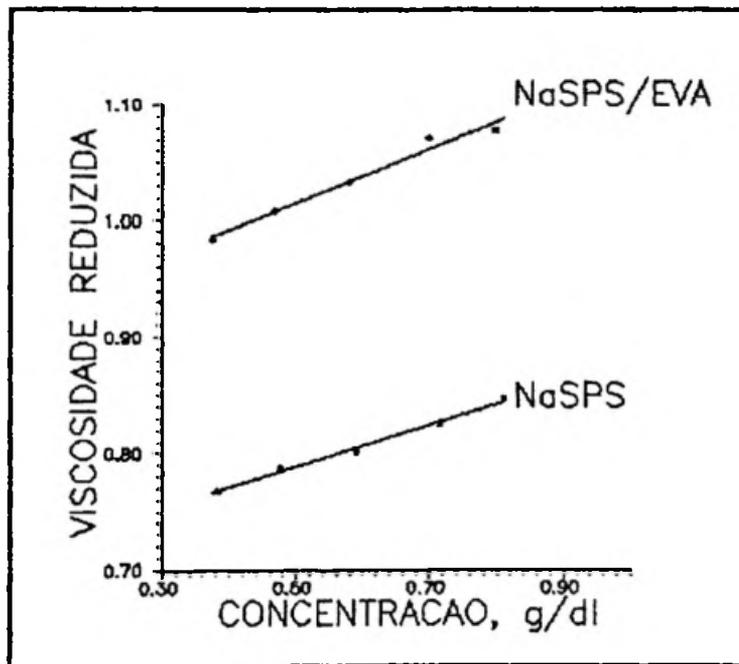
Na Figura 3.2 tem-se as curvas de viscosidade reduzida em função da concentração, em soluções de xileno/metanol, para o PS, EVA, ZnSPS-22 e as misturas PS/EVA e ZnSPS-22/EVA (50/50). Os dados mostram uma dependência linear da viscosidade reduzida com a concentração para o PS, o EVA, o ZnSPS-22 e as misturas PS/EVA e NaSPS-22/EVA (Fig.3.1 b), nesta faixa de concentração investigada. As soluções de EVA apresentam viscosidades reduzidas superiores à aquelas das soluções de PS. As soluções de PS/EVA apresentam viscosidades intermediárias entre as viscosidades das soluções de PS e de EVA.



ASSOCIAÇÃO
 ⇒ INTERMOLECULAR
 DOS PARES IÔNICOS

ASSOCIAÇÃO
 ⇒ INTRAMOLECULAR
 DOS PARES IÔNICOS

a)



b)

Figura 3.1. Viscosidade reduzida em função da concentração, em soluções de xileno/metanol. a) PS, HSPS-22, ZnSPS-22, b) NaSPS-22, NaSPS-22/EVA.

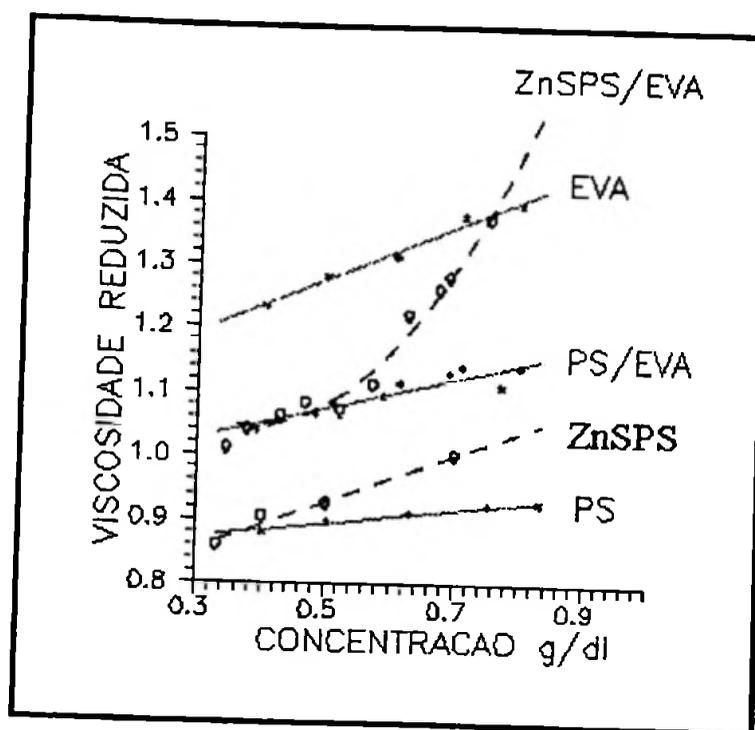


Figura 3.2. Viscosidade reduzida em função da concentração, em soluções de xileno/metanol. PS, EVA, ZnSPS-22, ZnSPS-22/EVA e PS/EVA (50/50).

As viscosidades reduzidas das misturas ZnSPS-22/EVA e NaSPS-22/EVA apresentam um comportamento similar entre si, até a concentração de 0,5 g/dL. A partir desta concentração, pode-se observar a influência do ZnSPS-22 sobre a viscosidade da mistura ZnSPS-22/EVA. A viscosidade desta mistura cresce mais rapidamente com o aumento da concentração que a da mistura NaSPS/EVA. A viscosidade ultrapassa a do EVA a partir da concentração de 0,75 g/dL. Resultados similares a estes foram observados em misturas de ZnSPS (GS = 8 meq/100g) com poli(estireno-co-4-vinilpiridina) [Lundberg e outros, 1989].

Estes resultados podem ser explicados considerando-se a associação entre os dois polímeros a saber: em baixas concentrações não ocorre nenhuma associação entre os grupos acetatos do EVA e o átomo de zinco do ionômero. Assim, o EVA e o ZnSPS-22 comportam-se como dois novelos de polímeros individuais. Quando a concentração aumenta, as interações entre os grupos benzeno-sulfonatos de zinco na superfície do ionômero com os grupos acetatos do EVA ficam favorecidas. Isto leva à formação de redes físicas virtuais entre os polímeros na solução e conseqüentemente um aumento na viscosidade. O mesmo comportamento não ocorre com a mistura NaSPS-22/EVA, daí, sugerimos que a associação entre o ZnSPS e o EVA ocorre através da formação de um complexo. A Figura 3.3 representa um esboço da associação entre o ZnSPS e o EVA que propomos.

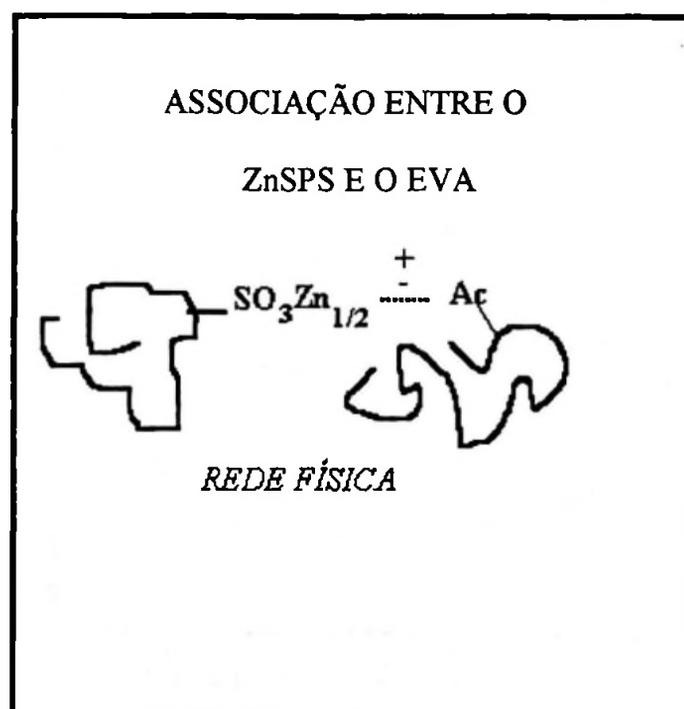


Figura 3.3. Esboço da associação entre o ZnSPS e o EVA.

3.2. Dependência da viscosidade com a concentração das misturas em soluções concentradas.

Na Figura 3.4 observa-se a curva de viscosidade dinâmica das misturas de ZnSPS-22/EVA em solução de xileno/metanol (9/1 v/v) em função do teor de ZnSPS-22. A linha tracejada mostra o comportamento dado pela regra da aditividade e a linha cheia representa o comportamento real das soluções da mistura ZnSPS-22/EVA. A mistura ZnSPS-22/EVA apresenta um comportamento próximo ao dado pela regra da aditividade até a concentração de 16% em peso de ZnSPS-22 na mistura. Idêntico comportamento se verifica à concentração de 80%. Nestas concentrações, um dos dois componentes está em concentração bem maior que o outro.

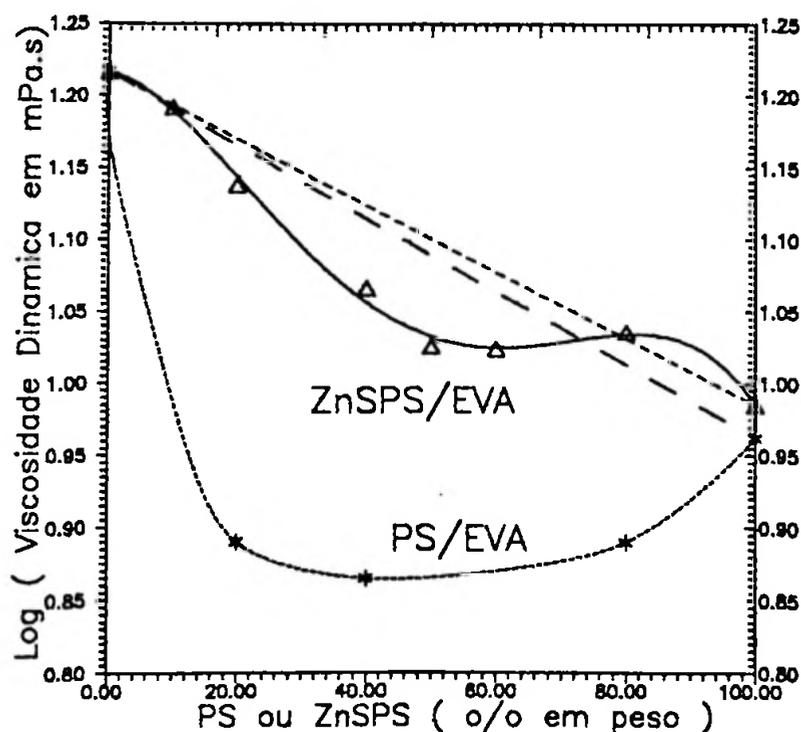


Figura 3.4. Dependência da viscosidade com a concentração das misturas de ZnSPS/EVA e PS/EVA em soluções 5% em peso em xileno/metanol (9/1).

No intervalo entre 16 e 80%, o sistema é totalmente bifásico e as viscosidades são menores do que aquelas dadas pela regra da aditividade. A curva correspondente à mistura PS/EVA mostra que as viscosidades dinâmicas são inferiores àquelas das misturas ZnSPS-22/EVA e são bem inferiores às dadas pela regra da aditividade logarítmica, em todo intervalo de concentração. A composição em que ocorre a inversão das fases foi calculada pela equação 1.12 e foi igual a 46% de EVA e 54% de PS.

Estes resultados mostram a influência da adição dos grupos sulfonatos de zinco ao PS sobre as viscosidade das suas misturas com o EVA. O aumento na viscosidade do ZnSPS/EVA, comparada ao PS/EVA, é uma evidência das interações entre o ZnSPS e o EVA.

3.3. Espectroscopia de infravermelho:

3.3.1. *Comparação entre os espectros do poli(estireno-co-ácido sulfônico), HSPS e do poliestireno, PS.*

Na Figura 3.5 apresenta-se os espectros do PS e do HSPS-22 na região entre 850 e 1300 cm^{-1} . Observamos no espectro do HSPS-22 alterações com relação ao espectro do PS decorrentes da introdução dos grupos sulfônicos nos anéis aromáticos. Estas alterações revelam o surgimento das bandas de absorção a 1225, 1197, 1126, 1029 e 1007 cm^{-1} . As atribuições destas bandas foram feitas com base nos trabalhos de Yang e outros [1990], Fitzgerald e Weiss [1992] e Lu e Weiss [1992] e são apresentadas na Tabela 3.1.

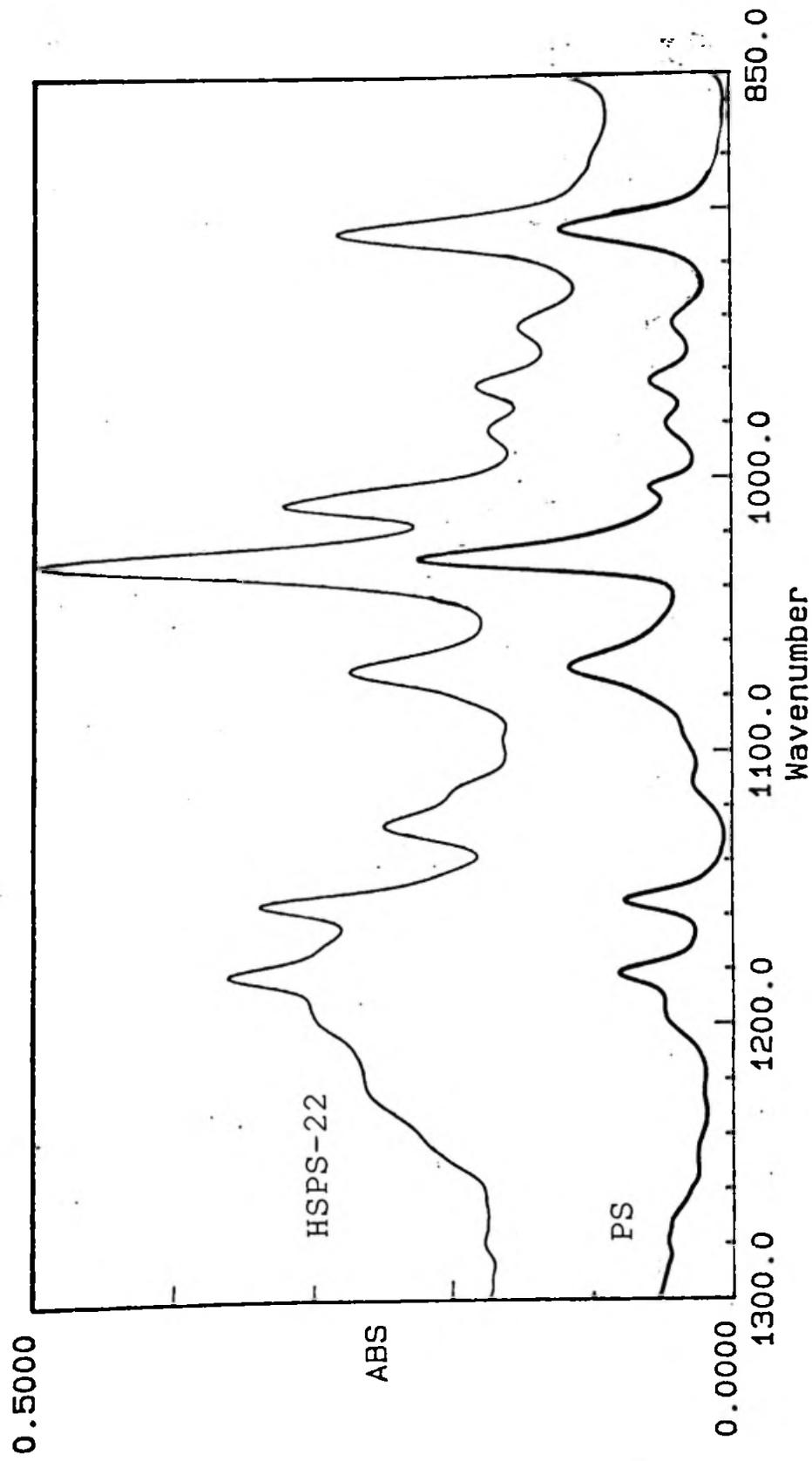


Figura 3.5. Espectros de absorção no IV do PS e HSPS-22 na região de 850 a 1300 cm^{-1} .

Tabela 3.1. Atribuições de algumas bandas de absorção na região entre 850 e 1300 cm^{-1} para o HSPS-22 e PS.

Amostra	Frequência (cm^{-1})	Atribuição
HSPS	1225 1197	Vibração axial assimétrica do ânion SO_3^- .
	1125,8(*)	Vibração axial no plano devida ao SO_3^- ligado ao anel benzênico, quando os grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ estão hidratados ou "não associados" entre si. Quando os grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ estão associados entre si formando "clusters", a absorção ocorre a 1129 cm^{-1} .
	1029(*)	Vibração axial simétrica do SO_3^- (ligação S—O) quando os grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ estão hidratados ou "não associados" entre si. Quando os grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ estão associados a absorção ocorre a 1040 cm^{-1} . Se superpõe à absorção do anel.
	1007(*)	Vibração axial no plano devido aos grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ (ou $-\text{SO}_3^- \text{M}^+$) quando parte dos grupos estão hidratados. Em amostras secas a absorção ocorre a 1011 cm^{-1} . Quando todos os grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ estão hidratados a absorção ocorre a 1003 cm^{-1} .
PS	1028 e 1003	Vibração deformação angular no plano do anel benzênico.
(*) Absorção sensível ao ambiente em torno dos grupos $-\text{SO}_3^-$.		

As absorções devidas aos grupos benzeno-sulfonato (1125,8 e 1007 cm^{-1}) e à ligação S-O (1029 cm^{-1}) são sensíveis ao ambiente em torno dos grupos SO_3^- . Nos ionômeros, parte dos grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$, pode se associar entre si formando "multipletes" ou "clusters" iônicos [Lu e Weiss, 1992,] e parte deles pode

estar dispersa na matriz apolar, o que denominamos de grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ "não associados".

Na Figura 3.6 observa-se o esquema do modelo da estrutura de um ionômero proposta por Weiss e outros [1986]. Pode-se observar na parte central da figura os grupos "associados" e no círculo externo os grupos "não associados". A associação dos íons pode ser desfeita pela adição de um solvente polar. Por exemplo, Lowry e Mauritz [1980] observaram que a adição de água a um HSPS completamente sulfonado desfaz a associação iônica.

Como consequência da variação de ambiente químico ocorrem alterações na constante de força das ligações e isto se reflete numa mudança na frequência das vibrações. Em amostras hidratadas ou nas quais os grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ não estão associados, as absorções devidas aos grupos SO_3^- do $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ocorrem a 1126 e

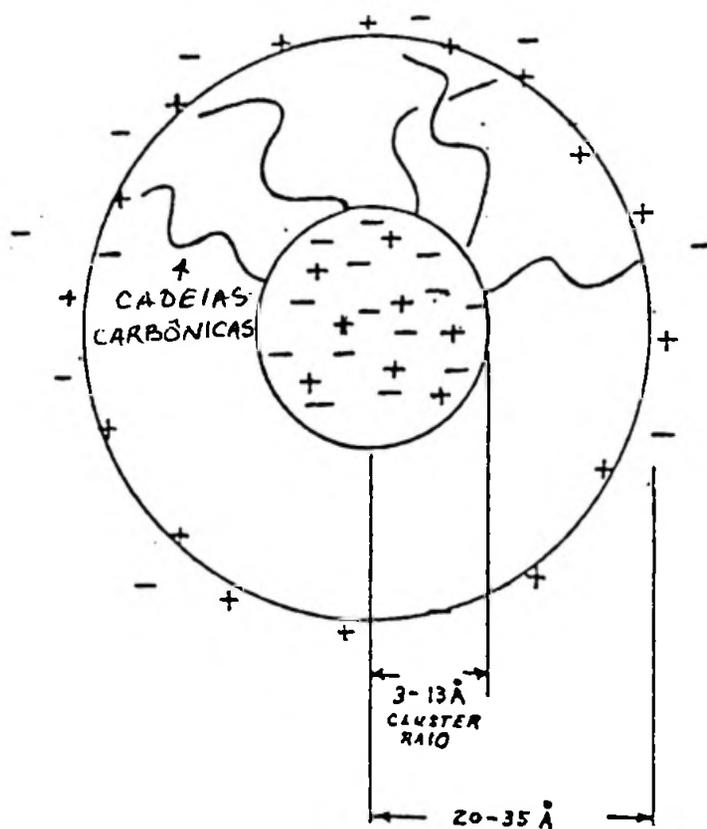


Figura 3.6. Esquema da estrutura de um ionômero proposta por Weiss e outros [1986].

1007 cm^{-1} , respectivamente, como observado no HSPS-22. Em amostras secas, nas quais os grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ estão associados, as absorções ocorrem a 1129 e 1011 cm^{-1} . Na Figura 3.7 pode-se observar as absorções por grupos OH o que evidencia a presença de água no HSPS-22.

A absorção devida à vibração de deformação axial da ligação S—O dos grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ hidratados ou "não associados" ocorre a 1029 cm^{-1} e se superpõe à absorção do anel, conforme verificado no HSPS-22. Quando os grupos $\text{SO}_3^- \text{H}^+$ estão "associados" a absorção ocorre a 1040 cm^{-1} . Outras absorções devidas aos grupos O=S=O e S—O se superpõem às absorções do PS e são difíceis de serem identificadas ou resolvidas.

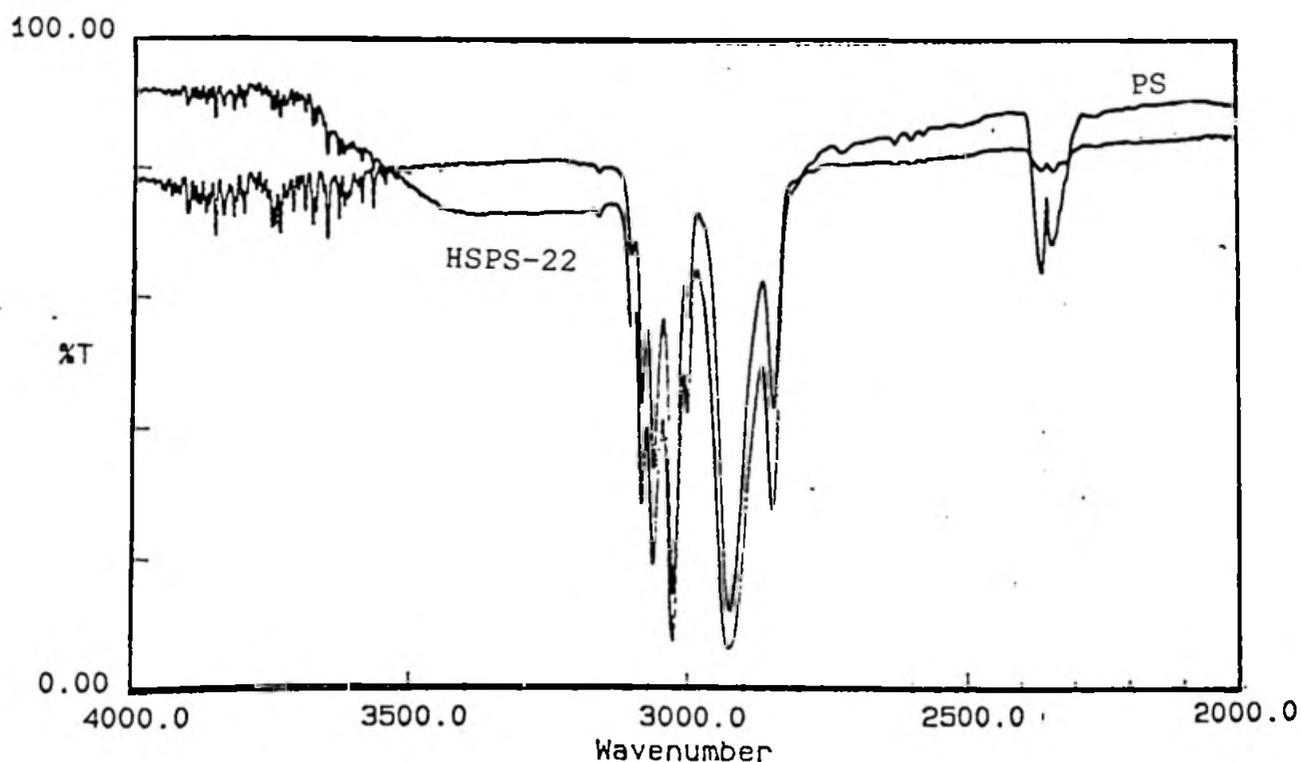


Figura 3.7. Espectro de absorção no infravermelho do HSPS-22 e PS na região 2000 - 4000 cm^{-1} .

3.3.2. Espectros do ZnSPS em função do grau de sulfonação.

Na Figura 3.8 apresenta-se os espectros do ZnSPS em função do grau de sulfonação. As frequências das vibrações devidas aos grupos benzeno-sulfonato e ao ânion SO_3^- são dadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Frequência (cm^{-1}) das absorções dos grupos benzeno-sulfonato, S-O e $-\text{SO}_3^-(\text{Zn}^{+2})_{1/2}$ em função do grau de sulfonação do ZnSPS.

G.S. (meq/100g)	ν_{BS}	$\nu_{\text{S-O}}$		$\nu_{(\text{SO}_3^-(\text{Zn}^{+2})_{1/2})}$
22	1129,5	1029,2	1040	1011,0
37	1126,6	1029,2	1040 (ombro)	1009,9
44	1125,6	1029,2	1040 (ombro)	1009,9
66	1126,6	1030,1	1040 (ombro)	1009,9

ν_{BS} : Vibração axial no plano do grupo benzeno-sulfonato.

$\nu_{\text{S-O}}$: Vibração axial simétrica do ânion SO_3^- (ligação S-O).

$\nu_{(\text{SO}_3^-(\text{Zn}^{+2})_{1/2})}$: Vibração axial no plano do grupo $-\text{SO}_3^-(\text{Zn}^{+2})_{1/2}$.

Observa-se que: i) ν_{BS} decresce com o aumento do G.S. e ii) a intensidade da absorção a 1040 cm^{-1} decresce com o aumento do G.S. exceto para o ZnSPS-66. A absorção a 1040 cm^{-1} indica que existem grupos SO_3^-H^+ associados entre si (Tabela 3.1).

Concluimos então que, a quantidade de grupos SO_3^- hidratados ou "não associados" aumenta com o aumento do grau de sulfonação, enquanto que a quantidade de grupos SO_3^-H^+ associados entre si diminui, com o aumento de G.S., excetuando-

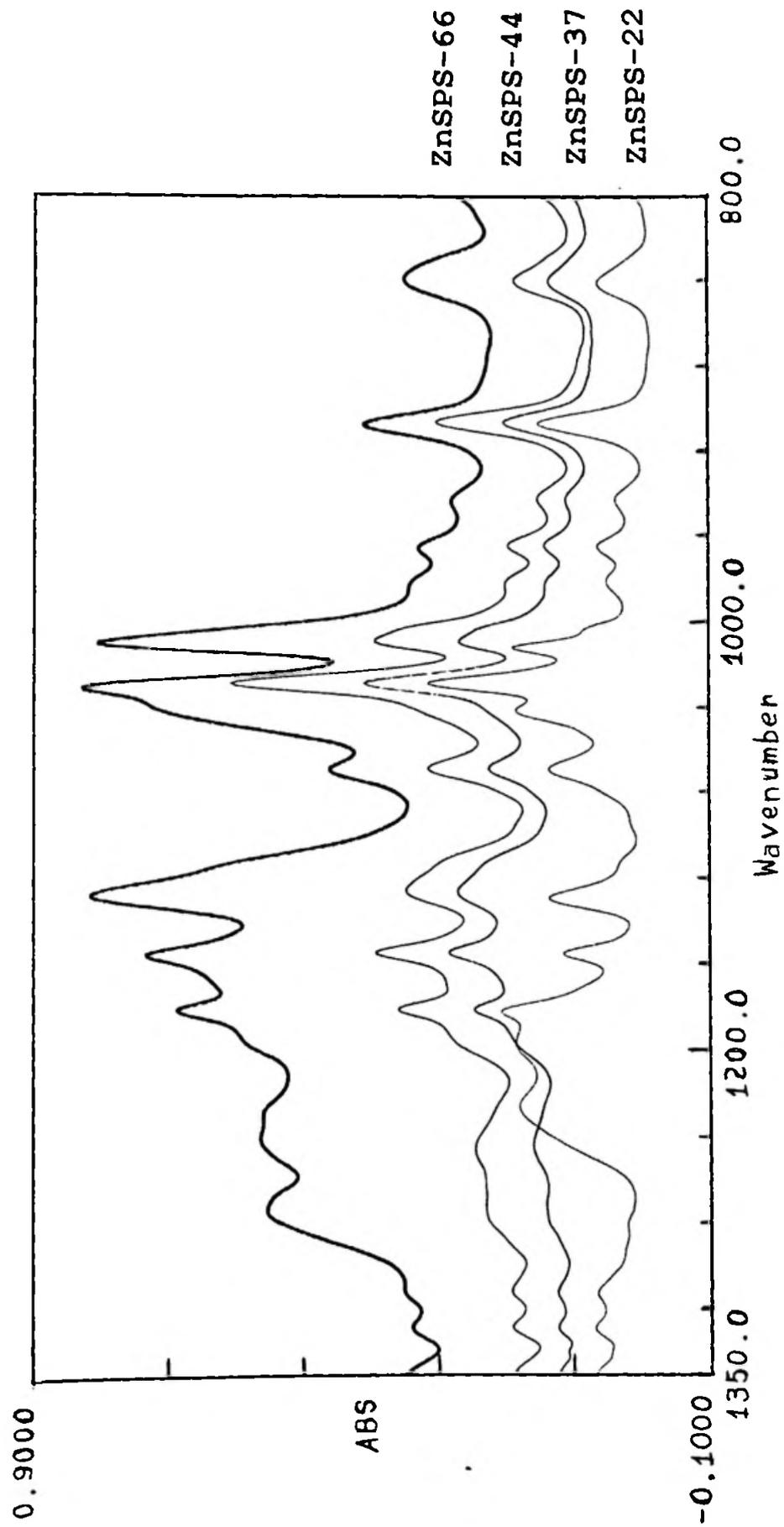


Figura 3.8. Espectros de absorção no IV do ZnSPS em função do grau de sulfonação na região de 800 a 1350 cm^{-1} .

se o ZnSPS-66. Isto é confirmado pelo decréscimo na vibração ($\nu_{-\text{SO}_3^- (\text{Zn}^{+2})_{1/2}}$) na ordem, ZnSPS-22 > ZnSPS-37 = ZnSPS-44.

As absorções por grupos OH a aproximadamente 3310 cm^{-1} (anexo II) confirmam a presença de água nestes ionômeros.

No ZnSPS, o deslocamento das absorções de 1129 cm^{-1} para $1127,6 \text{ cm}^{-1}$ e de 1011 cm^{-1} para $1009,9 \text{ cm}^{-1}$ e o ombro a 1040 cm^{-1} indicam, respectivamente, presença de grandes quantidades de grupos SO_3^- hidratados juntamente com grupos SO_3^- associados.

Portanto, concluímos que nos ionômeros de ZnSPS, parte dos grupos iônicos estão agregados formando pares separados de domínios ricos em íons e parte dos grupos iônicos estão hidratados.

As diferenças observadas na região entre 1150 e 1300 cm^{-1} serão discutidas no item 3.3.4.

3.3.3. Espectro do NaSPS em função do grau de sulfonação.

Os espectros do NaSPS-22, NaSPS-44 e NaSPS-66 estão na Figura 3.9 as correspondentes frequências das vibrações dos grupos benzeno-sulfonato, S-O e $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ estão na Tabela 3.3.

Na Tabela 3.3 observa-se que os ionômeros de NaSPS absorvem a 1129 , 1040 e 1011 cm^{-1} , estas absorções são devidas aos grupos SO_3^- associados e não hidratados. As absorções a 1129 , 1040 e 1011 cm^{-1} aumentam de intensidade com relação a absorção a 1029 cm^{-1} com o aumento do G.S. (Figura 3.9). Estes resultados mostram que no NaSPS-22, NaSPS-44 e NaSPS-66 grande parte dos íons encontram-se associados. A concentração de grupos SO_3^- associados aumenta com o aumento do G.S..

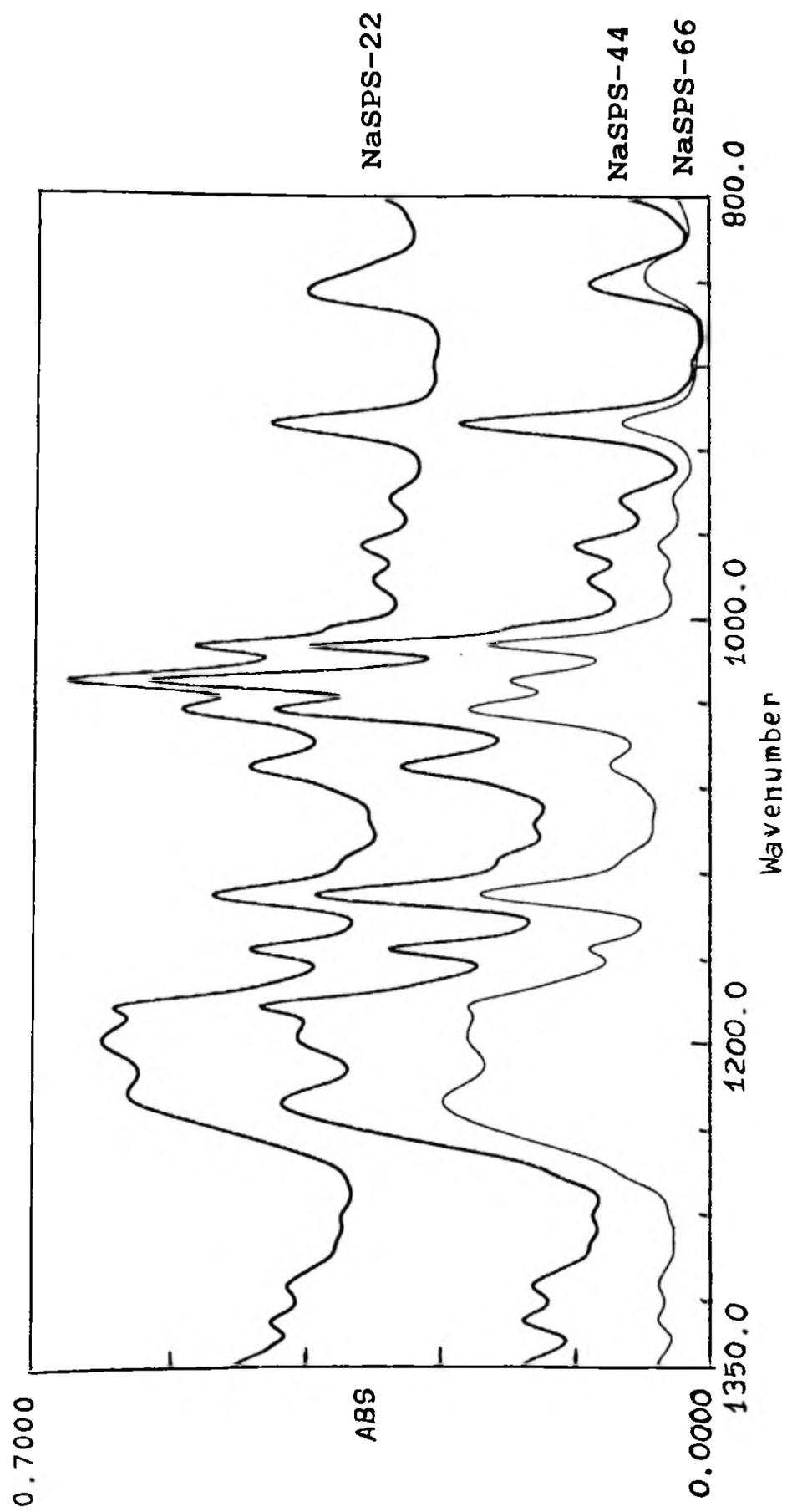


Figura 3.9. Espectros de absorção no IV do NaSPS em função do grau de sulfonação, na região de 800 a 1300 cm^{-1} .

Todas as amostras apresentaram absorções por grupos OH, porém com maior intensidade na amostra NaSPS-22 (anexo III). Isto mostra que a presença da água não foi capaz de desfazer a associação iônica nos ionômeros de NaSPS da mesma forma como ocorreu no ZnSPS.

Tabela 3.3. Frequência (cm^{-1}) das absorções dos grupos benzeno-sulfonato, S-O e $-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ em função do grau de sulfonação do NaSPS.

G.S. (meq/100g)	ν_{BS}	$\nu_{\text{S-O}}$		$\nu_{\text{SO}_3^- \text{Na}^+}$
22	1129,5	1029,2	1040	1011
44	1129,5	1029,2	1040	1011
66	1129,5	1029,2	1042	1011

ν_{BS} : Vibração axial no plano do grupo benzeno-sulfonato.

$\nu_{\text{S-O}}$: Vibração axial simétrica do ânion SO_3^- (ligação S-O).

$\nu_{\text{SO}_3^- \text{Na}^+}$: Vibração axial no plano do grupo $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$.

As diferenças observadas no espectro, na região entre 1150 e 1300 cm^{-1} , serão discutidas no item 3.3.4.

3.3.4. Efeito da hidratação sobre as interações nos ionômeros ZnSPS e NaSPS.

Observando-se os espectros do ZnSPS (G.S. = 22, 37, 44 e 66 meq/100g) (Figura 3.8) nota-se grandes diferenças entre si na região entre 1300 e 1150 cm^{-1} , que corresponde à região da vibração axial assimétrica (ν_{as}) do ânion SO_3^- .

No ZnSPS-22, ν_{as} é observada como uma larga e intensa banda a 1226 e a 1197 cm^{-1} . No ZnSPS-37, ZnSPS-44 e ZnSPS-66, ν_{as} é observada como uma larga banda a 1276 e 1244 cm^{-1} . A forte absorção a 1226 observada no ZnSPS-22 é também observada no ZnSPS-66 e não está presente nos espectros do ZnSPS-37 e ZnSPS-44.

Estas diferenças estão associadas com a estrutura local do ânion SO_3^- e pode ser explicada da seguinte forma: este íon é tetraedral e tem simetria C_{3v} . Neste caso, ν_{as} é duplamente degenerada e mostra absorção a 1276 cm^{-1} . Quando o campo eletrostático associado com o cátion polariza o ânion, a simetria muda para C_s . A degenerescência é removida e ν_{as} desdobra-se em um dublete que absorve em torno de 1226 e 1197 cm^{-1} . O grau de desdobramento depende da força do campo eletrostático gerado pelo cátion sobre o ânion. A correspondente vibração simétrica (ν_s) ocorre a 1040 cm^{-1} (grupos SO_3^- associados) e 1029 cm^{-1} (grupos SO_3^- solvatados) [Fitzgerald e Weiss, 1986].

Assim, no ZnSPS-22 o campo eletrostático devido ao Zn^{+2} é mais intenso do que no ZnSPS-66, ZnSPS-37 e ZnSPS-44. A influência do cátion sobre o ânion aumenta na ordem ZnSPS-44 = ZnSPS-37 < ZnSPS-66 < ZnSPS-22. Ao mesmo tempo, a quantidade de grupos SO_3^- hidratados, com base na frequência de absorção do

grupo benzeno-sulfonato (ν_{BS}) (item 3.3.2) decresce na sequência ZnSPS-44 > ZnSPS-37 = ZnSPS-66 > ZnSPS-22. Concluimos então, que a água presente interage com o Zn^{+2} diminuindo, a sua influência sobre o SO_3^- e assim diminuindo a força do campo eletrostático gerado pelo Zn^{+2} sobre o SO_3^- .

Nos espectros do NaSPS com G.S. = 22, 44, e 66 meq/100g, (Figura 3.9), observa-se pequenas diferenças entre si na região entre 1300 e 1150 cm^{-1} . Todas as amostras absorvem a 1226, 1197 cm^{-1} (vibração axial assimétrica, ν_{as} , do SO_3^-) e 1040 cm^{-1} (vibração axial simétrica, ν_s , do SO_3^-). A razão A_{1197} / A_{1226} decresce suavemente com o aumento do G.S.. A presença do dublete a 1226 e 1197 cm^{-1} mostra que o Na^+ interage fortemente com o SO_3^- e portanto, concluimos que a água não exerce influência sobre o Na^+ da mesma forma como ocorre com o Zn^{+2} .

Concluimos que, nos sais de sódio, a associação do par iônico ($SO_3^-Na^+$) não é desfeita pela presença da água. Nos sais de zinco, a hidratação provoca o enfraquecimento das interações entre o SO_3^- e Zn^{+2} . Isto é atribuído à capacidade de coordenação do Zn^{+2} com as moléculas de água, o que não ocorre com o Na^+ .

3.3.5. Influência do cátion sobre as interações ionômeros-EVA.

Na Figura 3.10 observa-se os espectros no IV entre 800 e 1350 cm^{-1} do HSPS-22/EVA, NaSPS-22/EVA e ZnSPS-22/EVA 50/50 em peso. Os espectros completos são dados no anexo IV. A absorção devida a vibração axial no plano dos grupos benzeno-sulfonatos ocorreu, respectivamente, a 1125,8, 1129,0 e 1127,5 cm^{-1} . A frequência da vibração no caso do HSPS-22/EVA e NaSPS-22/EVA foram iguais às dos respectivos ionômeros puros (Tabelas 3.1. e 3.3).

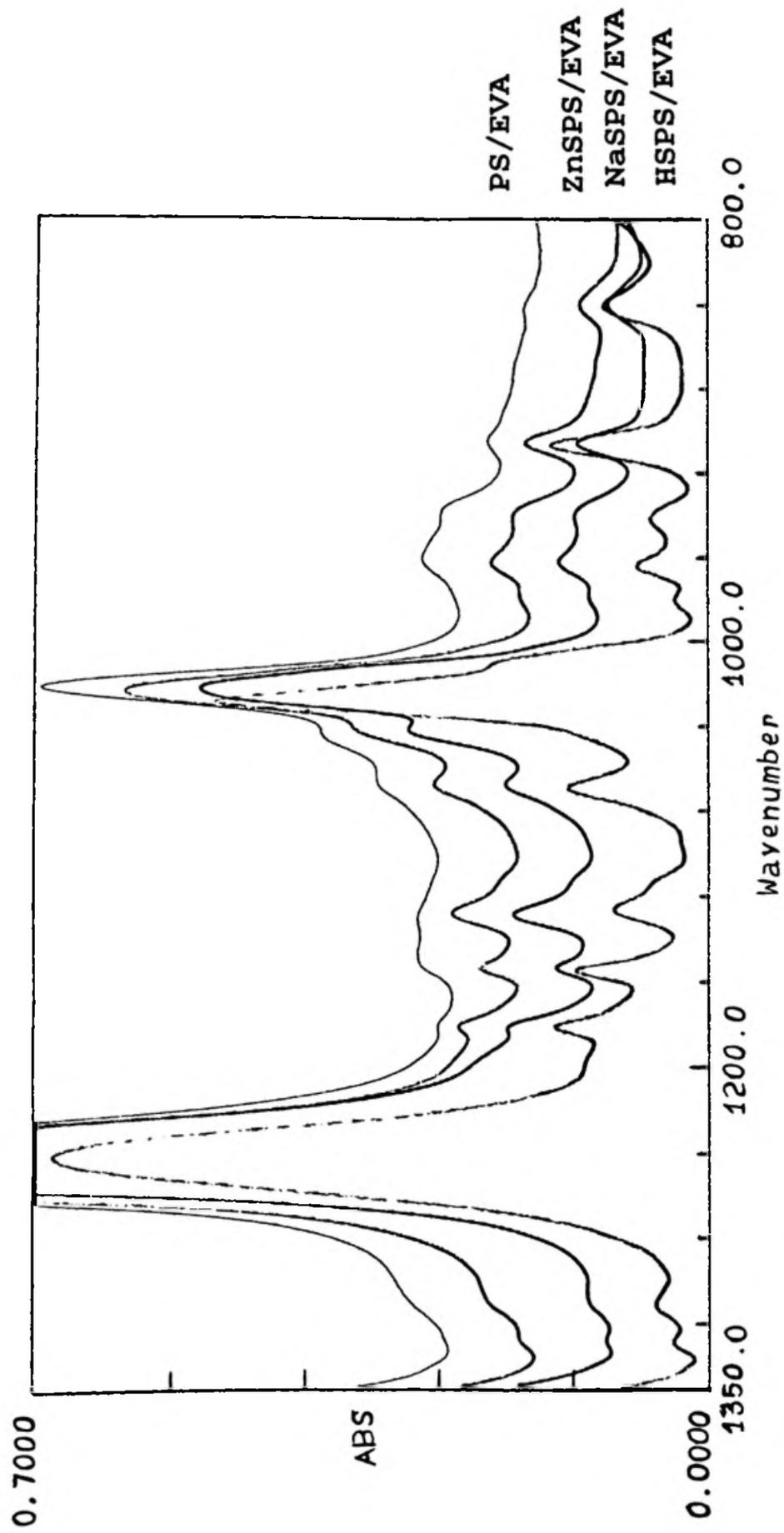


Figura 3.10. Espectros de absorção no IV do PS/EVA, ZnSPS-22/EVA, NaSPS-22/EVA, HSPS-22/EVA, (50/50 em peso).

Na mistura ZnSPS-22/EVA, a frequência foi menor do que a do ZnSPS-22 puro (Tabela 3.2). A diferença observada com o ZnSPS-22/EVA pode ser explicada como se segue:

A frequência de uma vibração depende da força eletrostática entre o par iônico. Esta força (F) é função da natureza dos íons e da constante dielétrica do meio, sendo dada por:

$$F = q^+ q^- / \epsilon r^2 \quad (3.1)$$

sendo, q^+ e q^- , as cargas dos íons, ϵ a constante dielétrica do meio, e r a distância que separa os íons [Lu e Weiss, 1992].

A frequência de uma vibração (ν) é diretamente proporcional à constante de força da ligação, a qual está relacionada com a frequência pela expressão [Silvestein, 1979]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} [f / (M_x M_y / M_x + M_y)]^{1/2} \quad (3.2)$$

onde, ν é a frequência vibracional (cm^{-1}),

c é a velocidade da luz, em cm/s ,

f é a constante de força da ligação em dinas/cm ,

M_x e M_y são as respectivas massas em gramas dos átomos x e y .

Assim, a frequência varia a depender da natureza do cátion e será tanto maior quanto maior a constante de força envolvida.

O decréscimo na frequência da vibração axial no plano dos grupos benzeno-sulfonatos na mistura ZnSPS-22/EVA com relação ao ZnSPS-22 significa que, a constante de força da ligação $\text{SO}_3^- (\text{Zn}^{+2})_{1/2}$ também decresceu. Isto mostra que, o EVA interage com o Zn^{+2} , diminuindo a sua influência sobre o SO_3^- e assim diminuindo a força eletrostática do par iônico. Este efeito é semelhante ao efeito da água sobre o Zn^{+2} discutido no item 3.3.4.

No NaSPS-22/EVA, não se observou variação na frequência com relação à do NaSPS-22. Portanto, o EVA não está interagindo com o Na^+ da mesma forma como interage com o Zn^{+2} . Este efeito foi semelhante ao efeito da água sobre o Na^+ discutido no item 3.3.4.

A diferença de comportamento entre o Na^+ e Zn^{+2} foi atribuída à capacidade de coordenação do Zn^{+2} com os grupos acetato do EVA.

3.3.6. Influência do G.S. sobre as interações ionômero-EVA.

Na Figura 3.11 e na Tabela 3.4 apresenta-se a influência do G.S. sobre a frequência da vibração do grupo benzeno-sulfonato. Pode-se observar que a frequência da vibração axial, no plano, dos grupos benzeno-sulfonatos decresce com o aumento do G.S. no caso das misturas ZnSPS/EVA. Nas misturas ZnSPS-22/EVA e ZnSPS-66/EVA os valores foram inferiores aos dos respectivos ionômeros puros. A intensidade destas absorções comparadas com a absorção a 1154 cm^{-1} decresce com o aumento do G.S.. O deslocamento para frequências mais baixas e o decréscimo na intensidade relativa com o aumento do G.S. são atribuídos ao aumento da concentração de grupos sulfonatos solvatados com o aumento das interações entre estes grupos e os grupos acetatos do EVA.

Tabela 3.4. Frequência da vibração de estiramento assimétrico do grupo benzeno-sulfonato como função da grau de sulfonação.

Grau de sulfonação mg/100 g polímero	ZnSPS/EVA Composição 50/50 (% peso)	NaSPS/EVA Composição 50/50 (% peso)
22	1127,5	1129,0
37	1126,6	1128,5
44	1126,6	1128,5
66	1125,5	1128,5

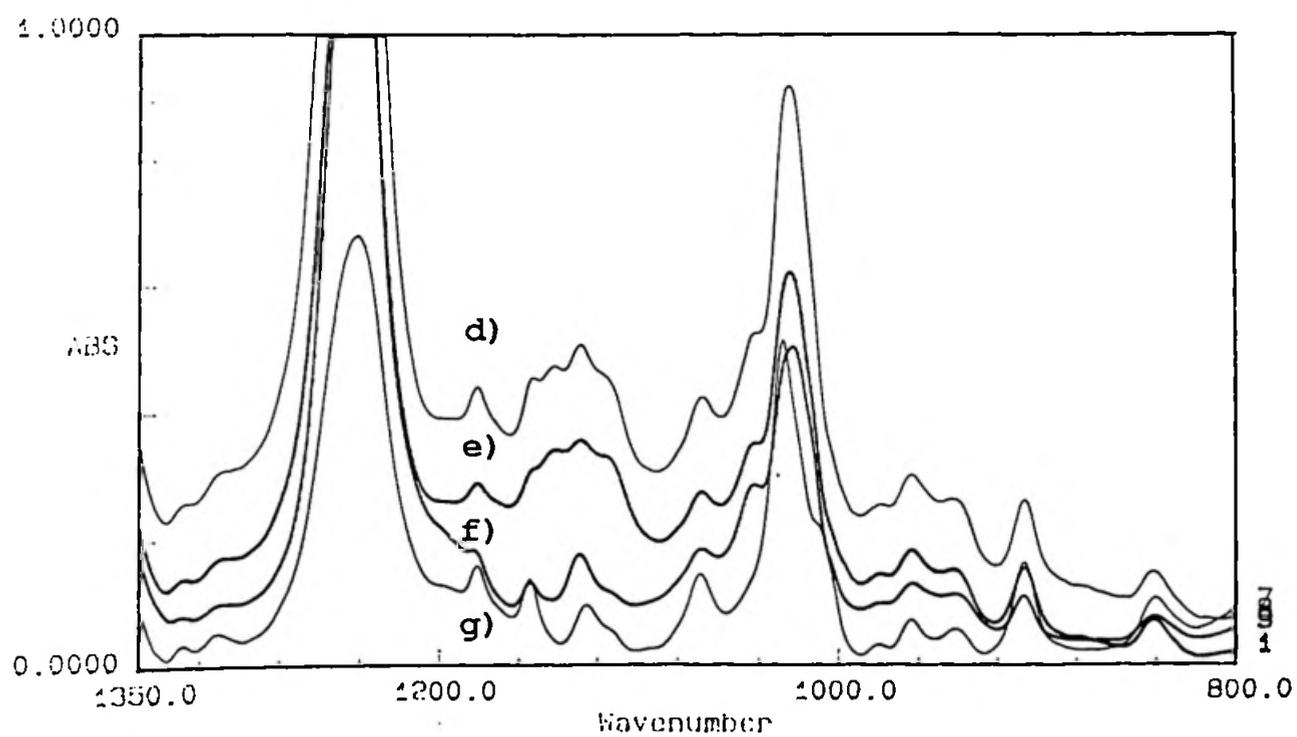
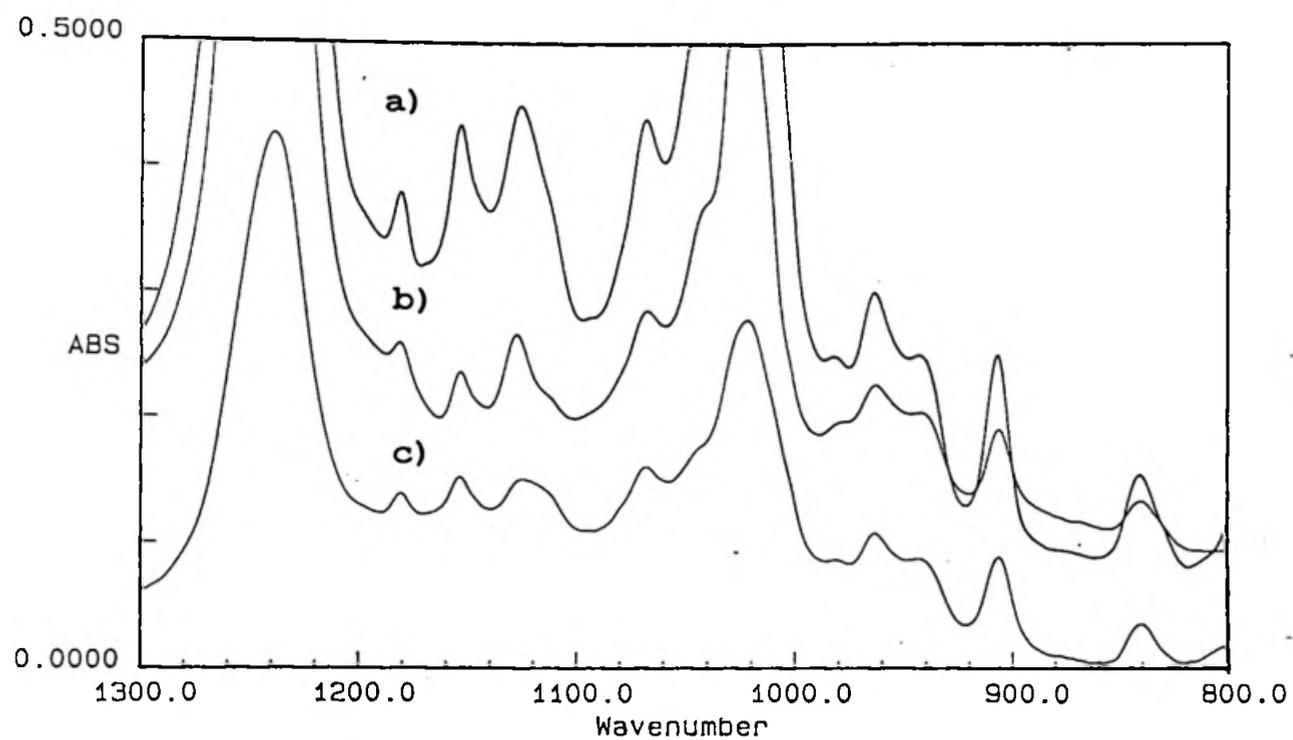


Figura 3.11. Espectro de absorção no IV. ZnSPS/EVA, a) 44; b) 22 c) 66 meq/100g; NaSPS/EVA, d) 66, e) 44, f) 22 meq/100g de polímero; HSPS/EVA g) 22 meq/100g de polímero.

No caso das misturas NaSPS/EVA, não se observou variação significativa na frequência com o aumento do G.S. (Tabela 3.4).

As interações nas misturas ZnSPS/EVA são evidenciadas na Figura 3.12. que mostra o espectro diferença, na região de 850 a 1200 cm^{-1} , obtido por subtração do espectro do ZnSPS ou NaSPS puros do espectro das respectivas misturas com o EVA.

O espectro do NaSPS/EVA (curva c) foi idêntico ao do EVA (curva a). Já na mistura ZnSPS-22/EVA e ZnSPS-66/EVA, observa-se diferenças com relação ao EVA. Estas diferenças estão representadas por um pico invertido a 1040 cm^{-1} (curva d) e picos entre 1100 e 1160 cm^{-1} (curvas b e d). A presença do pico invertido a 1040 cm^{-1} , no espectro do ZnSPS-66/EVA, é uma evidência de que há poucos grupos $\text{SO}_3^- (\text{Zn}^{+2})_{1/2}$ associados na mistura com relação ao ZnSPS-66 puro. As formas características dos espectros na região entre 1100 a 1160 cm^{-1} são devidas ao deslocamento da banda do benzeno-sulfonato para frequências menores com relação aos ionômeros puros.

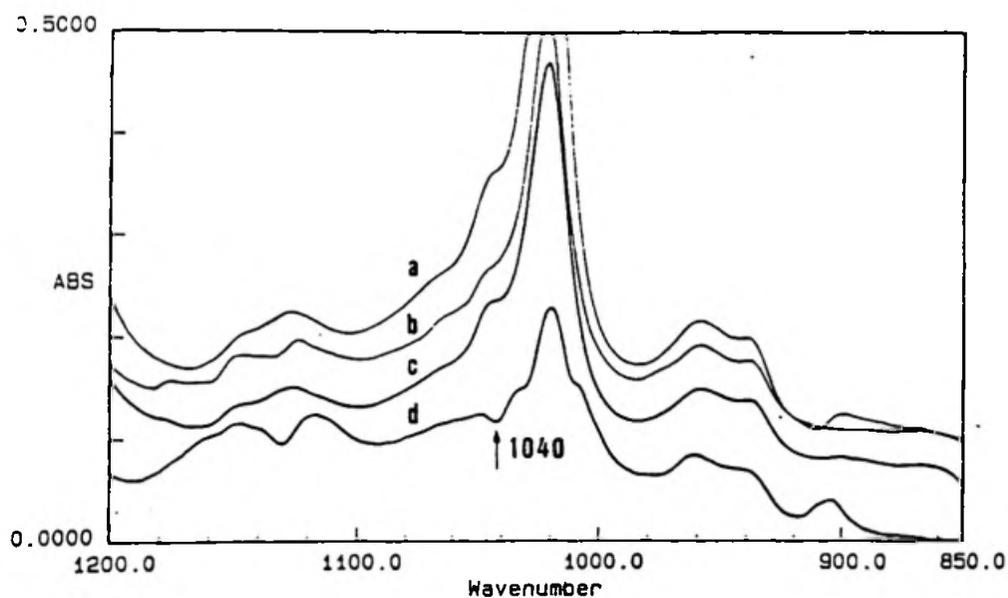


Figura 3.12. Espectros obtidos por subtração do espectro do ZnSPS ou do NaSPS dos espectros das respectivas misturas, 50/50 em peso: a) EVA; b) ZnSPS-22/EVA; c) NaSPS-22/EVA; d) ZnSPS-66/EVA.

3.3.7. Influência da composição do ZnSPS sobre as interações ZnSPS-EVA.

A influência da composição do ionômero na mistura sobre a frequência da vibração axial dos grupos benzeno-sulfonatos foi investigada e os resultados estão resumidos na Tabela 3.5. Pode-se observar que a frequência diminuiu com o aumento do teor de EVA. Isto pode ser atribuído ao aumento do teor dos grupos SO_3^- "não-associados" ou "solvatados" com o aumento das interações entre os grupos acetatos do EVA e o Zn^{+2} do ZnSPS. Para a mistura NaSPS/EVA, nenhuma mudança é observada nem para G.S. = 22, nem para G.S. = 37, 44 e 66 (Tabela 3.4), de onde se conclui que, não há nenhuma influência dos grupos acetatos sobre o cátion Na^+ do NaSPS.

Tabela 3.5. Frequência da vibração axial assimétrica do grupo benzeno-sulfonato em função da concentração da mistura.

Amostra G.S. = 22 meq/100g polímero	Composição (% peso)	Frequência (cm^{-1})
ZnSPS	100	1129,9
ZnSPS/EVA	80/20	1127,5
ZnSPS/EVA	50/50	1127,5
ZnSPS/EVA	40/60	1126,8
ZnSPS/EVA	20/80	1125,6
NaSPS	100	1129,0
NaSPS/EVA	50/50	1129,0
HSPS	100	1125,8
HSPS/EVA	50/50	1125,8

Os resultados obtidos nos itens 3.3.5 a 3.3.7, em conjunto, mostram que as interações entre o ZnSPS e o EVA ocorrem através da formação de um complexo entre o Zn^{+2} e os grupos acetato do EVA.

3.4. Microscopia óptica.

Na Figura 3.13 são apresentadas micrografias ópticas das misturas PS/EVA nas proporções 20/80, 40/60, 50/50 e 60/40. As misturas 20/80, 40/60 e 50/50 são constituídas por uma matriz de EVA na qual estão dispersas partículas esféricas de PS. O tamanho dos domínios de PS aumenta com o aumento do teor de PS na mistura. Na mistura 60/40, observamos inversão de fase, neste caso a matriz é constituída de PS e as partículas são de EVA.

As alterações causadas na morfologia das misturas devido à substituição do PS pelo ZnSPS-22 são mostradas na Figura 3.14. A fase mais clara (de cor laranja) corresponde ao ZnSPS e a fase mais escura (rosa) ao EVA. Observa-se a interdifusão das fases poliméricas dando lugar a uma morfologia de fases co-contínuas. A interdifusão das fases aumenta consideravelmente com o aumento do teor de EVA. As misturas contendo 80% e 60% de EVA apresentam domínios menores que as misturas contendo 50% e 40% de EVA. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por FTIR nos quais, observamos que as interações entre o ZnSPS e o EVA aumentam com o aumento do teor de EVA.

Nas misturas ZnSPS/EVA 50/50, Figura 3.15, observa-se que os domínios de ZnSPS decrescem com o aumento do grau de sulfonação, no intervalo de 22 para 44 meq/100g e de 22 para 66 meq/100g. A mistura ZnSPS-44/EVA apresenta uma condição de maior dispersão das fases do que a mistura ZnSPS-66/EVA. Estes resultados também estão de acordo com aqueles obtidos por FTIR, de onde podemos concluir que, com o aumento do G.S., aumenta o teor de grupos SO_3^- solvatados pelo EVA e portanto, aumenta as interações entre o ZnSPS e o EVA.

Nas misturas NaSPS/EVA 50/50, Figura 3.16 a morfologia apresentada é semelhante à da mistura ZnSPS/EVA 50/50; porém, os domínios de PS são maiores no primeiro caso, quando se compara misturas de mesmo G.S.. Estes resultados nos sugere que o NaSPS interage com o EVA, o que atribuímos à interações do tipo íon-dipolo.

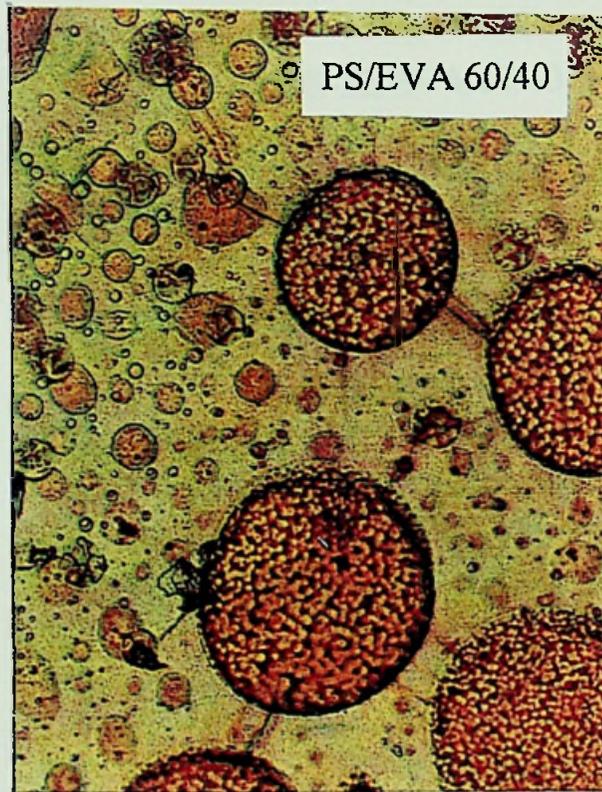
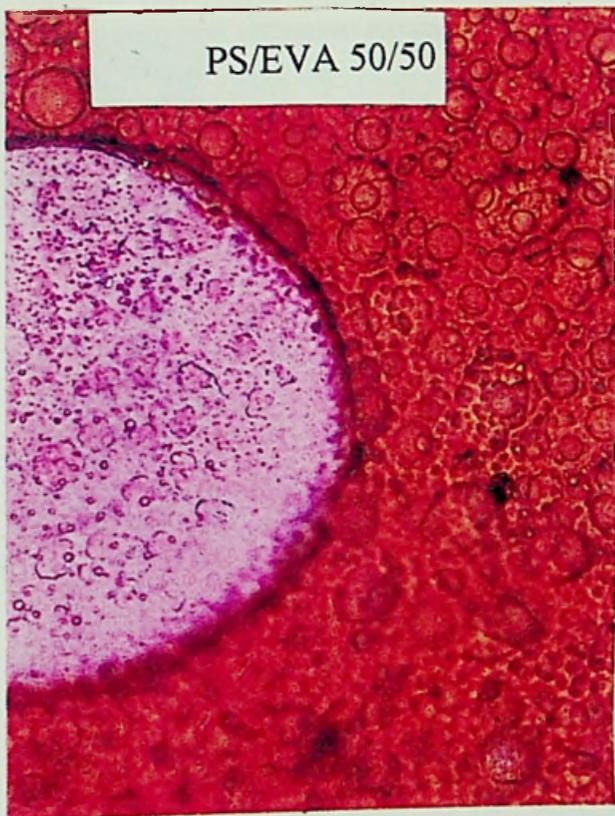
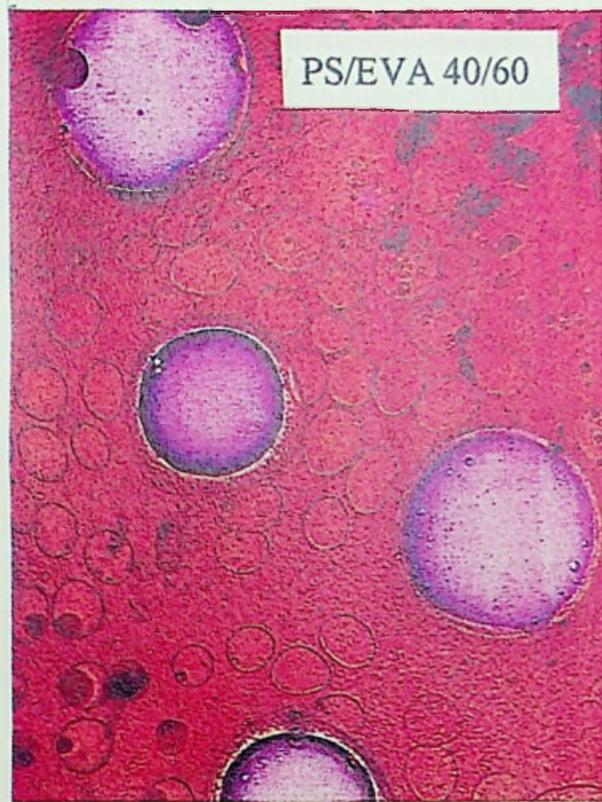
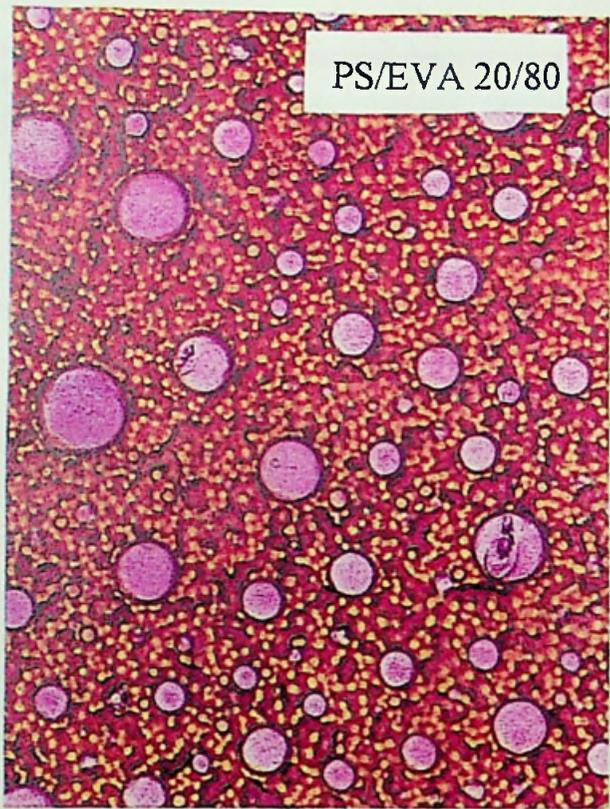


Figura 3.13. Micrografias ópticas das misturas PS/EVA, em função da concentração.

←→ 100 μm.

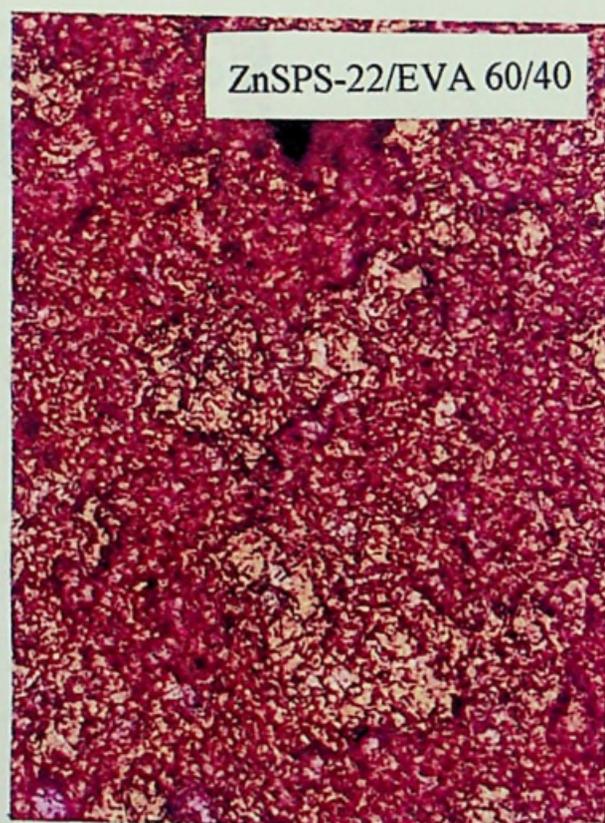
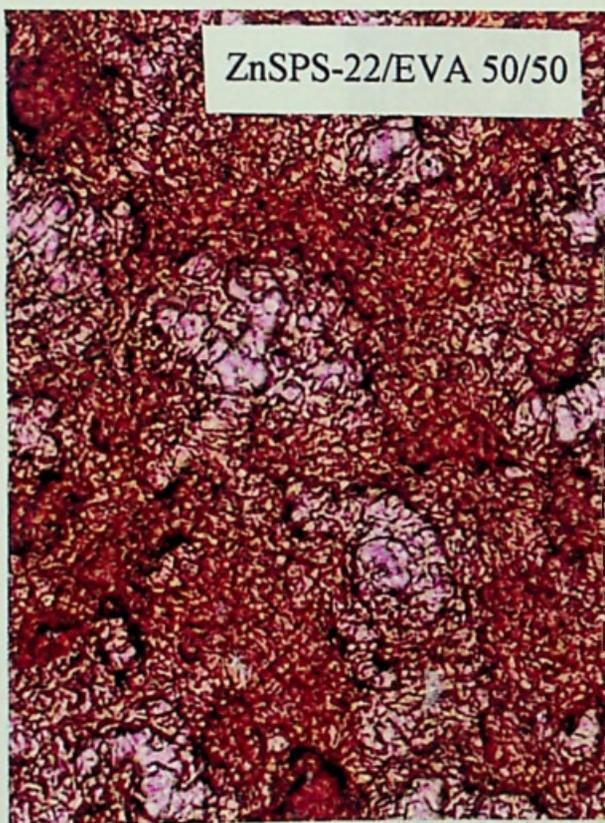
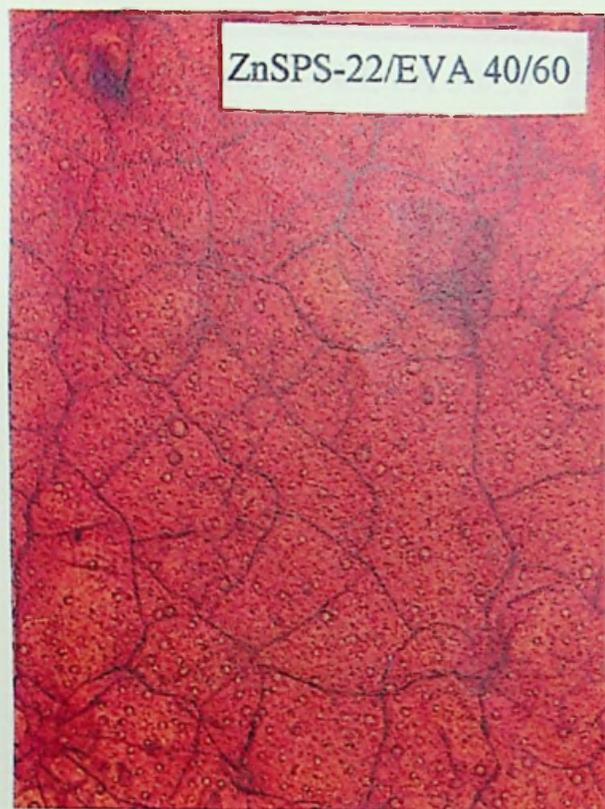
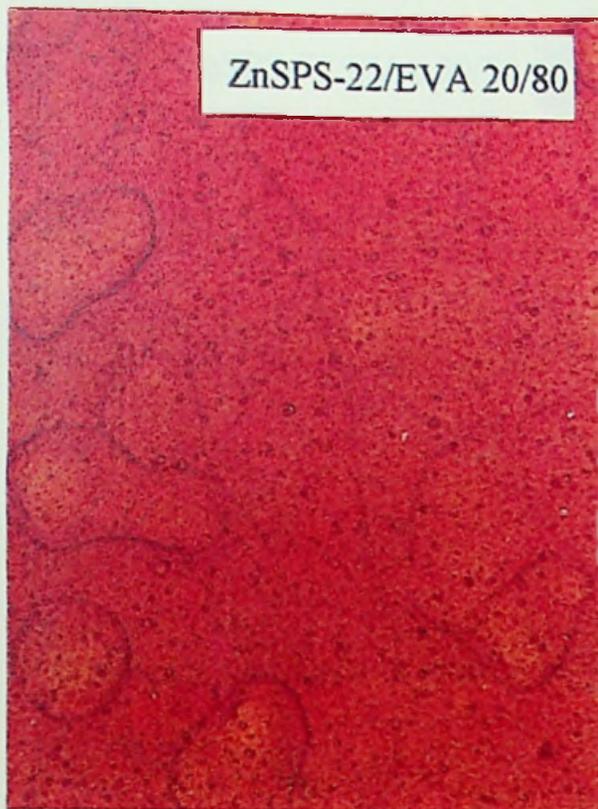


Figura 3.14. Micrografias ópticas das misturas ZnSPS-22/EVA em função da concentração.

←→ 100 μm.

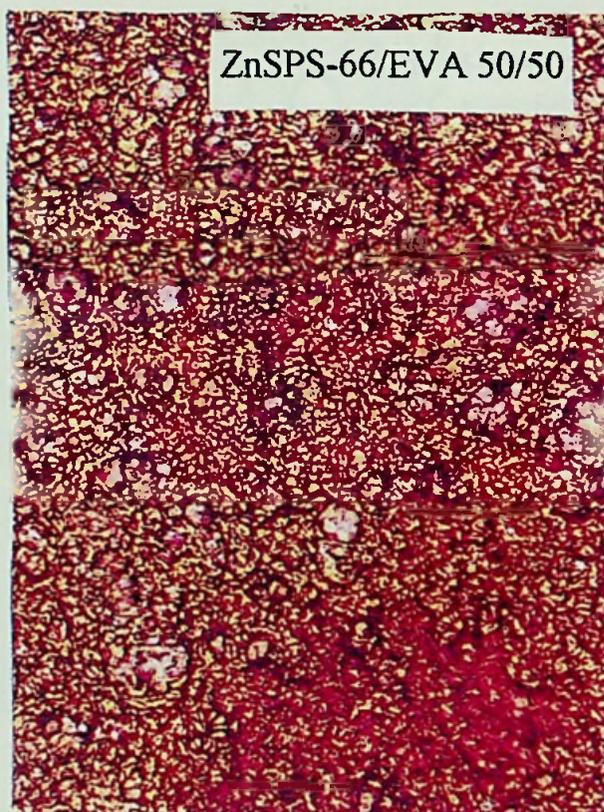
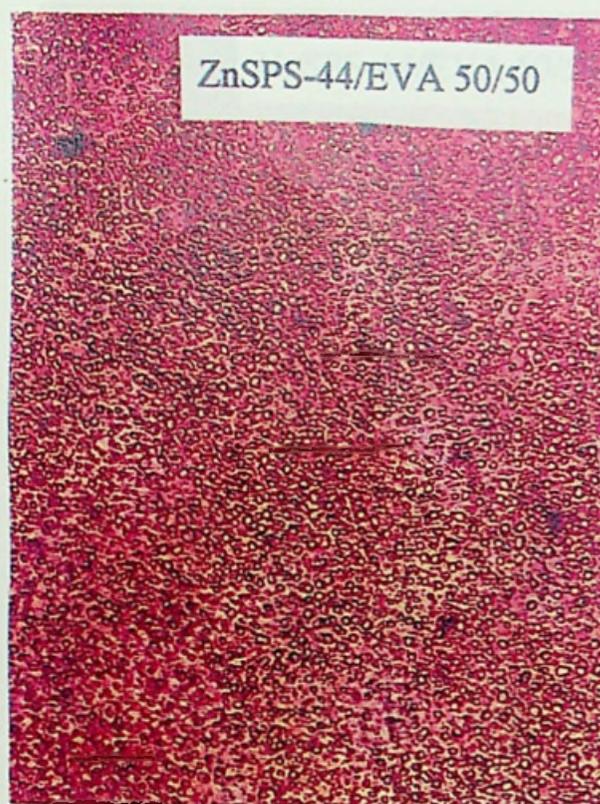


Figura 3.15. Micrografias ópticas das misturas ZnSPS/EVA, 50/50
22, 44, 66 meq/100g de polímero \longleftrightarrow 100 μm .

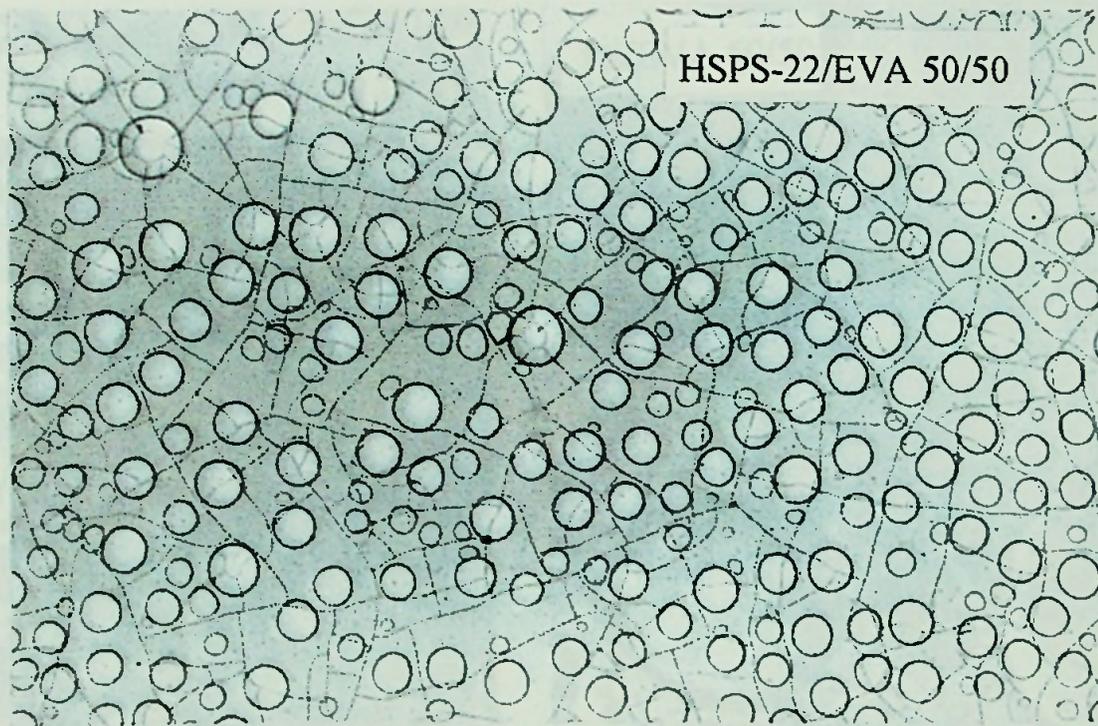
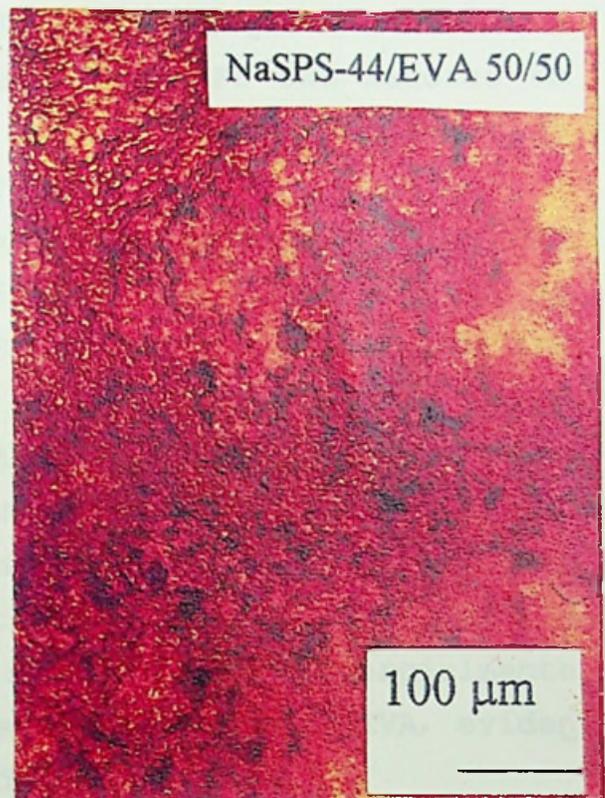


Figura 3.16. Micrografias ópticas das misturas, 50/50, em peso.
NaSPS-22/EVA, NaSPS-44/EVA, NaSPS-66/EVA,
HSPS-22/EVA, \longleftrightarrow 100 μm .

No caso da mistura HSPS-22/EVA, a morfologia é semelhante à da mistura PS/EVA, porém, os domínios de PS são menores em HSPS-22/EVA. Isto provavelmente se deve ao efeito do aumento de polaridade do HSPS com relação ao PS.

Na Figura 3.17 são apresentadas micrografias ópticas das misturas PS/EVA e ZnSPS-22/EVA, 50/50, que foram imersas em acetona. A morfologia da mistura PS/EVA 50/50 é constituída por uma matriz de EVA (áreas claras), na qual as partículas de PS estão dispersas (áreas escuras). As partículas de PS ao serem extraídas com acetona, produziram protuberâncias no filme, conforme se observa na área clara no canto superior direito. Na mistura ZnSPS-22/EVA, a fase contínua é formada por ambos o polímeros. As regiões mais claras são do ZnSPS-22 parcialmente dissolvido. As regiões mais escuras correspondem ao EVA, evidenciando-se assim a interconectividade das fases.

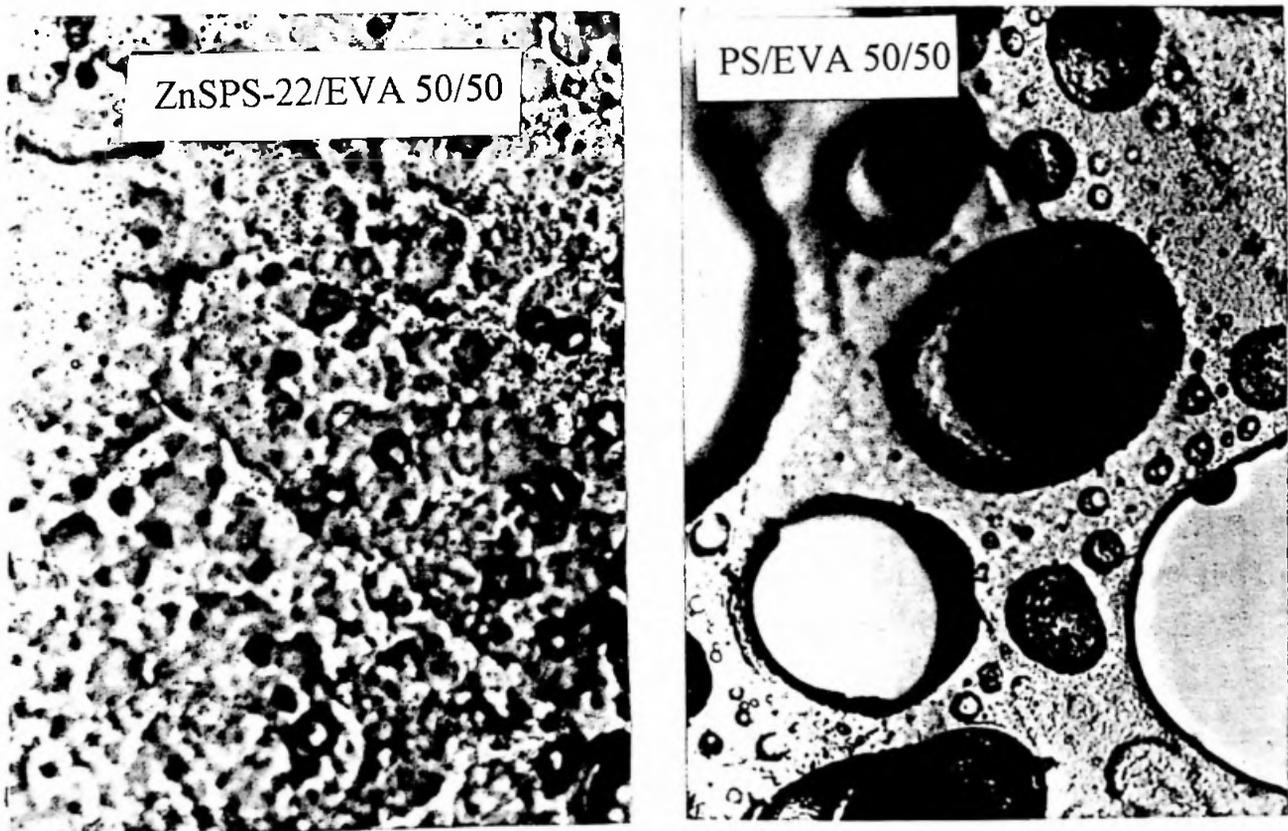


Figura 3.17. Micrografias ópticas das misturas ZnSPS-22/EVA e PS/EVA, 50/50, tratadas com acetona. \longleftrightarrow 100 μm .

3.5. Calorimetria diferencial de varredura

Foram obtidas curvas de DSC dos filmes de EVA, ZnSPS-22 e das misturas ZnSPS-22/EVA nas composições de 20/80, 40/60 e 60/40 (m/m), no intervalo de 20 a 160°C (Figuras 3.18 e 3.19, na 1^a e 2^a corridas, respec.). As temperaturas de fusão (T_m), no máximo, e de transição vítrea (T_g) estão na Tabela 3.6.

O EVA e as misturas apresentaram duas endotermas de fusão, na 1^a corrida. Estas foram atribuídas à fusão dos cristais formados pelas unidades etilênicas sequencialmente conectadas do EVA. Na 2^a corrida, observou-se uma única endoterma de fusão. As diferenças observadas entre as curvas de DSC da 1^a e 2^a corridas são atribuídas às diferenças na história térmica das amostras. No primeiro caso, a cristalização ocorreu a partir de uma solução, e na 2^a corrida, a partir do material fundido.

Nas curvas da 1^a corrida, a existência de dois picos de fusão evidencia a formação de dois tipos distintos de cristais, com diferentes formas, tamanho e/ou grau de perfeição e ordem. Os cristais menores e menos perfeitos fundem em temperaturas mais baixas. Denominamos estes cristais de "cristais I". Os cristais de maior temperatura de fusão, denominamos de "cristais II".

Pode-se observar que a área da endoterma correspondente à fusão dos "cristais I" com relação à área da endoterma de fusão dos "cristais II" diminui com o aumento do teor de ZnSPS. Portanto, um aumento no teor de ZnSPS favoreceu a formação de maior quantidade dos "cristais II". Além disso, a temperatura de fusão dos "cristais II" diminui com o aumento no teor de ZnSPS (Tabela 3.6). A dependência de T_m com a composição é dada pela equação do abaixamento do ponto de fusão [Olabisi, 1979], a seguir:

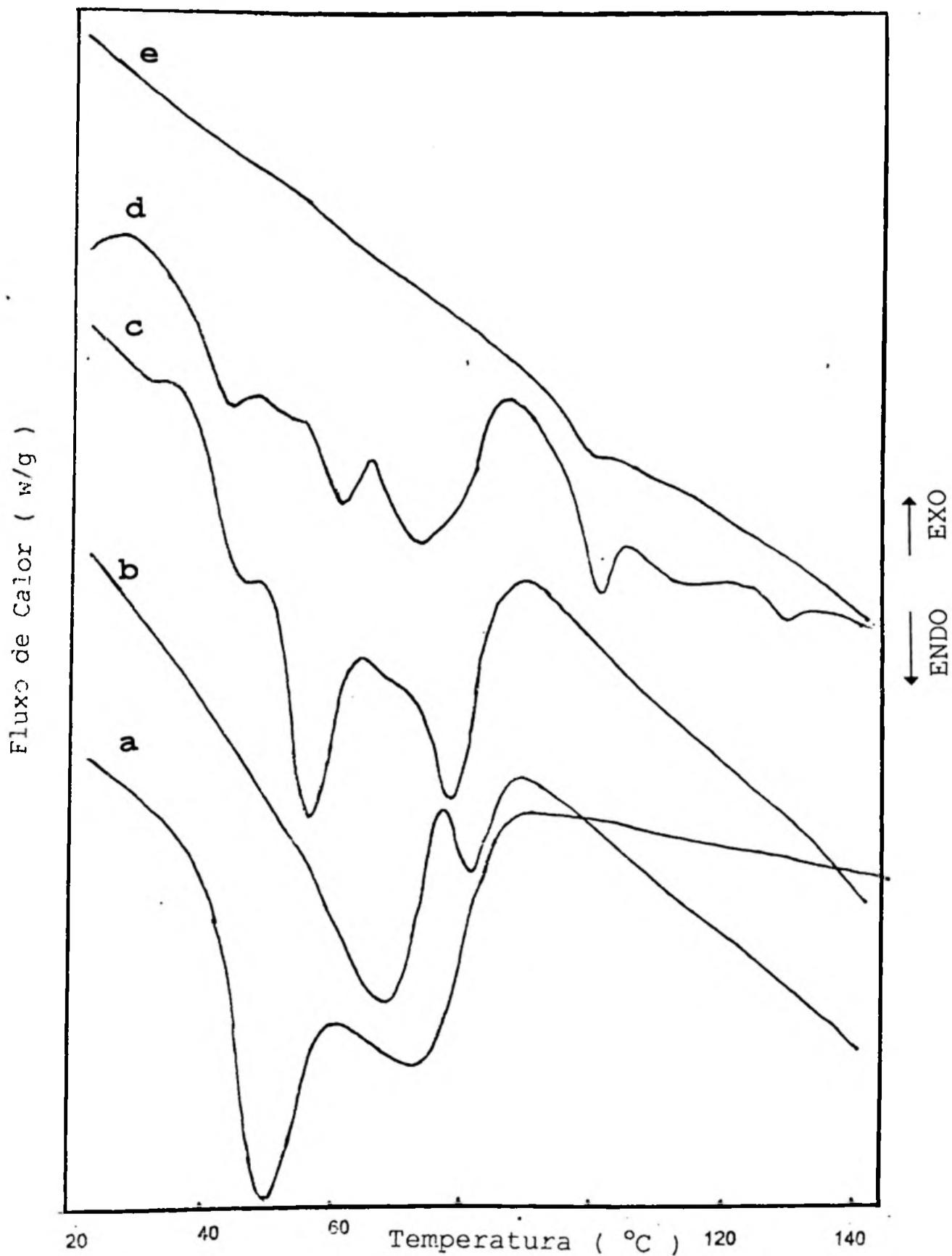


Figura 3.18. Curvas de DSC entre 20 e 140°C obtidas na 1ª corrida
 (a) EVA, (b) ZnSPS-22/EVA 20/80, (c) ZnSPS-22/EVA 40/60,
 (d) ZnSPS-22/EVA 60/40, (e) ZnSPS-22.

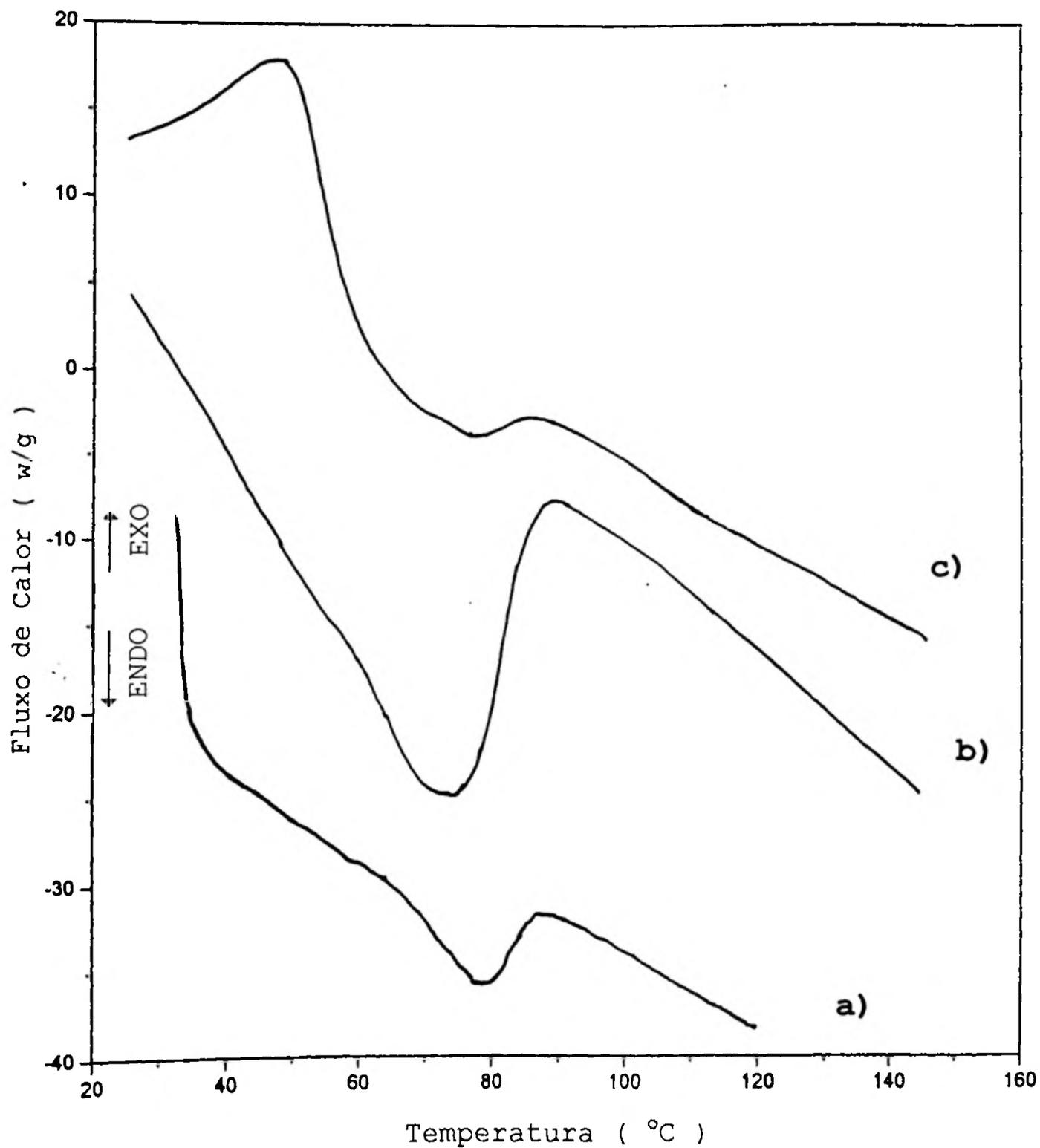


Figura 3.19. Curvas de DSC entre 20 e 160°C obtidas na 2ª corrida
(a) EVA, (b) ZnSPS-22/EVA 20/80, (c) ZnSPS-22/EVA 60/40.

$$1/T_m - 1/T_m^0 = - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \chi_{12} \phi_1^2 \quad (3.3)$$

onde, T_m é o ponto de fusão experimental da mistura,

T_m^0 é o ponto de fusão de equilíbrio do polímero cristalino,
 ΔH_2 é o calor de fusão do polímero 100% cristalino por mol de unidade repetitiva,

V_1 e V_2 são os volumes molares do polímero não cristalino e do polímero cristalino, respectivamente,

ϕ_1 é a fração em volume do polímero não cristalino,

χ_{12} é o parâmetro de interação de Flory, do par polímero 1-polímero 2.

Tabela 3.6. Temperatura de fusão (T_m) e de transição vítrea (T_g) das misturas e de seus componentes entre 20 e 160°C.

Amostra	Composição de EVA		1ª corrida			2ª corrida
	% massa	% Volume	1º T_m (°C) cristais I	2º T_m (°C) cristais II	T_g (°C)	T_m (°C)
EVA	100	100	53,1(1) 52,5	76,2 75,2	—	79,0
ZnSPS-22/EVA	80	72	71,2	84,5	(2)	74,1
ZnSPS-22/EVA	60	63	59,0	81,2	(2)	(2)
ZnSPS-22/EVA	40	43	63,4	75,5	103,9	77,8
ZnSPS-22	0	0	—	—	102,7	—

(1) experimentos realizados em duplicata, (2) não determinado.

A dependência de T_m experimental com a composição, para os "cristais II" no intervalo de 20 a 60% de ZnSPS é dada na Figura 3.20. Observamos uma dependência linear de $[1/T_m - 1/T_m^\circ]$ versus ϕ_1^2 , onde T_m° é a média da temperatura de fusão experimental do EVA puro. Os valores de $[1/T_m - 1/T_m^\circ]$ passaram de valores negativos para valores positivos, no intervalo de composição considerado, com o aumento do teor de ZnSPS. Pela equação (3.3), isto indica que, o χ_{12} torna-se negativo com o aumento da composição de ZnSPS.

O χ_{12} médio foi calculado a partir da inclinação da curva experimental, admitindo-se que V_2 é aproximadamente igual a V_1 e que ΔH_2 é igual à entalpia de fusão do PE (960 cal/mol)

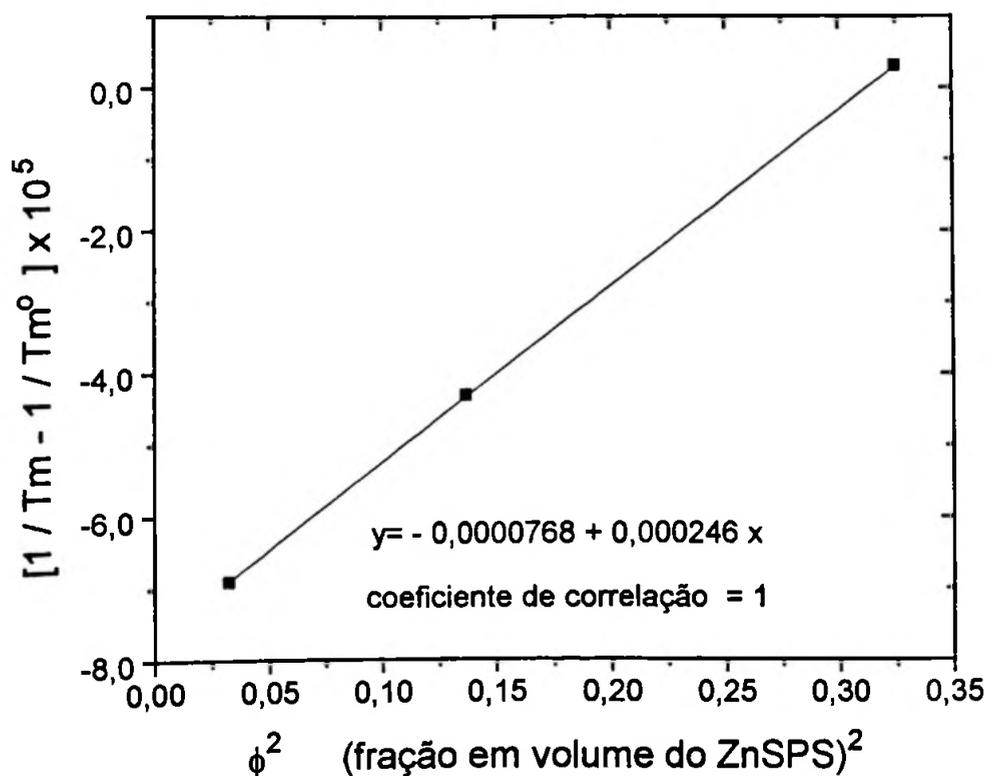


Figura 3.20. Dependência de T_m (cristais II) com a composição de ZnSPS-22, nas misturas ZnSPS-22/EVA.

[Targer, 1972]. O valor encontrado foi de $-0,12$, o que indica interações favoráveis entre o ZnSPS e o EVA.

Na Tabela 3.6 observa-se que, na 2ª corrida, a T_m das misturas 20/80 e 60/40 foram $4,3^\circ$ e $1,2^\circ\text{C}$, respectivamente mais baixas do que a T_m do EVA puro. Pela equação (3.3) isto indica valores negativos de χ_{12} , portanto, este decréscimo em T_m é novamente uma evidência de interações específicas favoráveis, neste caso, entre os componentes no estado líquido viscoso.

Curvas de DSC foram também obtidas no intervalo de -50 a 20°C (Figura 3.21) e as $T_g(s)$ são apresentadas na Tabela 3.7. A temperatura de $-8,4^\circ\text{C}$ observada no ZnSPS-22 foi atribuída a uma transição secundária, do tipo relaxação β denominada de T_β . Transição deste tipo foi observada em PS por Chant [1980] em torno de -20°C . Segundo Yano e Wada [1971] pode ser atribuída à vibrações locais da cadeia principal.

Tabela 3.7. Temperaturas das transições entre -50 e 20°C .

Amostra	x (g/g)	1ª corrida	
		T_g ($^\circ\text{C}$)	T_β ($^\circ\text{C}$)
EVA	100	- 18,3 ⁽¹⁾ - 19,0	—
ZnSPS-22/EVA	20/80	- 11,8 \pm 0,5 ⁽²⁾	—
ZnSPS-22/EVA	40/60	- 11,3 \pm 0,5	—
ZnSPS-22/EVA	60/40	- 9,9 \pm 0,5	—
ZnSPS-22	100	—	- 8,4 \pm 0,5

(1) experimentos realizados em duplicata, (2) erro de medida considerando o desvio de ± 1 mm na leitura da escala milimetrada da temperatura.

Nas misturas, observa-se uma transição em temperaturas intermediárias à T_g do EVA e o T_β do ZnSPS. Estas temperaturas apresentaram uma discreta dependência com a composição.

Os resultados obtidos das curvas de DSC, em conjunto, evidenciam a presença de interações entre o ZnSPS e o EVA favorecendo a miscibilização/compatibilização do par.

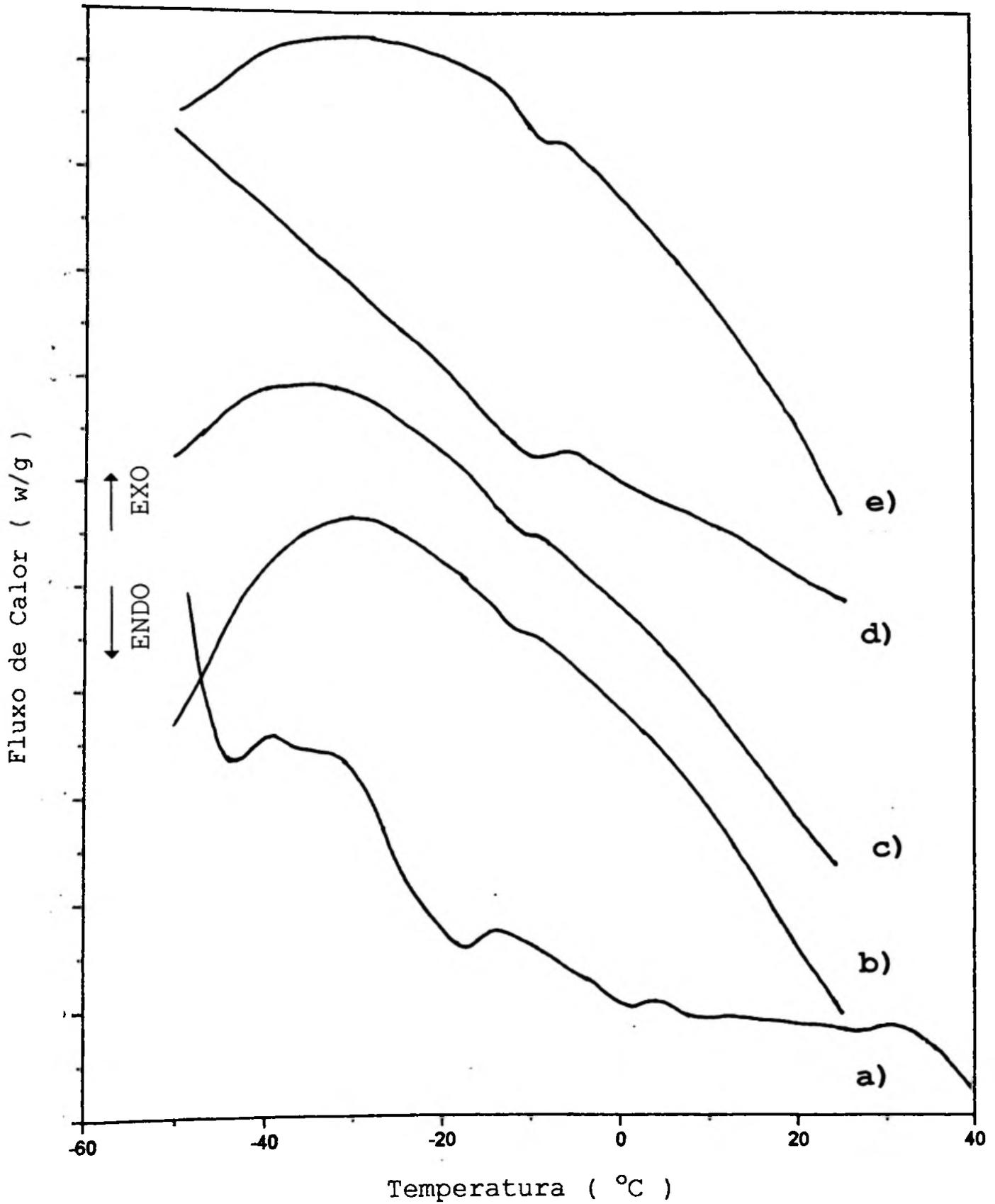


Figura 3.21. Curvas de DSC no intervalo de -50 a 20°C, obtidas na 1ª corrida. a) EVA, b) ZnSPS-22/EVA 20/80, c) 40/60, d) 60/40, e) ZnSPS-22.

3.6. Difração de Raios-X.

Na Figura 3.22 apresenta-se os difratogramas de raios-x do PS, do ZnSPS-22 e do NaSPS-22. O difratograma do PS não apresenta evidências de estrutura cristalina, devido à ausência de picos.

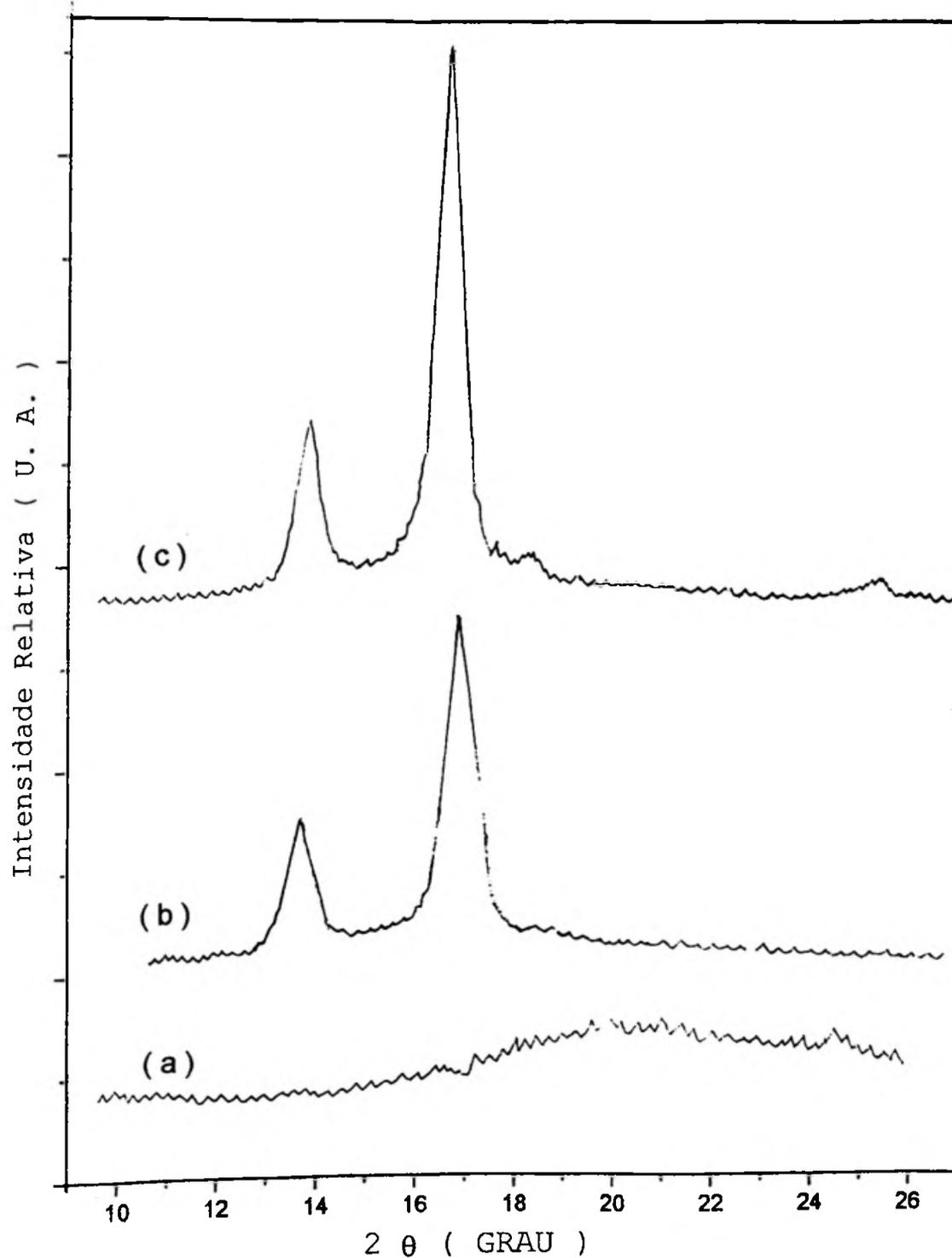


Figura 3.22. Difratograma de raios-x. a) PS, b) ZnSPS-22

No difratograma do NaSPS-22, podemos observar o efeito da incorporação dos grupos sulfonatos sobre o perfil de difração do PS. O pico a $2\theta = 16,8^\circ$ é atribuído às interações intra e intermoleculares, do tipo fenila-cadeia e fenila-fenila. O pico a $2\theta = 13,9^\circ$ deve-se às interações fenila-cadeia [Thaler, 1983] [Wecker e outros, 1972]. Estas interações são esperadas ocorrer envolvendo as unidades sindiotaticamente conectadas do PS como mostra a Figura 3.23. No ZnSPS-22, estes picos ocorreram respectivamente em $2\theta = 16,7^\circ$ e $13,7^\circ$.

Estes resultados mostram que a natureza do cátion se Na^+ ou Zn^{+2} , não tem influência sobre as interações mencionadas, conforme observado na literatura [Peiffer e Lundberg 1982].

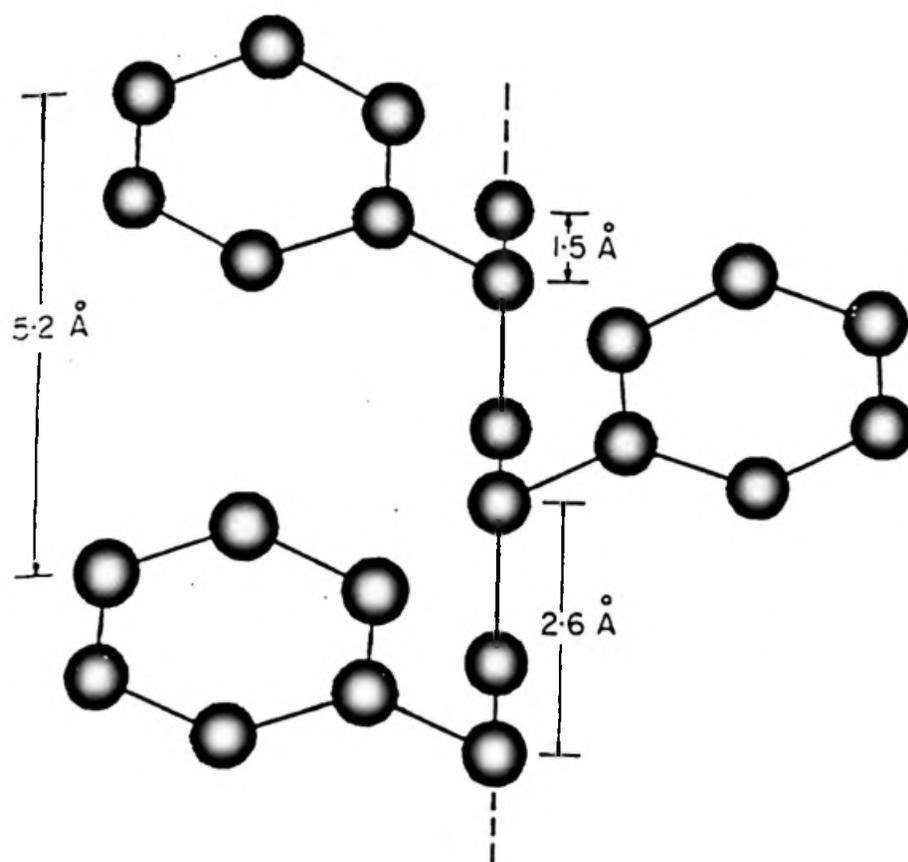


Figura 3.23. Esboço da estrutura do poliestireno mostrando a distância interplanar dos grupos fenila [Wecker e outros, 1972]

Os difratogramas do EVA e das misturas PS/EVA e NaSPS-22/EVA, 50/50, são apresentados na Figura 3.24. No difratograma do EVA e da mistura PS/EVA observa-se um halo difuso com máximo a $20,5^\circ$ e dois picos largos e difusos com máximos a $21,4^\circ$ e $23,5^\circ$. Estes picos podem ser atribuídos à parte cristalina do EVA formada por longos segmentos de eteno sequencialmente conectados. O espalhamento observado pode ser atribuído às reflexões dos planos {110} e {200} da célula unitária ortorrômbica do PE [Habibe, 1995]. A natureza difusa do espalhamento é devida às imperfeições dos cristais formados.

O NaSPS-22/EVA 50/50 apresentou dois picos a $2\theta = 16,8^\circ$ e $13,9^\circ$ como o respectivo ionômero puro (Figura 3.22). O pico correspondente ao EVA é de muito baixa intensidade e ocorre a $21,4^\circ$. Assim, a adição do EVA ao NaSPS-22 não provocou alterações na estrutura cristalina do ionômero.

A influência do envelhecimento das amostras sobre a estrutura cristalina pode ser observada na Figura 3.23. Os picos cristalinos nas misturas deslocaram-se de $16,8^\circ$ e $13,9^\circ$ para $12,3^\circ$ e $8,7^\circ$, no caso do NaSPS-22/EVA, e $12,1^\circ$ e $8,6^\circ$ no caso do ZnSPS-22/EVA, após o armazenamento em dessecador por 150 dias, à temperatura ambiente. Não se observou variação na posição dos picos do NaSPS-22 após o armazenamento.

O envelhecimento das amostras também causou variações na intensidade relativa das reflexões conforme mostra a Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Razões de intensidades antes e após o envelhecimento das amostras.

Amostra	$I_{16,8}/I_{13,9}$	$I_{12,3}/I_{8,9}$
	antes	após
NaSPS-22	3,2	4,0
NaSPS-22/EVA	3,4	5,7
ZnSPS-22/EVA	—	5,9 / 5,5 (*)

(*) medidas feitas em duplicata.

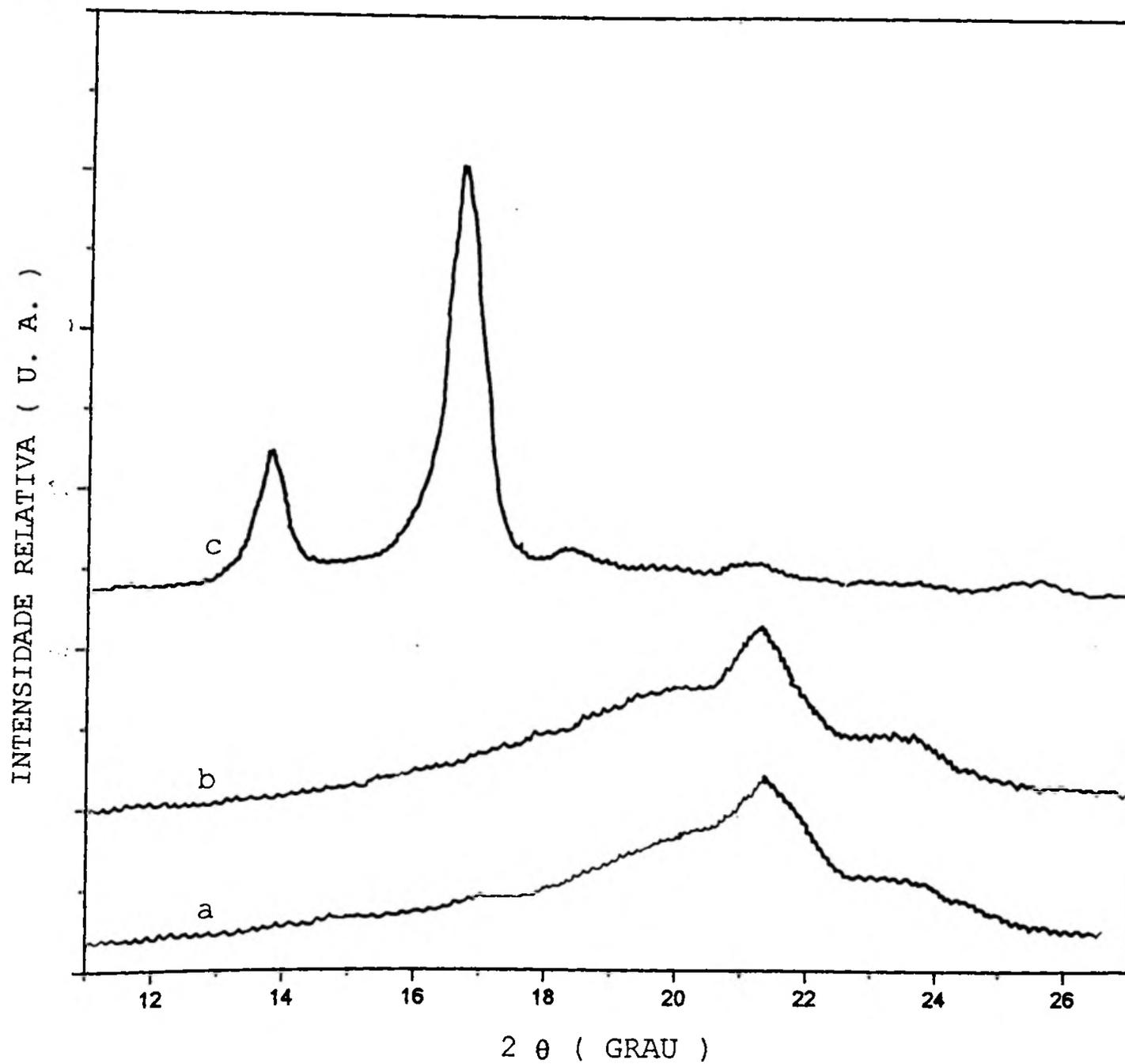


Figura 3.24. Difratoogramas de raios-x. a) EVA, b) PS/EVA 50/50, c) NaSPS-22/EVA 50/50.

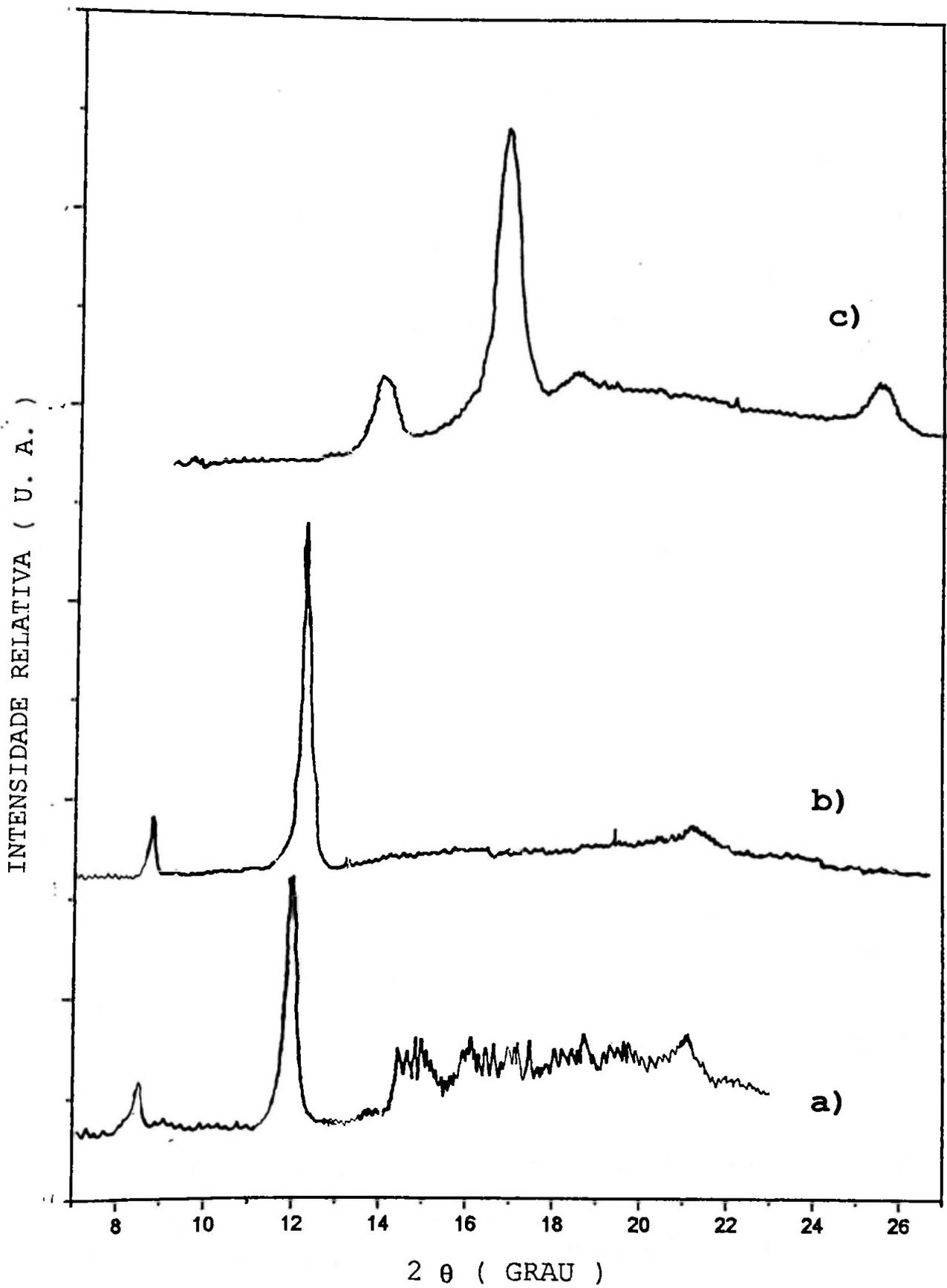


Figura 3.25. Difratoogramas de raios-x. a) ZnSPS-22/EVA 50/50, b) NaSPS-22/EVA e c) NaSPS-22, após envelhecimento,

Estes resultados mostram que o envelhecimento da mistura NaSPS-EVA causou um aumento na distância interplanar e variações na orientação dos cristais. Com o ionômero não misturado, não ocorreu variações na distância interplanar.

Na Figura 3.26 observa-se o efeito do aquecimento, a 115°C por 4 horas, sobre a estrutura cristalina do NaSPS/EVA. Observa-se o desaparecimento completo dos picos cristalinos do NaSPS. Isto indica que a ordem cristalina nas cadeias foi desfeita com o aquecimento sem posterior cristalização após o resfriamento.

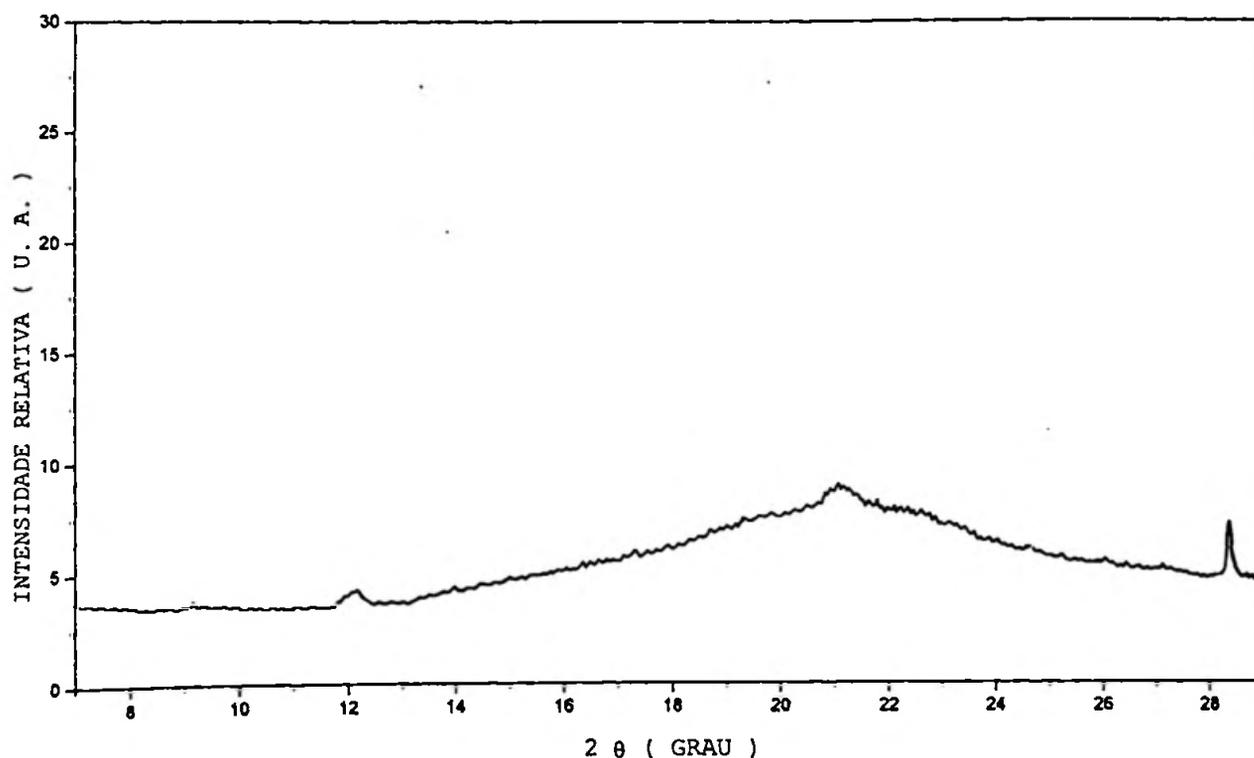


Figura 3.26. Difratoograma de raios-x da mistura NaSPS/EVA, 50/50, após aquecimento a 115°C por 4 horas seguida de resfriamento até a temperatura ambiente.

4. CONCLUSÕES

A introdução de grupos iônicos no PS melhora a dispersão do PS no EVA. O tamanho dos domínios do PS na matriz de EVA diminui, como foi observado nas misturas HSPS/EVA. A substituição do cátion H^+ por Na^+ ou Zn^{+2} no HSPS leva à formação de fases co-contínuas em ampla faixa de concentração, para graus de sulfonação entre 22 e 66 meq/100 g de polímero. O ZnSPS apresentou uma melhor dispersão das fases em relação ao NaSPS. Tal superioridade deve-se à solvatação do cátion Zn^{+2} pelo EVA, favorecida pela formação de um complexo entre o Zn^{+2} e os grupos acetatos do EVA, enquanto que, no NaSPS/EVA as interações são do tipo íon-dipolo.

A compatibilização de misturas de PS com EVA através da incorporação de grupos sulfonatos de zinco e de sódio no PS abre novas perspectivas de emprego do PS. Por exemplo, em aplicações onde o EVA funcione como modificador de impacto do PS ou como plastificante do PS.

5. PERSPECTIVAS

Proponhe-se que sejam estudadas as interações específicas em misturas ZnSPS/EVA através de SAXS, de forma que, seja elucidada a sua microestrutura. Sugere-se também, efetuar estudo de misturas poliméricas utilizando-se os métodos dinâmicos-mecânicos para que se possa determinar as propriedades físicas das misturas no estado sólido, como por exemplo, a resistência à tração, ao impacto e às radiações ultra violeta, visando as aplicações desta mistura na confecção de artigos com propriedades superiores às do PS.

6. TRABALHOS PUBLICADOS

- ALMEIDA, O. P. V., NUNES, T. L, FONSECA, C. A. e ESPERIDIÃO, M. C. A., **Investigação de compatibilizantes para misturas de poliestireno com poli(etileno-co-acetato de vinila)**, XXXVI Congresso Brasileiro de Química, Porto Alegre, RS, Livro de Resumos, p.244 (1994)
- ALMEIDA, O. P. V., ESTRELA, V. B. e ESPERIDIÃO, M. C. A., **Estudo das interações entre ionômeros de poliestireno**, Anais do XI CEBCIMAT, Águas de São Paulo, MG, p. 1031-1034, (1994).
- ALMEIDA, O. P. V. e ESPERIDIÃO, M. C. A., **Efeito da hidratação sobre as interações em ionômeros de poliestireno**, 18ª Reunião Anual da SBQ, Caxambú, MG, Livro de resumos, QM050, (1995).
- ALMEIDA, O. P. V., ALMEIDA, C. M. e ESPERIDIÃO, M. C. A., **Intermolecular Interactions in Polystyrene ionomers/ Poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends**, Polymer Bulletin, 35: 497-504 (1995).
- ALMEIDA, O. P. V. e ESPERIDIÃO, M. C. A., **Specific Interations in Sulfonated Polystyrene/Poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends**, Anais do 7º Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais, Universidade de Aveiro, Portugal, v.2. p.164-171 (1995).
- ALMEIDA, O. P. V., ESPERIDIÃO, M. C. A., BATISTA, W. O. G. e BARAN, Z., **Influência de grupos sulfonatos sobre a morfologia de misturas de poliestireno com poli(etileno-co-acetato de vinila)**, Anais do III Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro, p. 859-862 (1995).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMOS, J. L., *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 1(1974).
- BARBOSA, R. V., SOARES, B. G., GOMES, A. S. e COVAS, A. C.,
Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímero, Rio de Janeiro, 903(1994).
- BELFIORE, L.A., PIRES, A.T.N., WANG, Y., GRAHAN, H. e VEDA, E.,
Macromolecules, **25**: 1411(1992).
- Catálogo de Resinas, Poliolefinas, 1989-1991, São Paulo.
- CHANT, M.J. em "Low temperature properties of polymers",
Perepechko, I.I, Mir Publisher, Moscou, p.145 (1980).
- CHIOU, J. S., BARLOW, J. W. e PAUL, D. R., *J. Polym. Sci.*,
Part. B, **25**: 1459(1987).
- CORAN, A. Y., PATEL, R. e WILLIAMS, D., *Headd, Rubber Chem. Technol.*, **58**: 1014 (1985).
- DAI, J., GORH, S.H., LEE, S.Y. e SIOW, K.S., *Polymer*, **34**: 4314 (1993).
- DJORDJEVIC, M. B. e PORTER, R. S., *Polym. Prepr.*, **22**(2): 323 (1981).
- DOUGLASS, D. C. e McBRIETY, V. I., *Macromolecules*, **11**: 766 (1978).
- EISENBERG, A. e HARA, M., *Polym. Eng. Sci.*, **24**: 1306 (1984).
- ESPERIDIÃO, M. C. A. e GALEMGECK, F., *Eur. Polym. J.*, **29**(7): 953 (1993).
- EQUIAZABEL, J. I., COLAKORRA, M. E., CORTAZAR, M. M. e IRUIN, J., *J. Polym. Sc.*, **24**: 608(1984).
- FENG, Y, SCHMIDT, A. e WEISS, R. A., *Macromolecules*, **29**, 3909(1996).
- FENG, Y, WEISS, R.A., KARIN, A., HAN, C.C., ANKNER, J.F., KAISER, H. e PEIFFER, D.G., *Macromolecules*, **29**, 3918(1996).
- FENG, Y, WEISS, R. A. e HAN, C. C., *Macromolecules*, **29**, 3925 (1996).

- FITZGERALD, J.J. e WEISS, R.A. in: **Coulombic Interactions in Macromolecular Systems**, ACS Symposium Series, editado por Adi Eisenberg e Fred E. Bailey, ACS, Washington, p. 35-53, (1986).
- GALEMBECK, F., **Adesão de superfícies**, *Ciência Hoje*, 4:26-31, (1985).
- GARCIA, D., in: **Current Topics in Polymerr Science**, Ottenbrite, R. M., Utracki, L. A. e Inoue, S., Eds. Hanser Verlag, München, (1987).
- GARTON, A. e DALEY, J.H., **Canadian Aeronautic Space Inst. Conf.**, Ottawa, Ont., Canada, junho (1984).
- HABIBE, M. E. S., **Fracionamento e caracterização do polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)**, tese de mestrado, Instituto de Química, UFBA, Salvador, (1994).
- HALL, C., **Polymer Materials**, Macmillan, p. 145, (1995).
- HARA, M. e EISENBERG, A., **Macromolecules**, 17: 1335(1984).
- HARA, M. e EISENBERG, A., **Macromolecules**, 20: 2160(1987).
- JANARTHANAN, V., KRESSLER, J, KARASZ, F.E. e MACKNIGHT, W.J., **J. Polym. Sci. Polym. Phys.**, 31: 1013(1993).
- JIANG, M., ZHOU, C. e ZHANG, Z., **Polym. Bull.**, 30: 455 e 30: 461(1993).
- JO, W.H. e LEE, S.C., **Macromolecules**, 23: 2261(1990).
- KATSAROS, J. D., MALONE, M. F. e WINTER, H. H., **Polym Bull.**, 16: 83 (1986).
- KAKUDO, M. e NOBUTAMI, K. "X-ray diffraction by polymers", Kodansha Ltd, London, 2^a ed., p.229 (1972).
- KIM, J.H., BARLOW, J.W. e PAUL, D.R., **J. Polym. Sci. Polym. Phys.**, 27: 223(1989).
- KIRCK e OTHAMER, **Encyclopedia of Chemical Technology**, John Wiley & Sons, V. 23, (1983).
- KRAUSE, S., **Polymer-polymer compatibility**, Academic Press, New York, p.17, (1978).

- KRÄMER-LUCAS, H., SCHENCK, H. e WOLF, B. A., *Mackromolek. Chem.*, **189**: 1627 (1988).
- LANTMAN, C.W., MACKNIGHT, W.J., PEIFFER, D.G., SINHA, S.K. e LUNDBERG, R.D., *Macromolecules*, **20**: 1096 (1987).
- LEE, S.C., LEE, M.S. e JO, W.H., *J. Polym. Phys.*, **21**: 223 (1991).
- LEE, S.C., LEE, M.S. e JO, W. H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **29**: 759 (1991).
- LEE, S.C., LEE, M.S. e JO, W. H., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **29**: 3242 (1992).
- LU, X. e WEISS, R.A., *Macromolecules*, **24**: 4381 (1991).
- LU, X. e WEISS, R.A., *Macromolecules*, **25**: 6185 (1992).
- LUNDBERG, R.D., PHILLIPS, R.R. e PEIFFER, D.G., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **27**: 245 (1989).
- LUNDBERG, R.D. e MAKOWSKI, H.S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **18**: 1821 (1980).
- LUNDBERG e outros "Advances in Polymer Blends e Alloys Technology, Melvyn A. Kohudic (Thecnomic), Lancaster, p.133, (1988).
- LUNSTED, O. W. e BELVIAQUIA, E. M., *J. Polym. Sci.*, **24**, 297 (1994).
- MANO, E. B., *Polímeros como materiais de engenharia*, Editora Edgard Blücher, São Paulo, (1991).
- MAXWELL, B. E JASSO, G. L., *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 614 (1983).
- MICHAELS, A. S. E MIEKKA, R. G., *J. Phys. Chem.*, **65**: 1765 (1961).
- MICHAELS, A. S., FALKENSTEIN, G. L. e SCHNEIDER, N. S., *J. Phys. Chem.*, **69**: 1456 (1965).
- MORAES, M. A. R., SOARES, B. G. e BARBOSA, R. V., *Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros*, pag. 803, Rio de Janeiro, (1995).
- MUNIZ, E. C., CORRADINI, E. e RUBIRA, A. F., *Anais do 3º CBPol*, pag. 839, Rio de Janeiro, (1995).

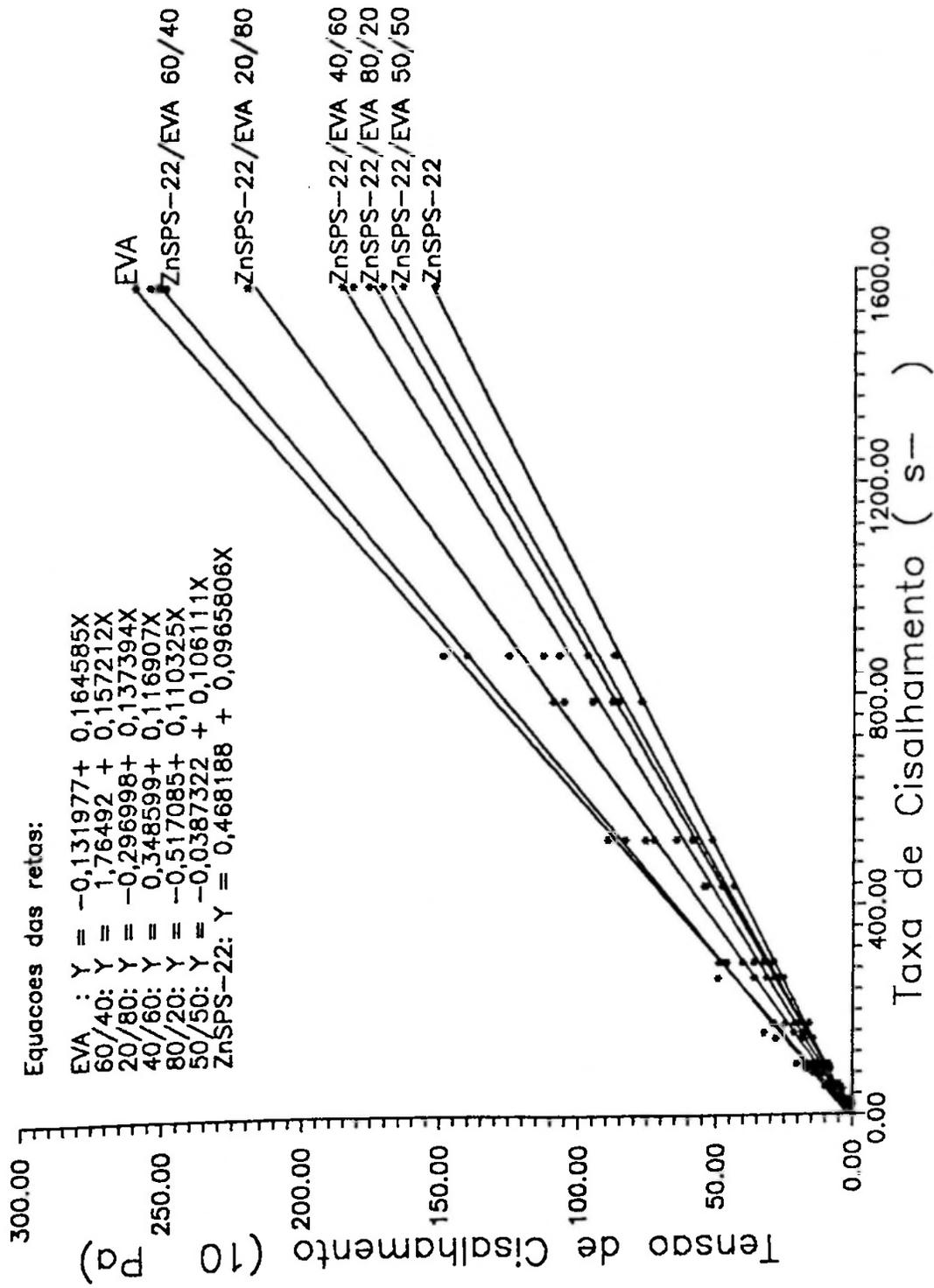
- NAVARRO, R. F., *Anais do 3^o CBPol*, pag. 827, Rio de Janeiro, (1995).
- OLEDA, T, MORAES, L. e TOKUMOTO, S., *Anais do 3^o Congresso Brasileiro de Polímeros*, Rio de Janeiro, 1995, p.655.
- OLABISI, O. e ROBESON, L.M, *Polymer-polymer miscibility*, Academic Press Inc., Londres, (1979).
- PAUL, D. R. e BARLOW, J. W., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., C18*: 109 (1980).
- PAUL, D.R. e NEWMAN, S., *Polymer Blends and Mixtures*, Vol. 1, New York, (1978).
- PAUL, D.R. e NEWMAN, S., *Polymer Blends and Mixtures*, Vol. 2, New York, (1978a).
- PEIFFER, D.G., WEISS, R.A. e LUNDBERG, R.D., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 20: 1503 (1982).
- PISTOOR, N. e BINDER, K., *Coll. Polym. Sci.*, 260: 132 (1988).
- RABOCKAI, T., *Físico-Química de Superfícies*, Washington, Programa de Desenvolvimento Científico e Tecnológico da OEA, p.110-11 (1979).
- RANGEL-NAFAILE, C., METZNER, A. B. E WISSBRUN, K. F., *Macromolecules*, 17(6): 1187 (1984).
- RIEDEL, B. e PRUD'HOMME, R. E., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, B2: 2565 (1986).
- ROCHA, A.M.C., *Modificação de poliestireno com poliolefinas-Polietileno e Copolímero Etileno Acetato de Vinila*, Tese de Mestrado, Salvador, Instituto de Química, UFBA, (1992).
- RODRIGUEZ-PARADA, J. M. e PERCEC, V., *J. Polym, Sci., Polym. Chem. Ed.*, 24: 579 (1986).
- ROSEN, S. L., *Polym. Eng. Sci.*, 7: 115(1967).
- RUIZ, M.E.; BIANCHI, M. ,LEITE. P.F.; GARCEZ, M.P. (para EDN), PI 8902363 (1989)
- RUTKOWSKA, M. e EISENBERG, A., *Macromolecules*, 17: 821(1984).

- SAW, M.T., in: "Polymer Blends and Mixtures", WALSH, D.J., HIGGINS, J.S. e MACONNACHIE, Marinus Nighoff Publisher, Londres, (1985).
- SAYTO, H., FUJITA, Y. e INOUE, T., *Polym. J.*, 19: 405 (1987).
- SCHELLENBERG, J. e HAMANN, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 45: 79 (1992).
- SCHELLENBERG, J. e HAMANN, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 45, 1425-1430, (1992).
- SCHRÖDER, E., Müller, G. e ARNDT, K. F., *Polymer Characterization*, 2^a ed. New York, Hanser Publisher, (1989).
- SHARPLES, A., *Introduction to Polymer Crystallization*, London, Edward Arnold (1966).
- SILVERSTEIN, R.M. ., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., "Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos" 3^a edição, Editora Guanabara , Rio de Janeiro, (1979).
- SMITH, P., HARA, M. e EISENBERG, A., em *Current Topics in Polymer Science*, R. M. Ottenbrite, L. A. Utracki e S. Inoue, Eds. Hanser Verlag, München, (1987).
- TAGER, A., *Physical Chemistry of Polymers*, Mir. Publisher, Moscou, 2^a ed., (1978).
- THALER, W.A., *Macromolecules*, 16: 623(1983).
- THAUMATURGO, C., *Anais do 7^o Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais*, Universidade de Aveiro, p.25 (1995).
- UTRACKI, L. A., *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and rheology*, Hanser, Munich, (1989).
- YANG, S., SUN, K. e WILLIAM M. RISEN. JR., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 28: 1695 (1990).
- YANO, O. e WADA, Y., *J. Polym. Sci.*, A-2, 9(4): 669 (1971).
- ver-STRATE, G., PHILIPPOFF, W., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Edn*, 12: 267 (1974).

- WALSH, D. J., HIGGINS, J. S. e MACONNACHE, A., **Polymer Blends and Mixtures**, Marinus Nighoff Publishers, London, (1985).
- WECKER, S. M, DAVIDSON, T. e COHEN, J. B., **J. Mater. Sci.**, 7:1249 (1972).
- WEISS, R. A., MACKNIGHT, W. J., LUNDBERG, R. D., MAURITZ, K. A., THIES, C. e BRANT, D. A. in: **Coulombic Interactions in Macromolecular Systems**, ACS Symposium Series, editado por Adi Eisenberg e Fred E. Bailey, ACS, Washington, (1986).
- ZHOW, Z.L. e EISENBERG, A., **J. Polym. Phys.**, 21: 223 (1983).

ANEXO I

MEDIDAS DE VISCOSIDADE DINÂMICA



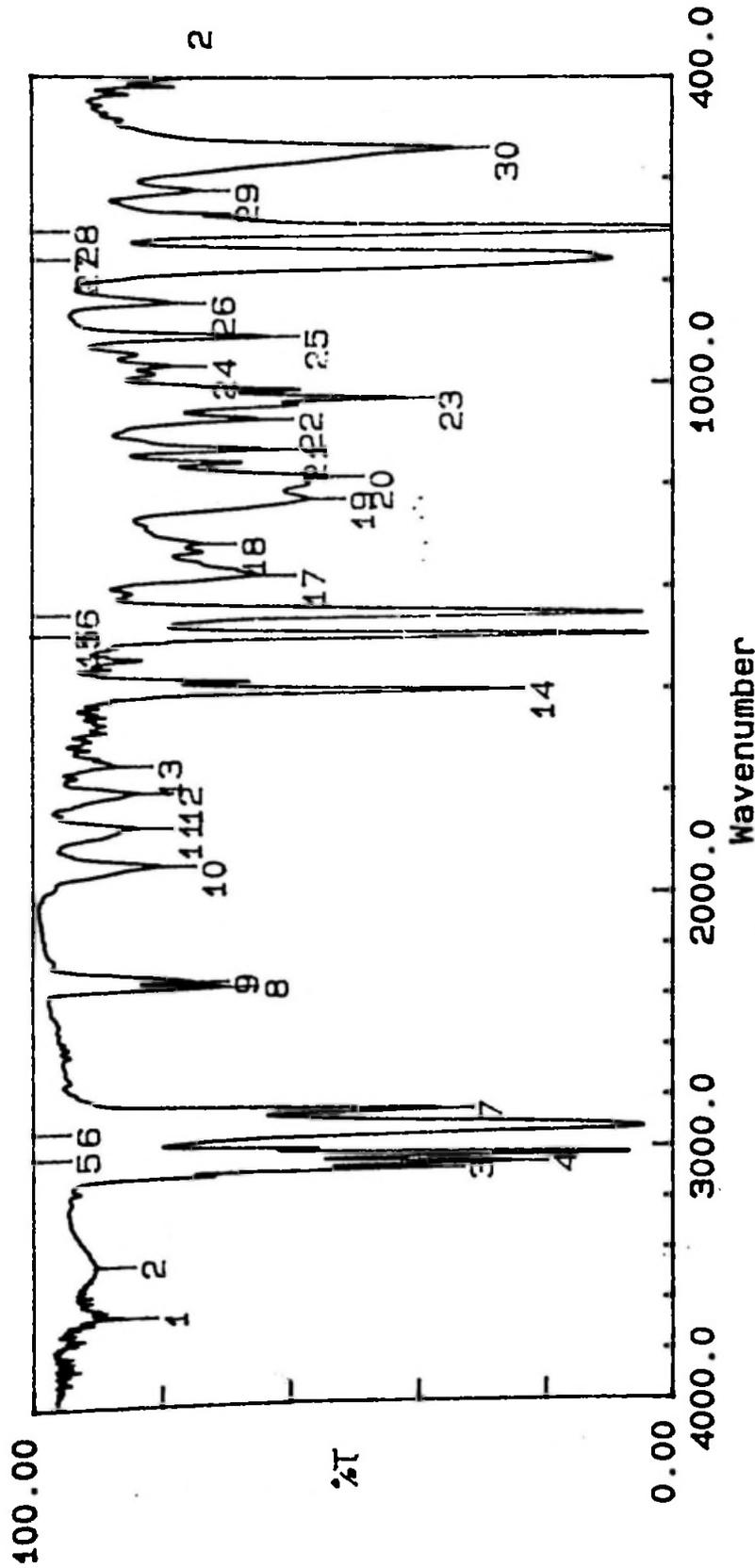
Viscosidade em solucoes de xileno/metanol (9/1) de: EVA, ZnSPS-22 e misturas ZnSPS-22/EVA 20/80, 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20 (% peso).

ANEXO II

ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DO ZnSPS

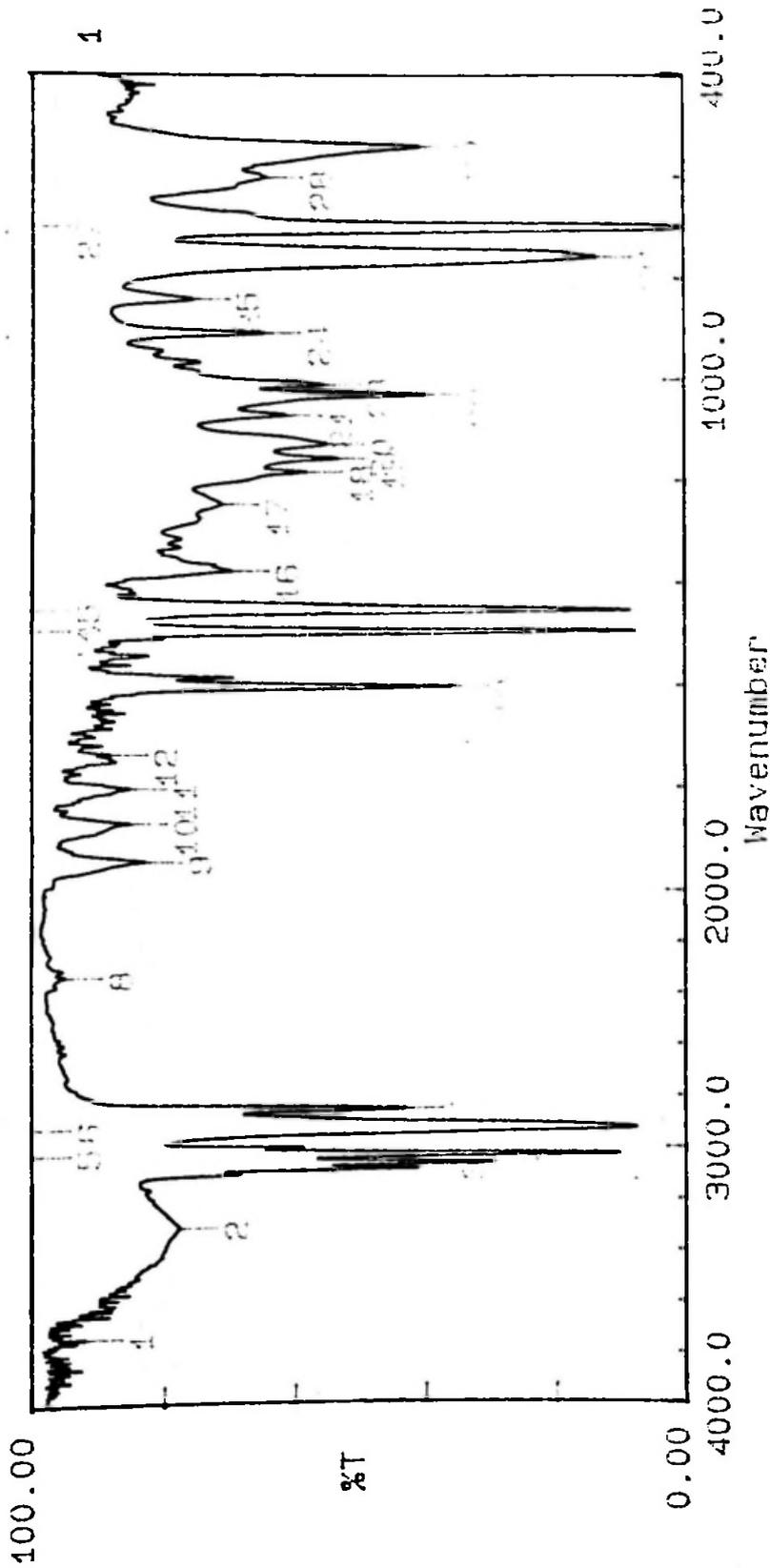
COM DIFERENTES GRAUS DE SULFONAÇÃO

ZnSPS-22



Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00		
Peak table								
1:	3649.76	(86.5)	2:	3447.21	(90.0)	3:	3082.62	(38.7)
5:	3026.68	(6.9)	6:	2925.41	(4.6)	7:	2850.17	(37.3)
9:	2339.94	(75.4)	10:	1943.52	(80.4)	11:	1869.25	(84.0)
13:	1748.68	(87.1)	14:	1601.11	(29.2)	15:	1493.09	(3.8)
17:	1374.45	(64.7)	18:	1312.72	(74.1)	19:	1225.91	(57.1)
21:	1129.46	(64.4)	22:	1069.66	(65.1)	23:	1029.15	(43.3)
25:	906.65	(64.2)	26:	841.07	(78.7)	27:	758.12	(9.5)
						28:	703.14	(0.3)
						4:	3060.44	(25.6)
						8:	2360.19	(70.7)
						12:	1801.73	(84.0)
						16:	1452.57	(4.7)
						20:	1182.51	(54.1)
						24:	964.53	(78.6)

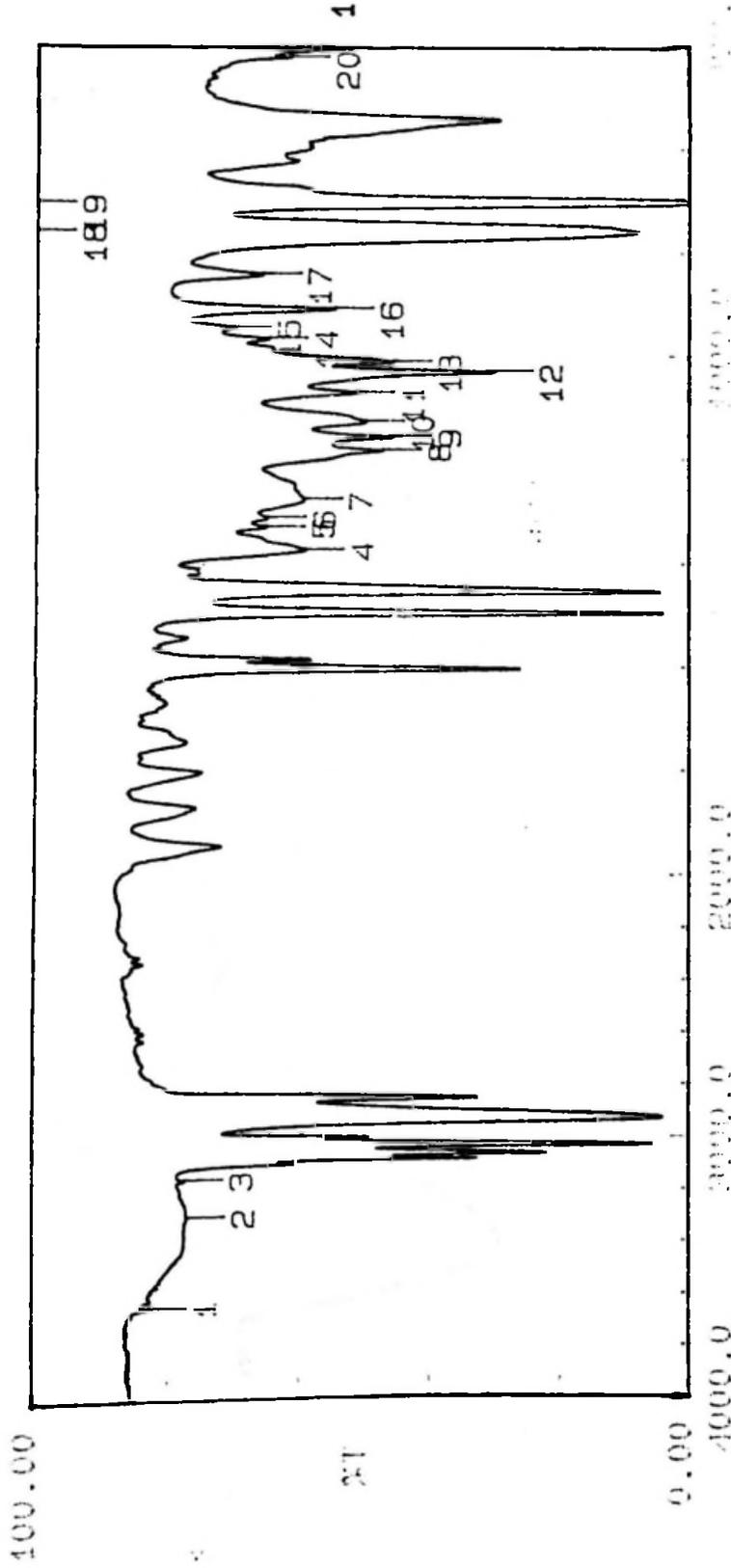
ZnSPS-37



Condition

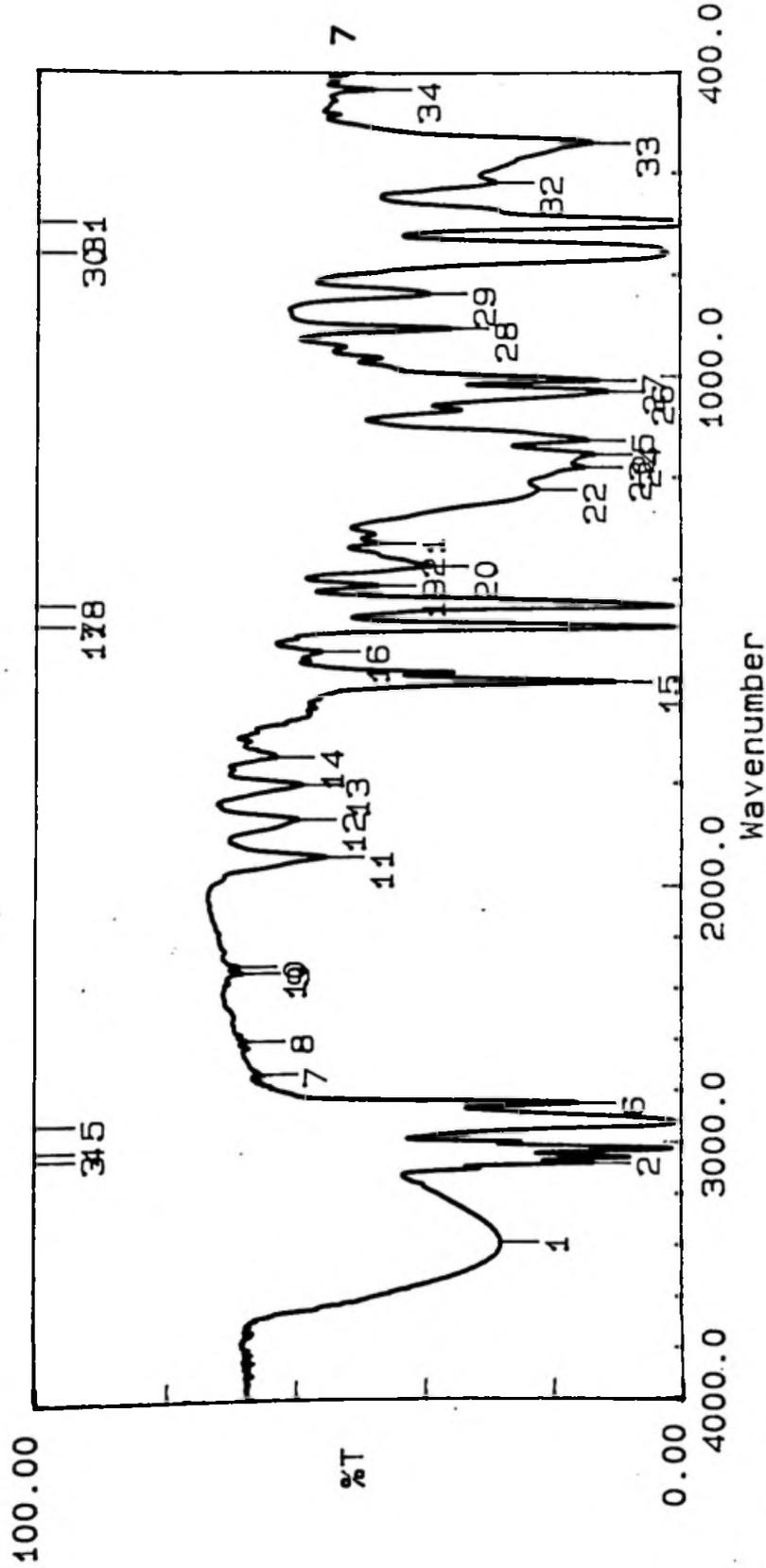
Peak	Upper	Lower	Depth	Wavenumber
4:	3736.87 (99.0)	3739.89 (77.7)	3:	3096.89 (44.9)
5:	2978.68 (49.0)	2981.41 (7.0)	3:	2979.17 (13.0)
9:	1649.59 (89.4)	1649.59 (89.4)	4:	1649.59 (89.4)
16:	1604.44 (98.0)	1604.44 (7.0)	3:	1599.57 (8.0)
17:	1544.24 (74.4)	1544.24 (84.8)	1:	1541.81 (81.9)
21:	1069.68 (61.0)	1069.68 (19.0)	2:	1069.68 (61.0)
28:	819.40 (78.0)	819.40 (1.0)	3:	819.40 (8.9)

ZnSPS-44



Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00
Peak table	1:	3648.80 (82.9)	2:	3304.46 (77.1)	3:	3162.68 (77.4)
	5:	1329.12 (65.0)	6:	1311.75 (64.8)	7:	1276.07 (59.2)
	9:	1154.54 (45.5)	10:	1125.60 (49.7)	11:	1069.66 (51.2)
	13:	1009.86 (45.5)	14:	964.53 (64.6)	15:	943.31 (70.2)
	17:	840.10 (65.6)	18:	758.12 (7.8)	19:	703.14 (0.4)
					20:	418.60 (61.3)
					4:	1373.48 (59.0)
					8:	1181.54 (47.1)
					12:	1029.15 (30.0)
					16:	906.65 (54.5)

ZnSPS-66



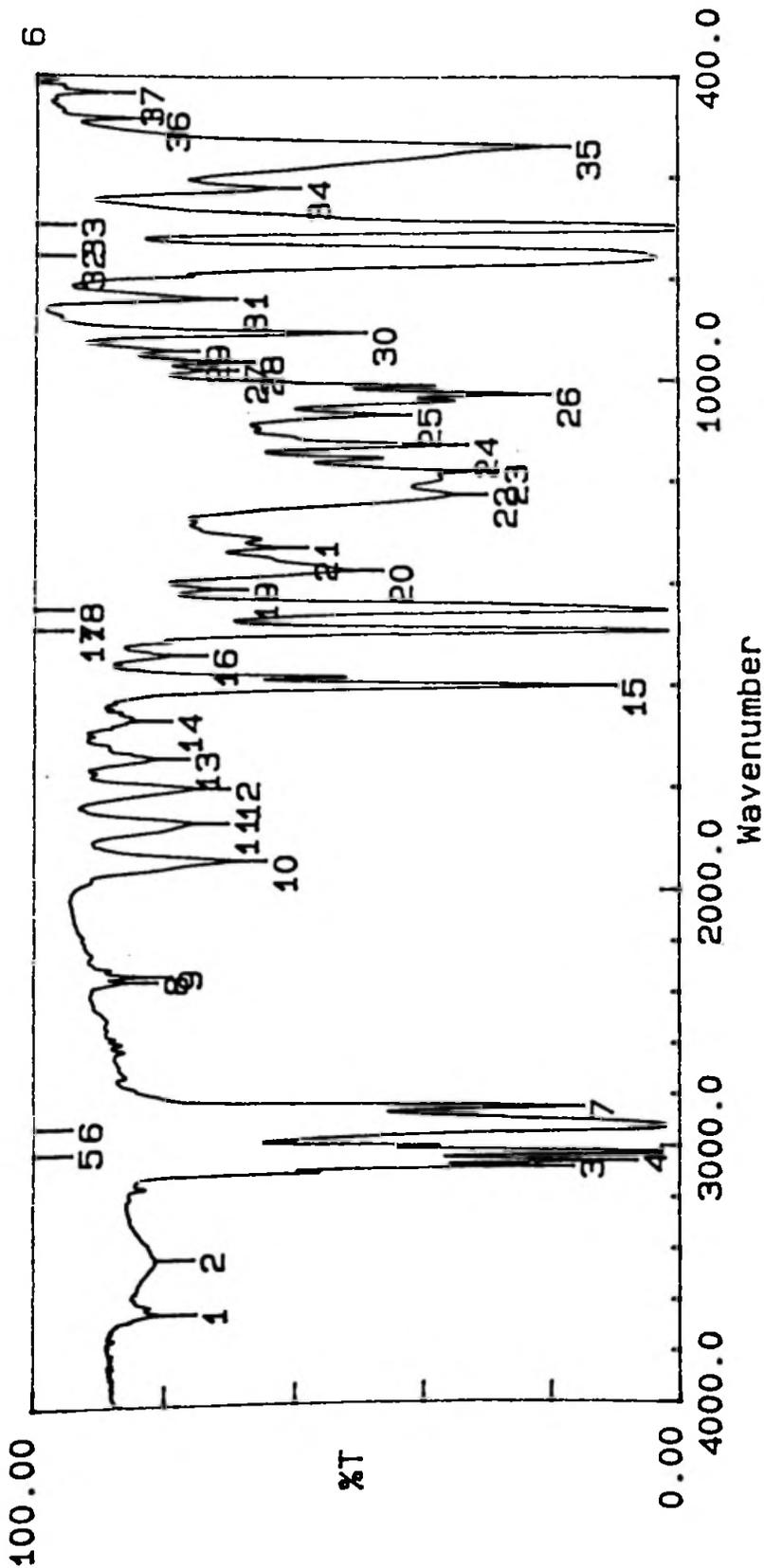
Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00
Peak table	1:	3388.38 (28.3)	2:	3082.62 (14.1)	3:	3060.44 (8.3)
	5:	2924.44 (1.2)	6:	2850.17 (16.4)	7:	2731.54 (65.7)
	9:	2337.04 (68.3)	10:	2311.97 (69.0)	11:	1943.52 (55.4)
	13:	1802.70 (59.1)	14:	1748.68 (63.0)	15:	1601.11 (10.6)
	17:	1493.09 (1.1)	18:	1452.57 (1.3)	19:	1412.06 (47.3)
	21:	1329.12 (47.3)	22:	1224.95 (22.2)	23:	1180.58 (15.1)
	25:	1127.53 (14.6)	26:	1031.08 (11.5)	27:	1008.89 (12.9)
					28:	1008.89 (12.9)
					4:	3026.68 (1.8)
					8:	2603.25 (67.7)
					12:	1870.21 (59.7)
					16:	1541.31 (56.0)
					20:	1374.45 (39.1)
					24:	1155.50 (13.5)
					28:	906.65 (35.8)

ANEXO III

ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DO NaSPS

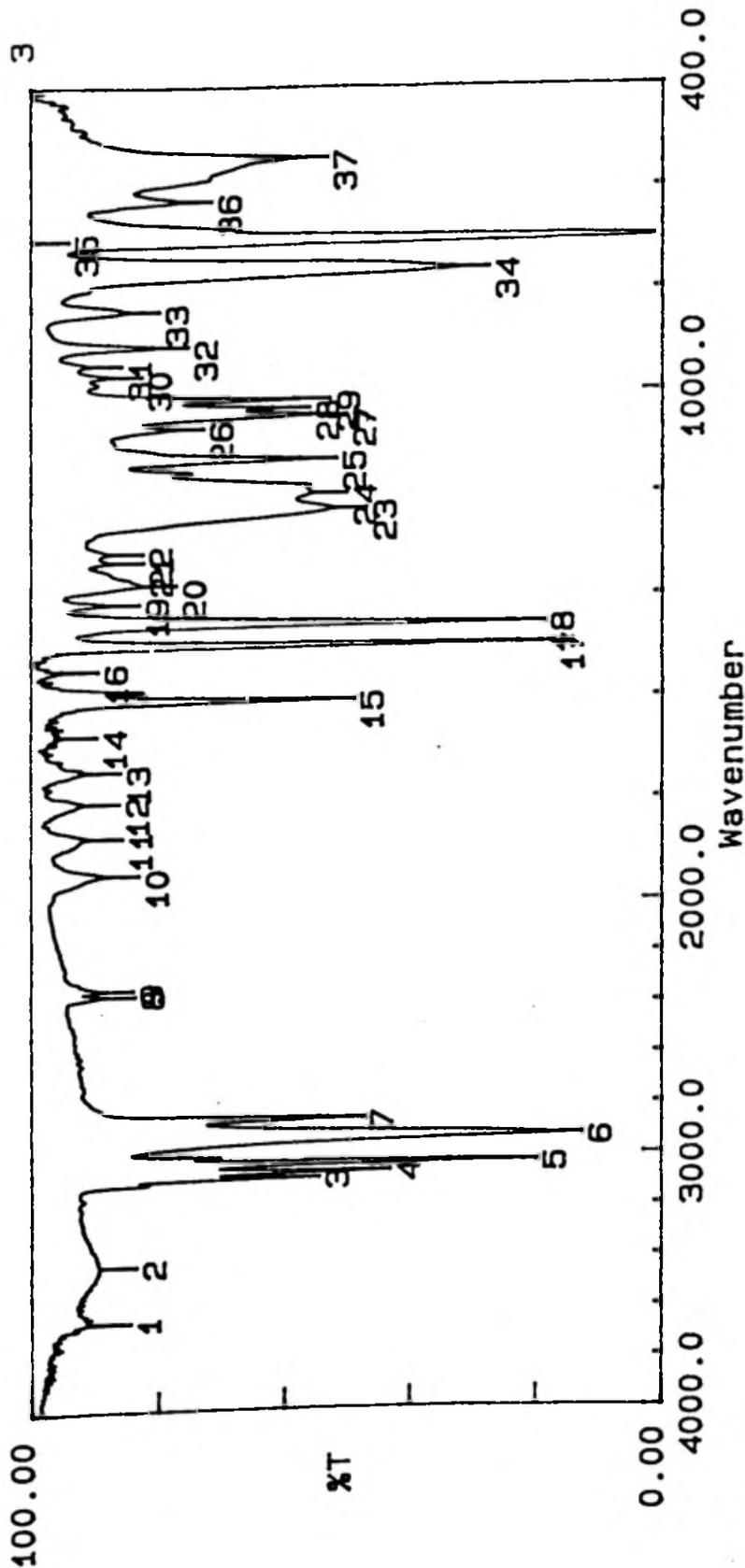
COM DIFERENTES GRAUS DE SULFONAÇÃO

NaSPS-44



Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00
Peak table	1:	3649.76 (81.1)	2:	3436.60 (81.4)	3:	3082.62 (22.4)
	5:	3026.68 (3.0)	6:	2925.41 (2.3)	7:	2850.17 (20.9)
	9:	2338.01 (84.8)	10:	1943.52 (70.2)	11:	1870.21 (76.2)
	13:	1744.83 (82.2)	14:	1670.56 (84.9)	15:	1601.11 (15.9)
	17:	1493.09 (1.9)	18:	1452.57 (2.0)	19:	1411.10 (73.2)
	21:	1329.12 (64.0)	22:	1226.88 (35.9)	23:	1181.54 (34.1)
	25:	1069.66 (47.7)	26:	1029.15 (26.0)	27:	980.92 (74.7)
					28:	964.53 (72.3)
					4:	3060.44 (12.7)
					8:	2359.23 (87.0)
					12:	1802.70 (76.0)
					16:	1541.31 (79.5)
					20:	1374.45 (52.2)
					24:	1129.46 (38.8)

NaSPS-66



Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00
Peak table	1:	3650.73 (90.4)	2:	3426.00 (89.5)	3:	3082.62 (60.4)
	5:	3026.68 (25.8)	6:	2924.44 (18.6)	7:	2851.14 (53.2)
	9:	2338.97 (89.9)	10:	1943.52 (89.0)	11:	1870.21 (91.6)
	13:	1740.97 (91.9)	14:	1670.56 (95.6)	15:	1601.11 (54.7)
	17:	1493.09 (23.0)	18:	1452.57 (24.6)	19:	1411.10 (88.8)
	21:	1329.12 (88.2)	22:	1312.72 (88.3)	23:	1226.88 (52.7)
	25:	1129.46 (57.6)	26:	1068.69 (78.6)	27:	1042.65 (56.0)
					28:	1029.15 (61.8)
					34:	
					35:	
					36:	
					37:	
					4:	3060.44 (49.0)
					8:	2361.16 (89.6)
					12:	1802.70 (92.1)
					16:	1541.31 (95.4)
					20:	1374.45 (83.0)
					24:	1196.98 (55.9)

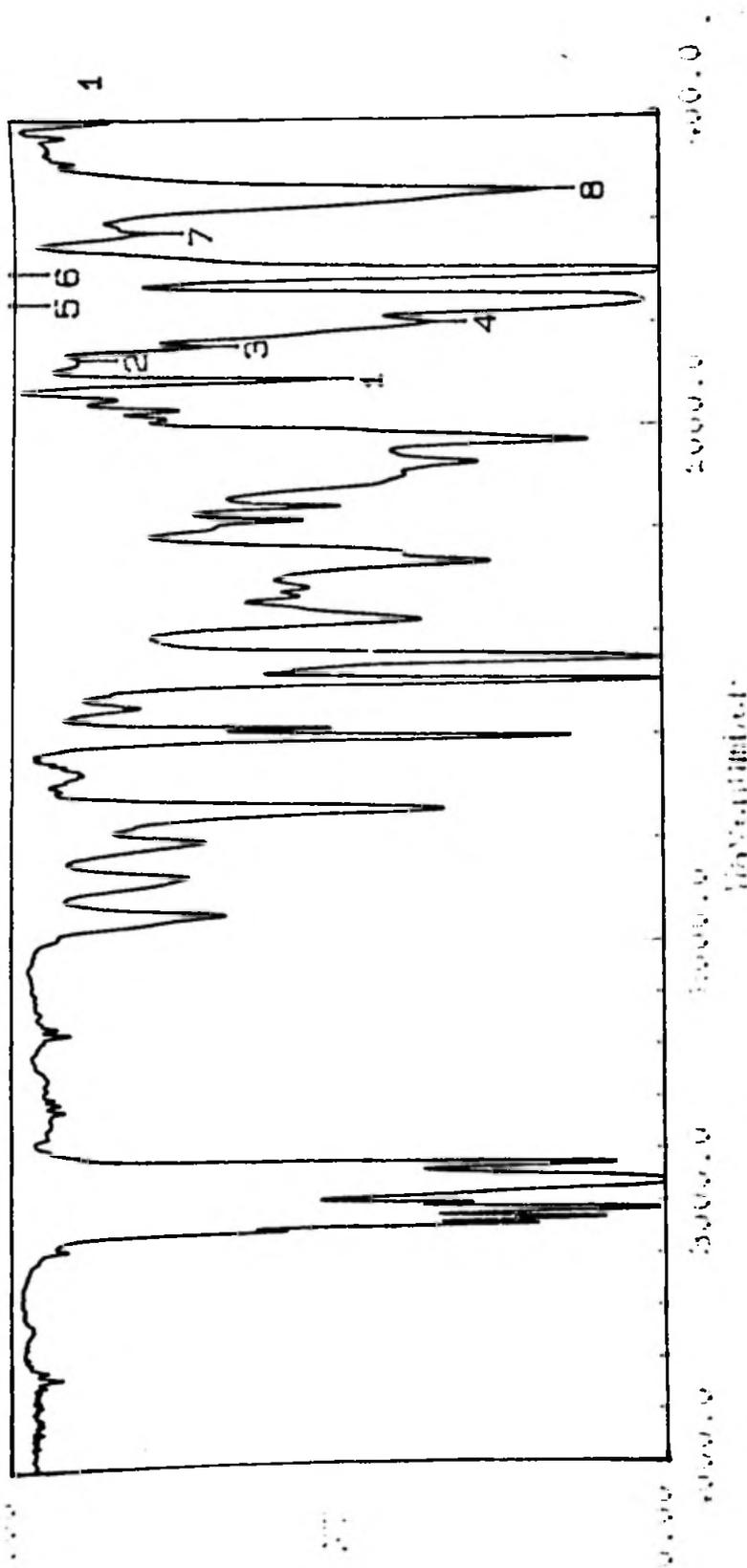
ANEXO IV

ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DAS MISTURAS

COM DIFERENTES COMPOSIÇÕES E

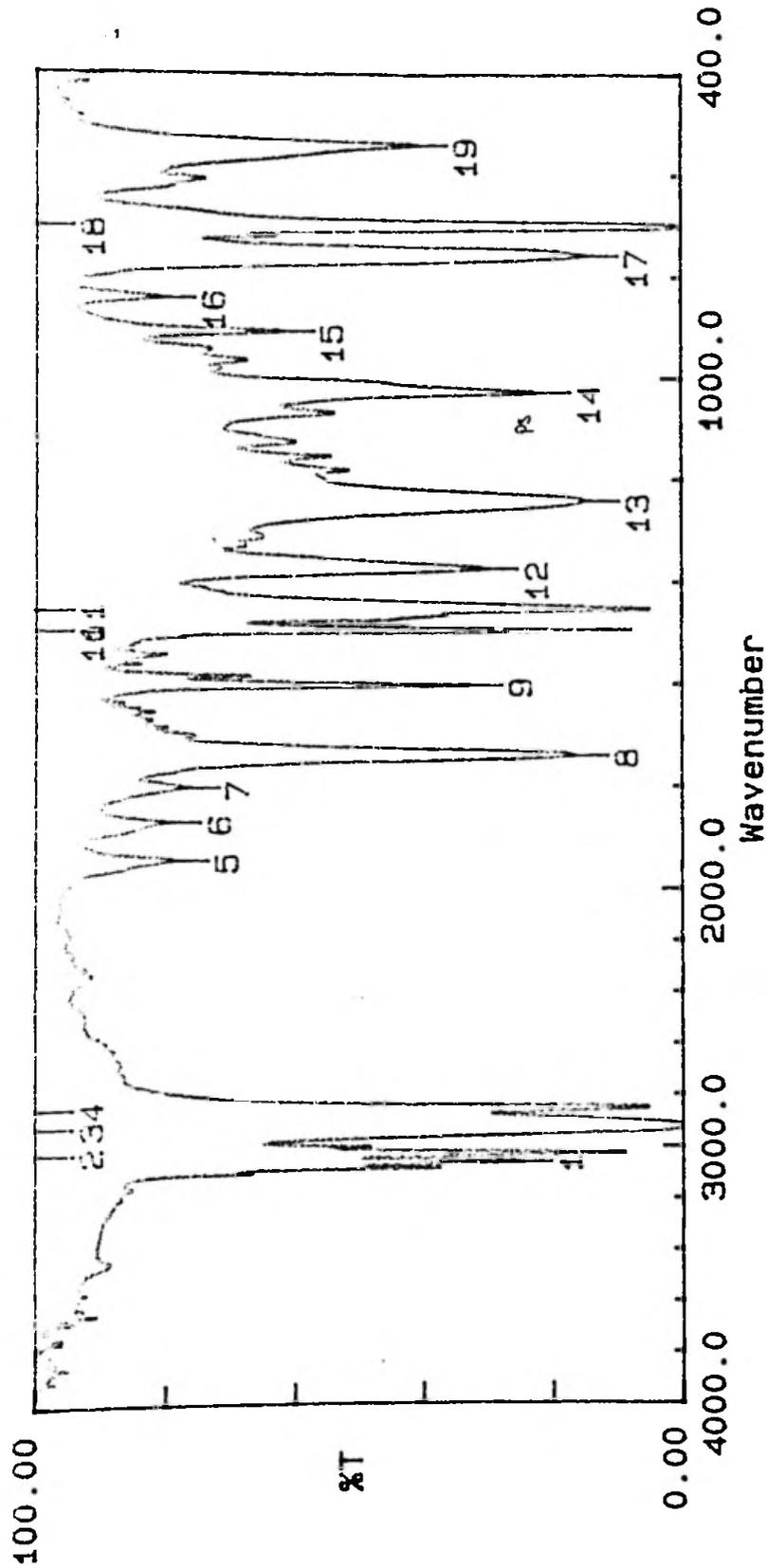
COM DIFERENTES GRAUS DE SULFONAÇÃO

PS/EVA 50/50



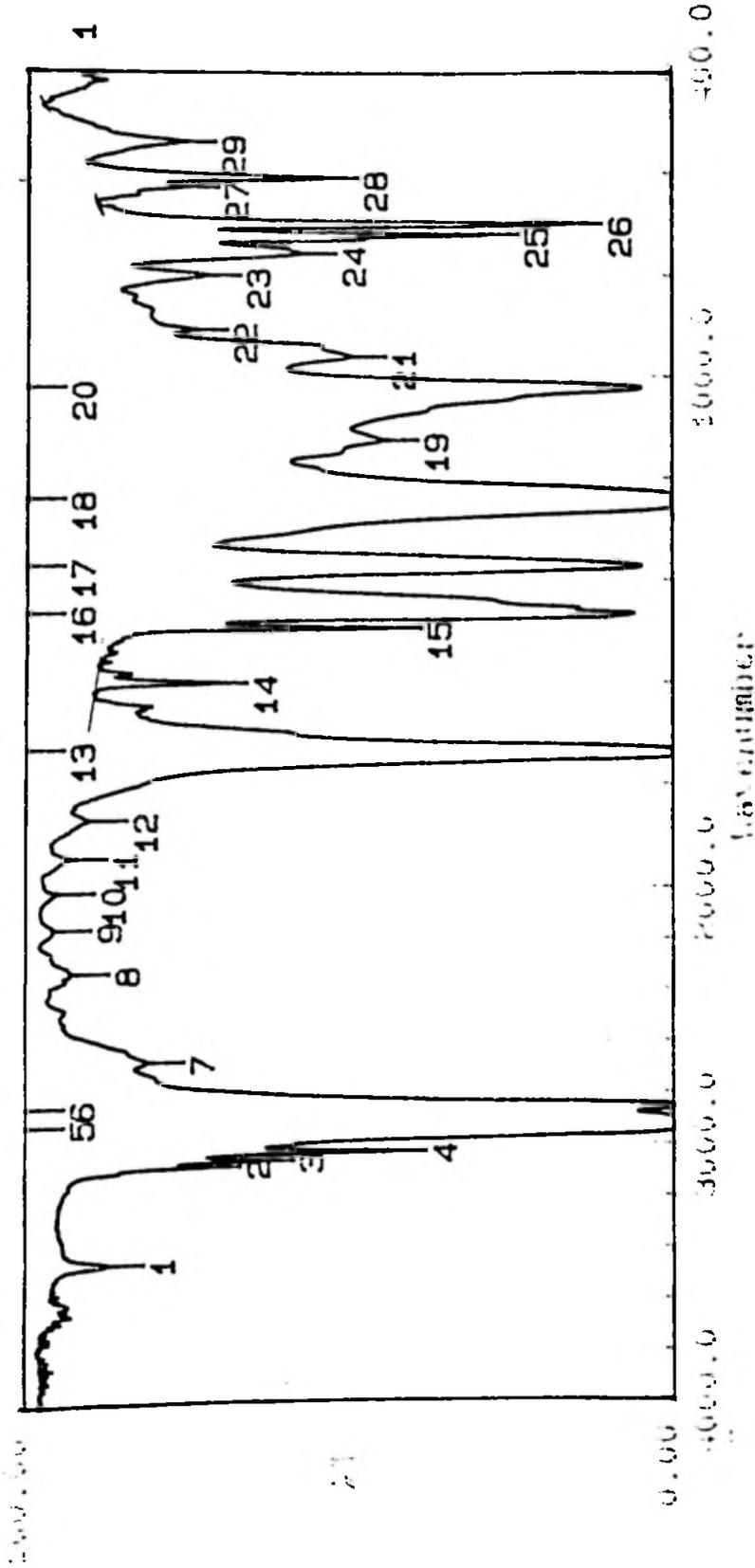
Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00					
Peak table											
1:	906.65	(53.3)	2:	866.14	(89.6)	3:	841.07	(71.0)	4:	796.70	(35.8)
5:	758.12	(2.5)	6:	698.32	(0.6)	7:	621.15	(79.4)	8:	540.13	(19.0)

HSPS-22/EVA 50/50



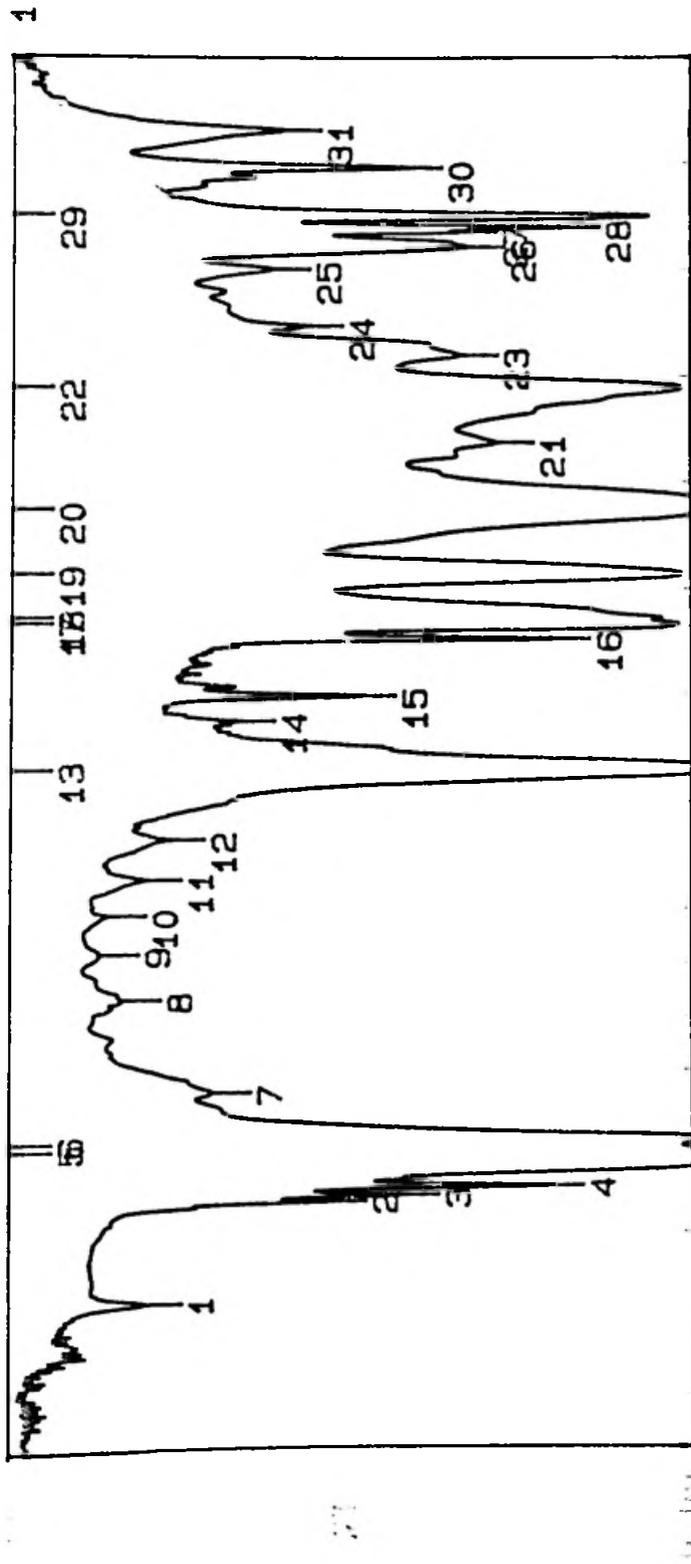
Condition		upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00
Peak table							
1:	3060.44	(26.0)	2:	3026.68	(9.0)	3:	2924.44 (0.4)
5:	1943.52	(79.2)	6:	1869.25	(80.3)	7:	1801.73 (77.6)
9:	1601.11	(33.5)	10:	1493.09	(7.8)	11:	1452.57 (5.0)
13:	1241.34	(15.4)	14:	1028.18	(23.0)	15:	906.65 (62.8)
17:	757.15	(15.6)	18:	700.25	(0.8)	19:	540.13 (42.1)
						4:	2851.14 (5.4)
						8:	1740.00 (17.3)
						12:	1372.52 (31.1)
						16:	841.07 (81.4)

ZnSPS-22/EVA 20/80



Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00		
Peak table								
1:	3455.89	(87.9)	2:	3082.62	(73.1)	3:	3060.44	(64.8)
5:	2922.51	(0.1)	6:	2851.14	(0.1)	7:	2678.49	(81.8)
9:	2161.50	(95.9)	10:	2018.75	(95.4)	11:	1943.52	(93.5)
13:	1732.29	(0.1)	14:	1601.11	(72.0)	15:	1493.09	(44.8)
17:	1371.55	(5.0)	18:	1240.38	(0.1)	19:	1125.60	(45.3)
21:	960.67	(50.3)	22:	907.62	(75.1)	23:	800.56	(73.1)
25:	719.54	(29.9)	26:	698.32	(16.8)	27:	627.91	(76.6)
						28:	608.62	(54.8)
						4:	3025.72	(44.2)
						8:	2332.22	(93.2)
						12:	1869.25	(90.5)
						16:	1464.15	(6.1)
						20:	1021.43	(5.0)
						24:	757.15	(58.1)

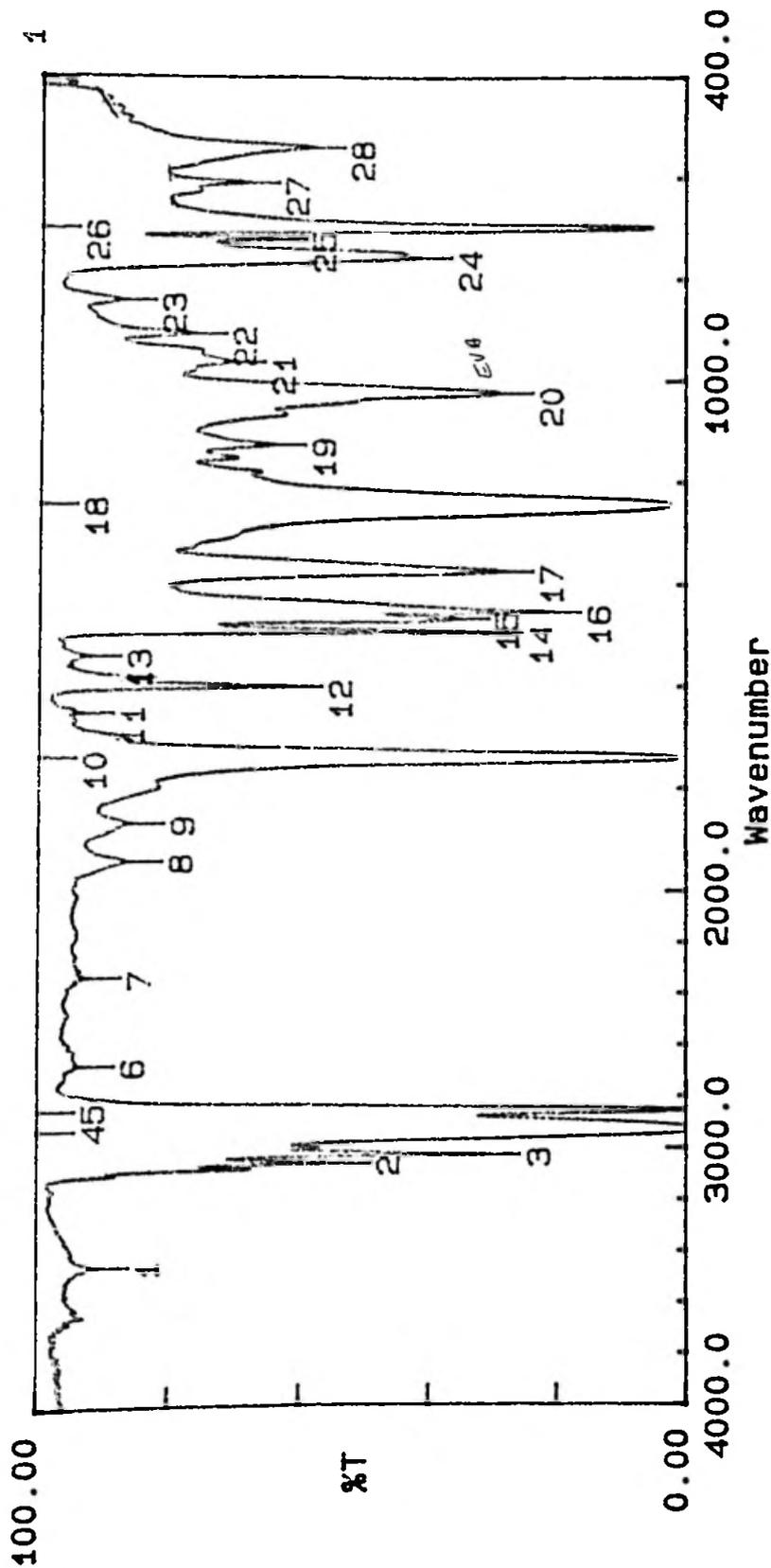
ZnSPS-22/EVA 40/60



Condition upper 100.00 lower 0.00 depth 1.00
 Peak table

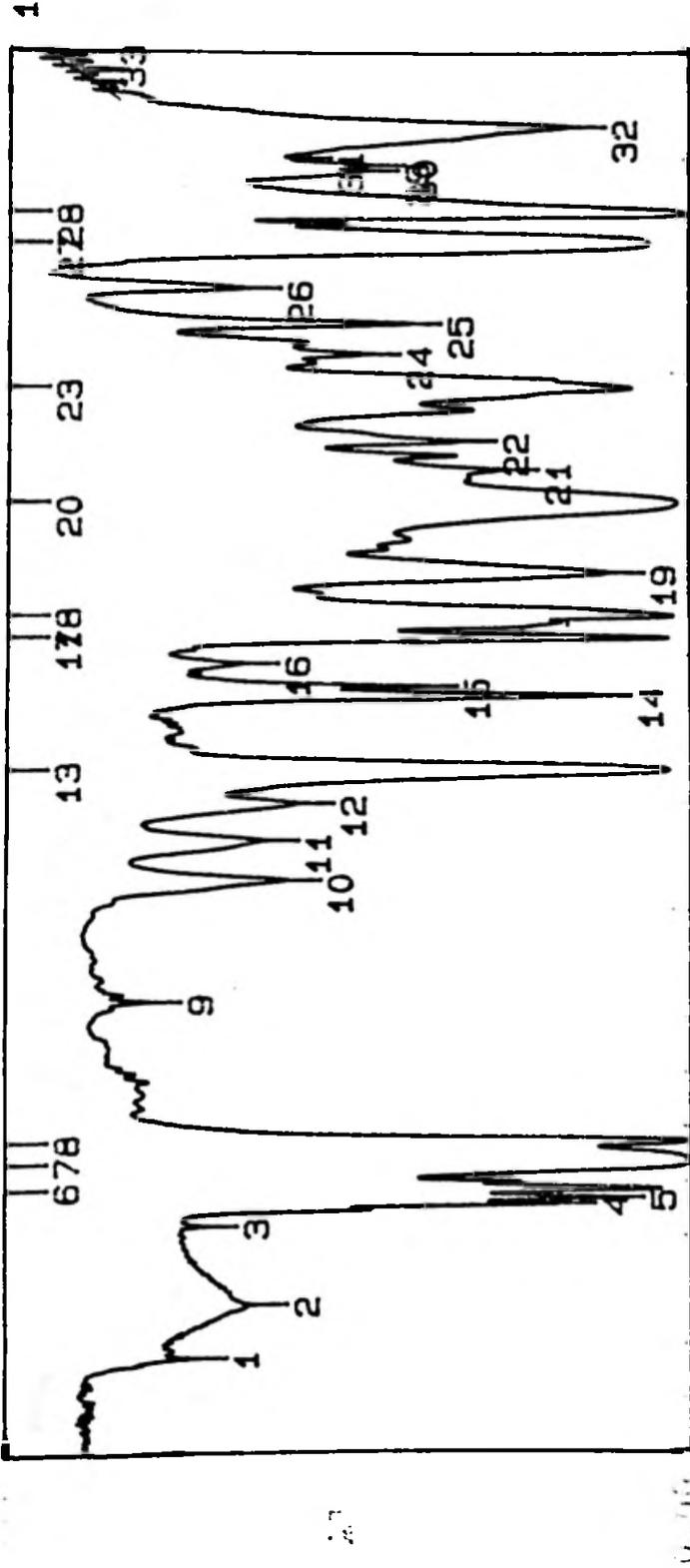
Peak	upper 100.00	lower 0.00	depth 1.00
1:	3455.89 (81.0)	2:	3082.62 (54.1)
5:	2891.65 (0.0)	6:	2863.68 (0.0)
9:	2162.47 (87.3)	10:	2018.75 (86.3)
13:	1739.04 (0.0)	14:	1648.37 (67.3)
17:	1464.15 (2.1)	18:	1453.54 (4.7)
21:	1126.57 (29.4)	22:	1021.43 (1.7)
25:	800.56 (62.2)	26:	757.15 (33.6)
4:	3026.68 (22.1)	3:	3060.44 (43.4)
8:	2332.22 (84.1)	7:	2678.49 (71.0)
12:	1869.25 (77.7)	11:	1943.52 (81.0)
16:	1493.09 (21.0)	15:	1601.11 (49.7)
20:	1250.99 (0.1)	19:	1371.55 (1.6)
24:	906.65 (57.4)	23:	961.63 (34.7)
28:	720.50 (19.6)	27:	729.18 (34.8)

ZnSPS-22/EVA 50/50



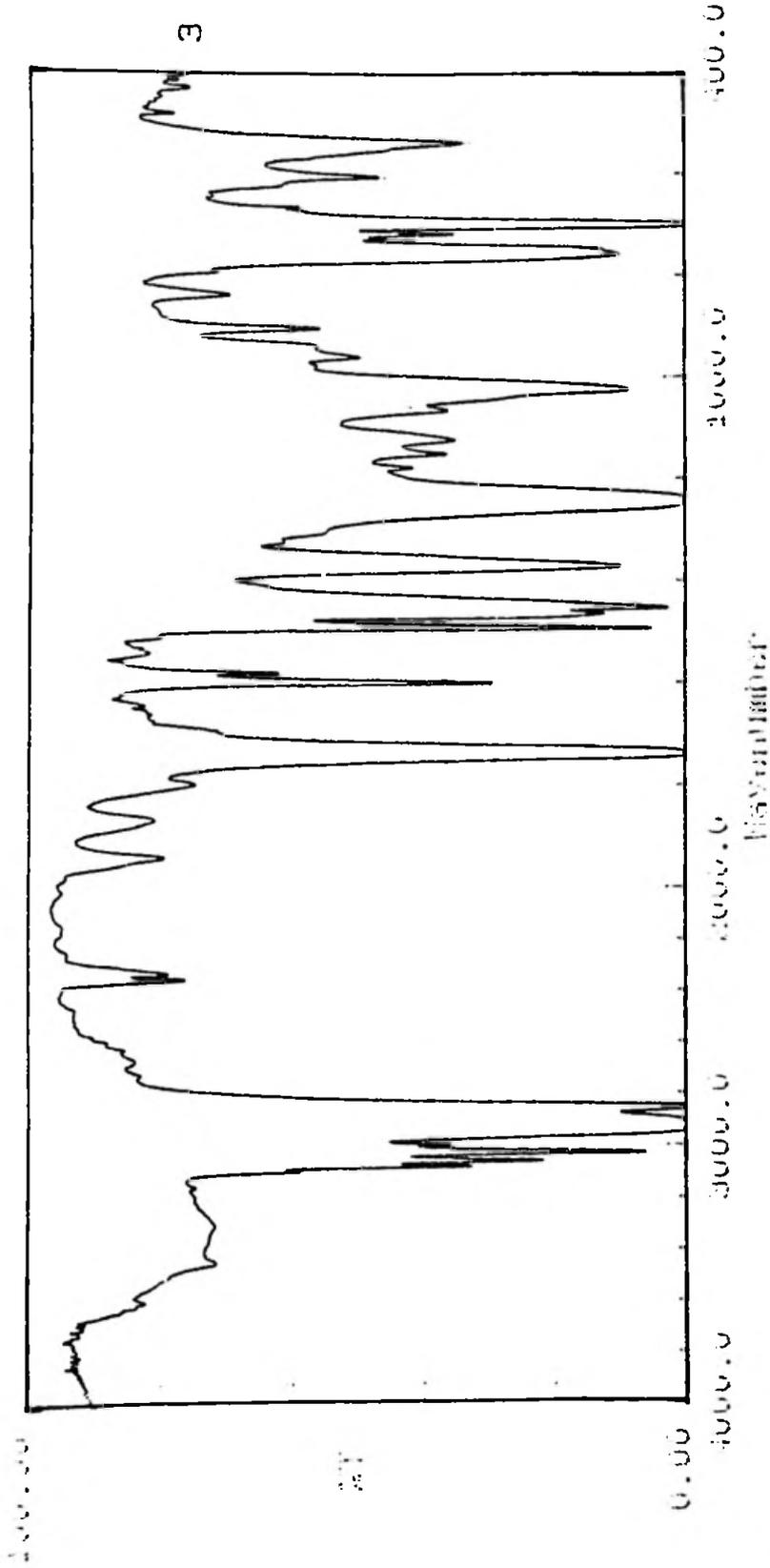
Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00
Peak table	1:	3455.89 (91.7)	2:	3059.47 (54.9)	3:	3024.75 (31.4)
	5:	2851.14 (0.4)	6:	2678.49 (94.0)	7:	2335.12 (93.0)
	9:	1868.29 (86.5)	10:	1740.00 (1.2)	11:	1652.23 (94.2)
	13:	1540.35 (93.2)	14:	1492.12 (31.2)	15:	1465.11 (36.4)
	17:	1372.52 (29.5)	18:	1243.27 (2.4)	19:	1127.53 (65.0)
	21:	962.60 (71.3)	22:	906.65 (77.3)	23:	840.10 (88.2)
	25:	720.50 (65.0)	26:	697.35 (5.1)	27:	609.58 (69.3)
					28:	539.17 (59.1)
					4:	2929.26 (0.1)
					8:	1941.59 (86.7)
					12:	1601.11 (62.3)
					16:	1452.57 (22.1)
					20:	1023.36 (29.6)
					24:	756.19 (42.3)

ZnSPS-22/EVA 80/20



Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00		
Peak table								
1:	3648.80	(73.9)	2:	3452.04	(65.0)	3:	3163.64	(72.4)
5:	3060.44	(13.1)	6:	3025.72	(4.8)	7:	2930.23	(0.8)
9:	2337.04	(80.6)	10:	1943.52	(60.1)	11:	1870.21	(63.4)
13:	1740.00	(3.5)	14:	1601.11	(14.9)	15:	1583.75	(40.1)
17:	1493.09	(3.7)	18:	1452.57	(2.9)	19:	1372.52	(13.0)
21:	1181.54	(28.4)	22:	1127.53	(34.5)	23:	1027.22	(9.1)
25:	906.65	(42.5)	26:	841.07	(66.2)	27:	757.15	(6.3)
4:	3082.62	(20.2)	8:	2851.14	(1.1)	12:	1801.73	(58.2)
16:	1541.31	(66.4)	20:	1242.31	(2.3)	24:	964.53	(48.6)
28:	700.25	(1.0)						

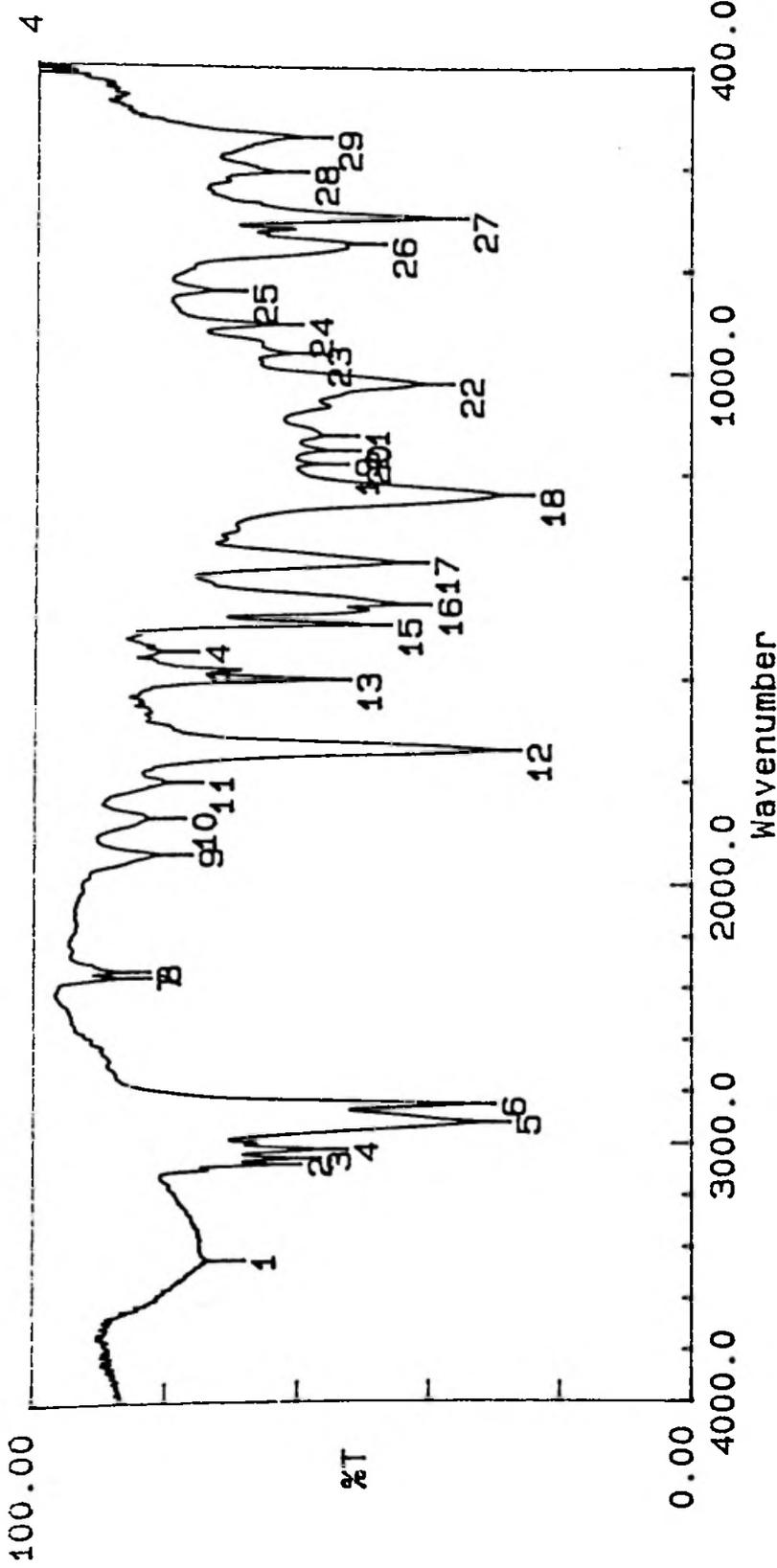
ZnSPS-44/EVA 50/50



FTIR Spectrum of ZnSPS-44/EVA 50/50

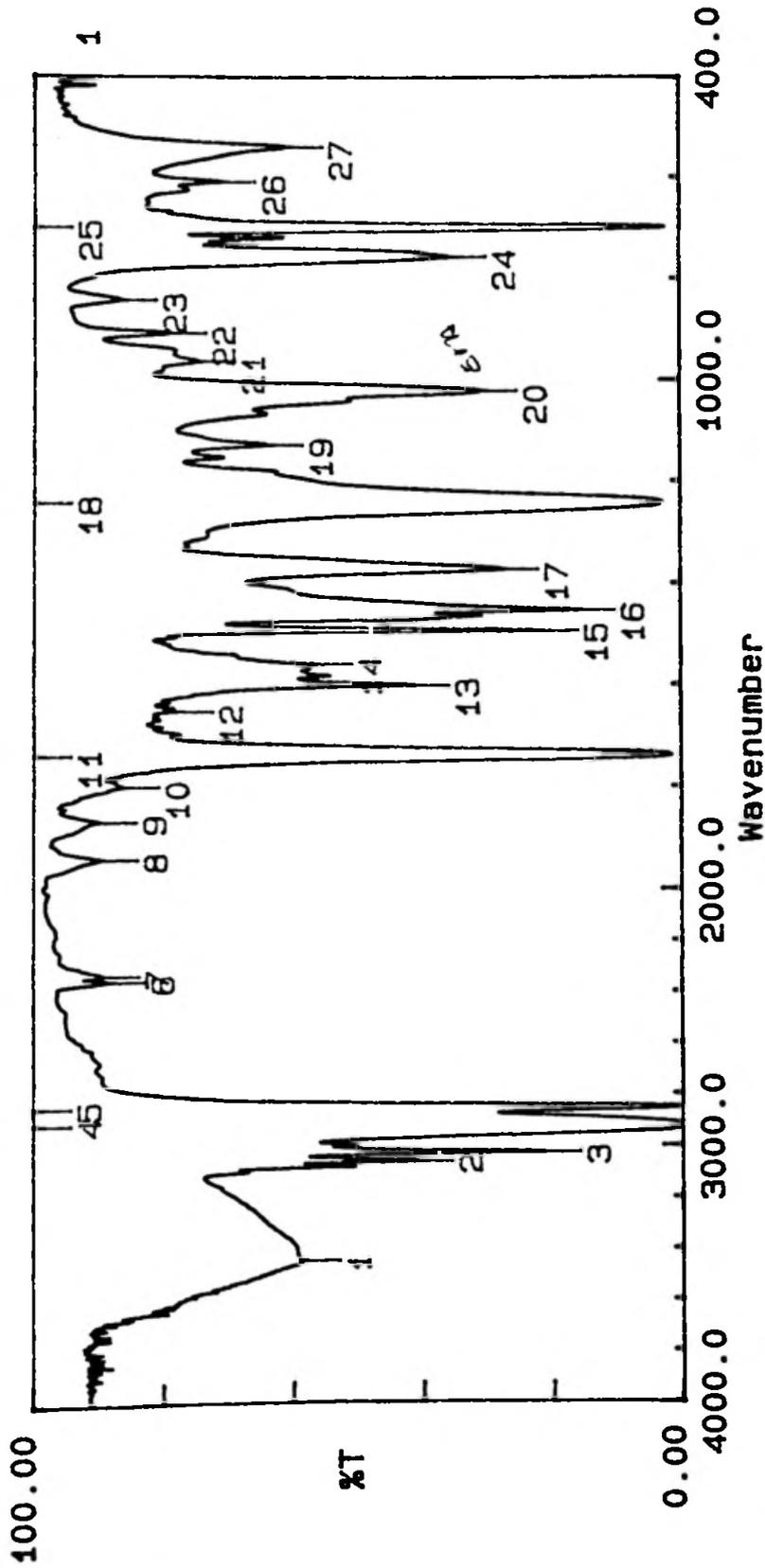
The spectrum shows characteristic absorption bands for the material. The x-axis represents the wavenumber in cm⁻¹, ranging from 4000.0 to 400.0. The y-axis represents the transmittance, ranging from 0.00 to 100.00.

Key features include a strong absorption band around 1700 cm⁻¹, characteristic of carbonyl groups, and several peaks in the fingerprint region (below 1500 cm⁻¹) corresponding to the complex molecular structure of the ZnSPS-44/EVA 50/50 composite.

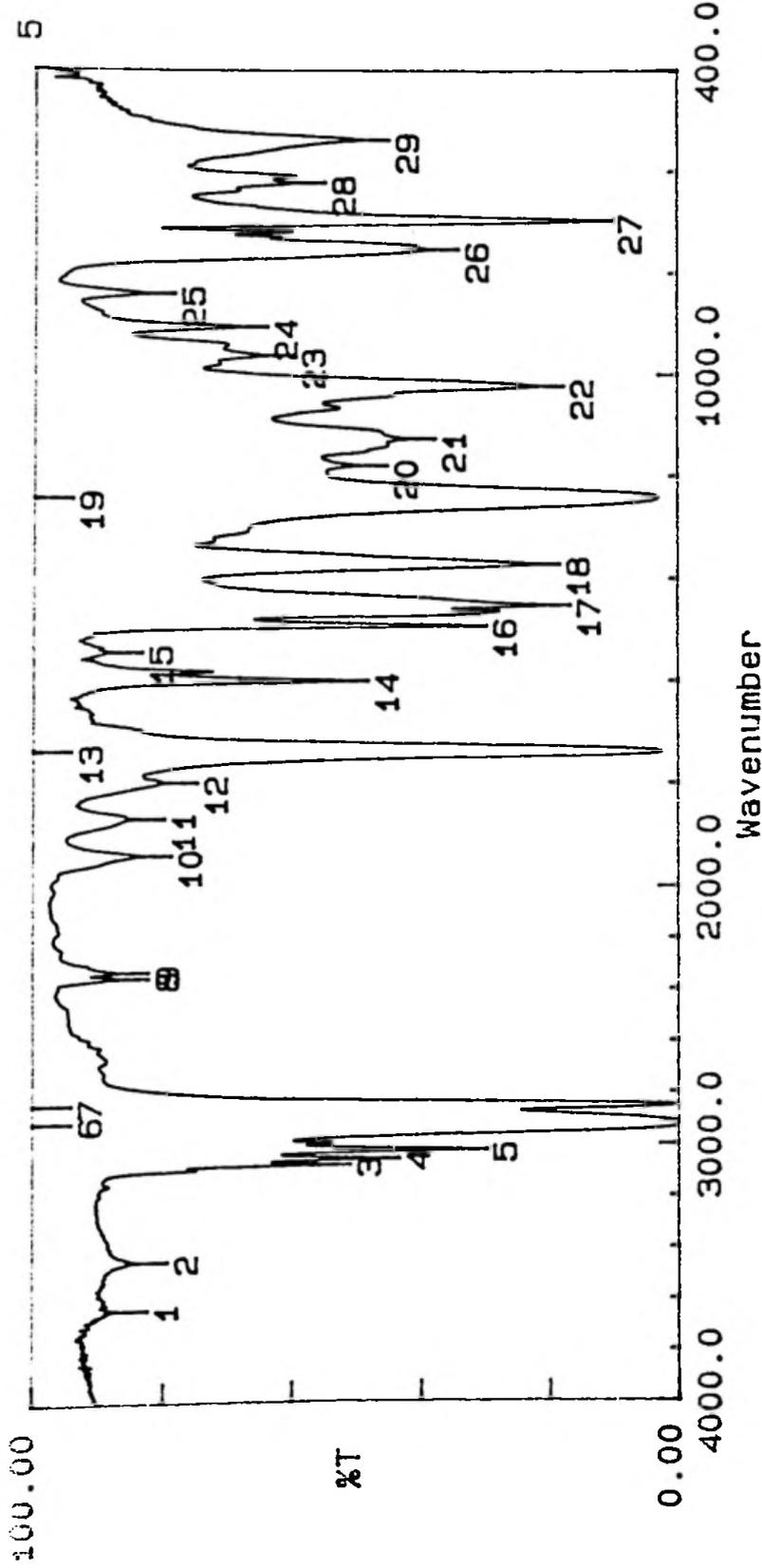


Condition	Y upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00	
Peak table	1:	3453.96 (74.0)	2:	3082.62 (65.4)	3:	3060.44 (62.5)	4:
	5:	2919.62 (33.6)	6:	2850.17 (35.8)	7:	2361.16 (88.2)	8:
	9:	1942.55 (82.0)	10:	1872.14 (83.1)	11:	1802.70 (80.5)	12:
	13:	1601.11 (58.1)	14:	1547.10 (81.2)	15:	1493.09 (51.9)	16:
	17:	1371.55 (46.2)	18:	1239.41 (30.1)	19:	1181.54 (58.5)	20:
	21:	1125.60 (57.0)	22:	1022.40 (42.4)	23:	963.56 (62.8)	24:
	25:	841.07 (74.2)	26:	747.51 (52.9)	27:	696.39 (40.4)	28:
							3025.72 (58.4)
							2337.04 (88.3)
							1738.07 (32.1)
							1452.57 (45.7)
							1154.54 (56.8)
							906.65 (65.6)
							607.65 (64.8)

NaSPS-22/EVA 50/50

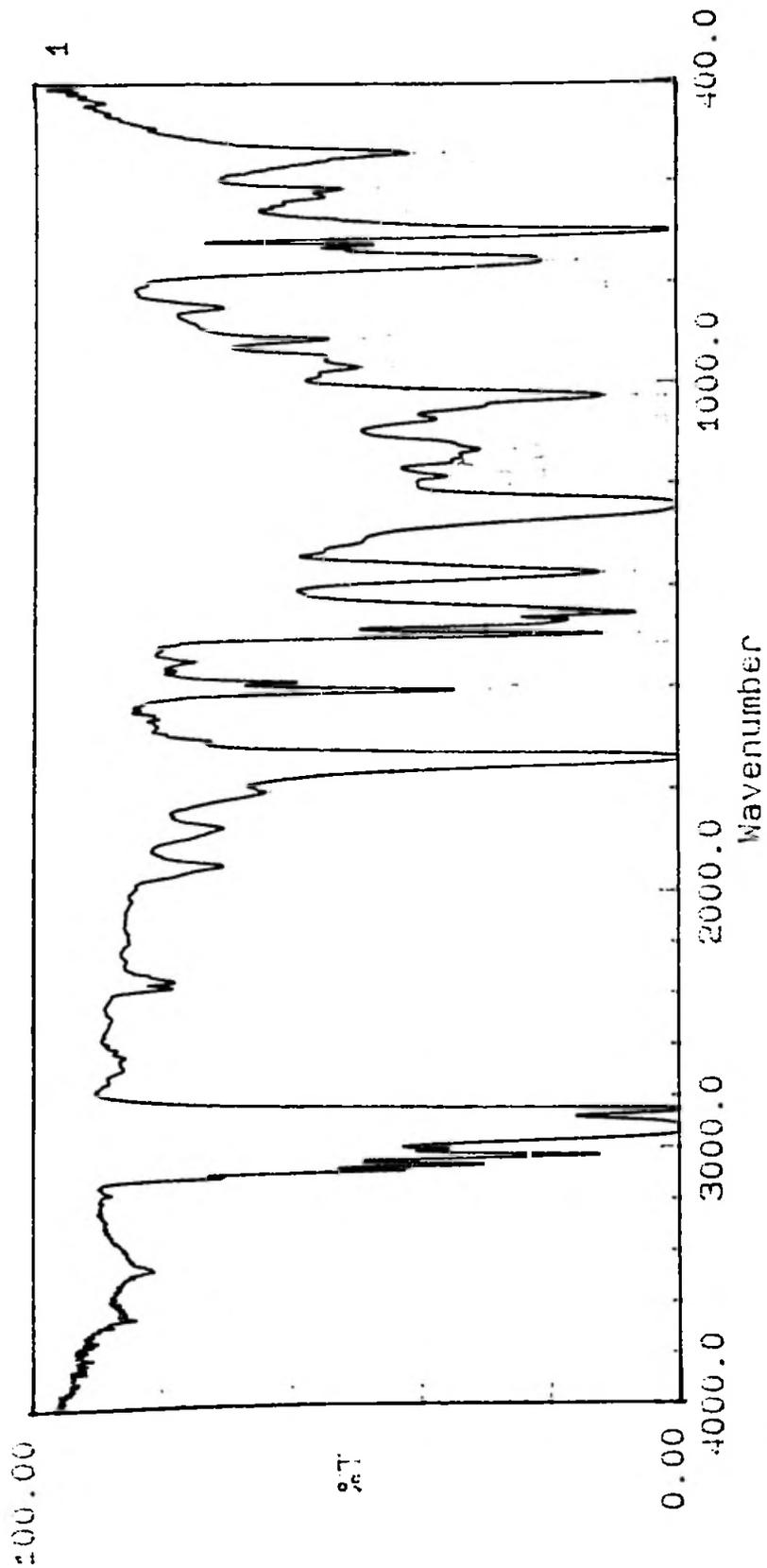


NaSPS-37/EVA 50/50



Condition	upper	100.00	lower	0.00	depth	1.00					
Peak table											
1:	3643.98	(88.3)	2:	3455.89	(85.2)	3:	3082.62	(56.8)	4:	3060.44	(49.3)
5:	3025.72	(35.8)	6:	2921.55	(0.2)	7:	2851.14	(1.0)	8:	2361.16	(88.1)
9:	2337.04	(88.1)	10:	1942.55	(84.7)	11:	1871.18	(85.7)	12:	1800.77	(80.6)
13:	1740.00	(2.7)	14:	1601.11	(54.1)	15:	1545.17	(89.2)	16:	1493.09	(35.8)
17:	1452.57	(22.7)	18:	1372.52	(24.3)	19:	1243.27	(3.3)	20:	1180.58	(51.1)
21:	1128.49	(43.7)	22:	1024.33	(23.7)	23:	963.56	(65.4)	24:	906.65	(69.8)
25:	841.07	(84.3)	26:	755.22	(40.1)	27:	697.35	(16.1)	28:	624.05	(60.8)

NaSPS-44/EVA 50/50



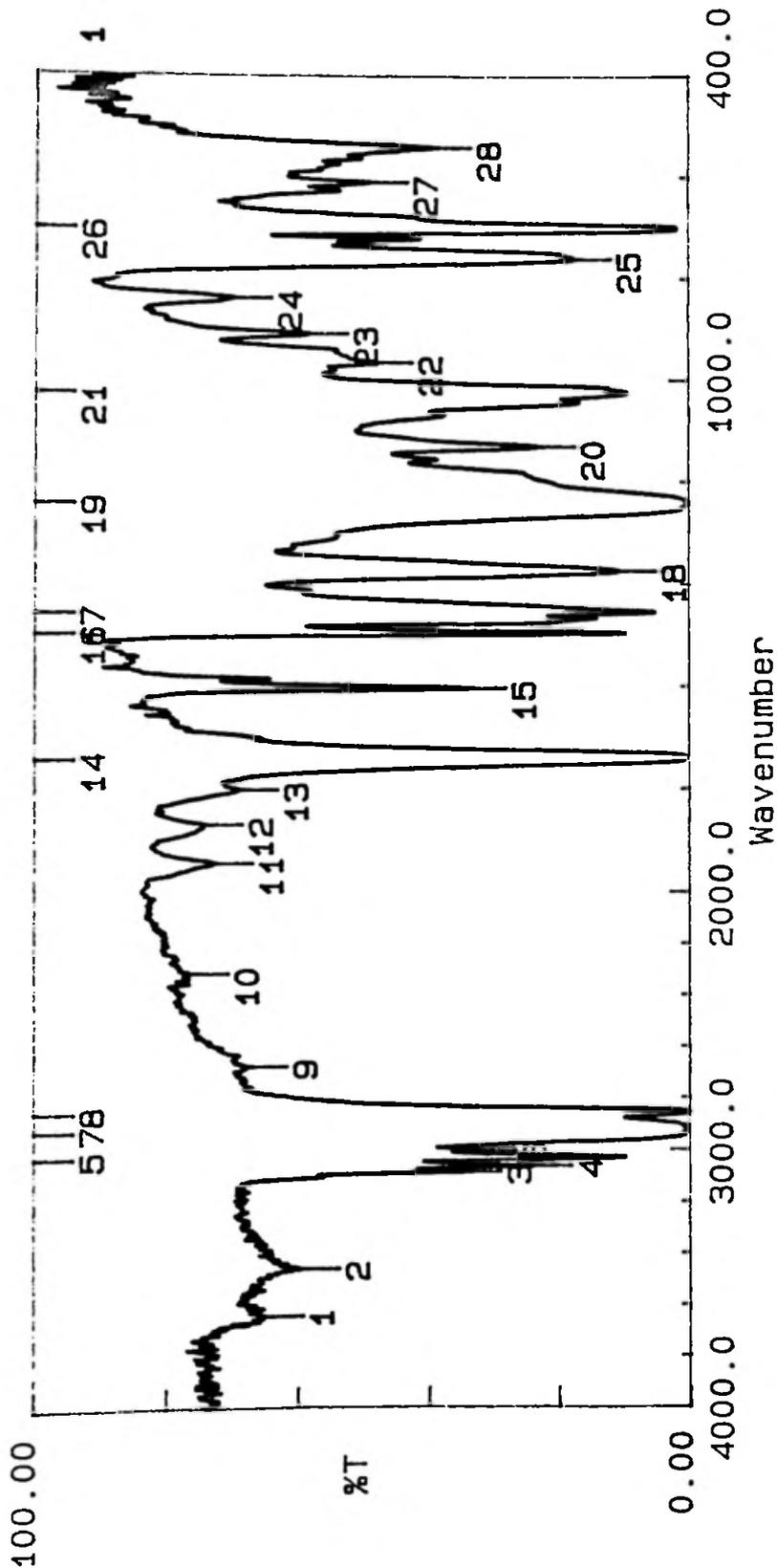
Condition

Upper 100.00 Lower 0.00 depth 1.00

Peak table

Wavenumber	Depth	Wavenumber	Depth
1: 2700.60 (64.1)	22	1740.00 (0.1)	51
2: 1600.00 (11.0)	66	1572.10 (12.6)	61
3: 1200.00 (10.0)	102	1054.50 (12.0)	121
4: 1000.00 (11.1)	218	740.10 (12.3)	162
5: 800.00 (10.0)	302	607.00 (1.1)	202
		400.00 (75.0)	242
		300.00 (0.4)	282
		200.00 (40.0)	322
		100.00 (1.1)	362

NaSPS-66/EVA 50/50



Condition

upper 100.00 lower 0.00 depth 1.00

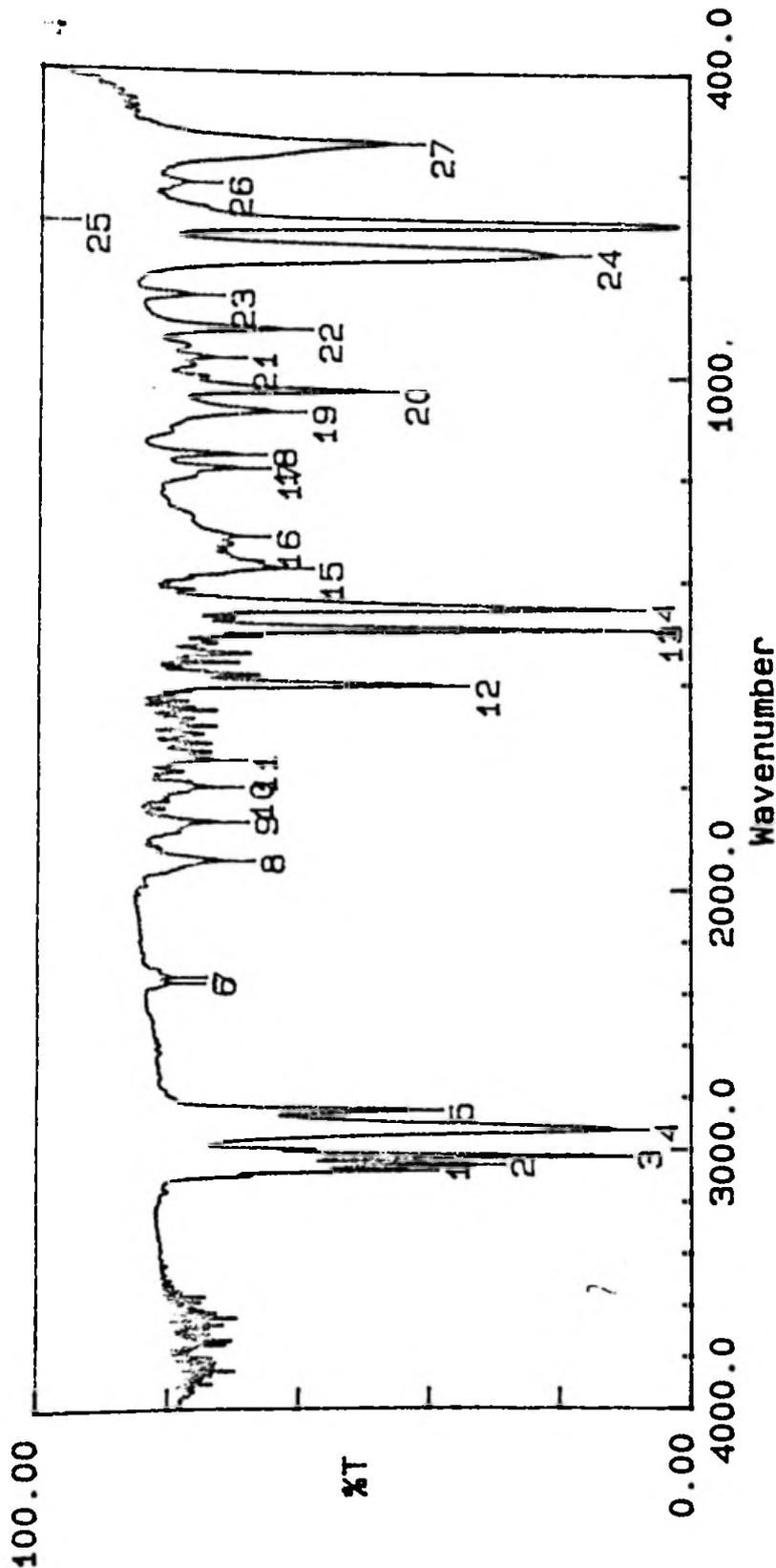
Peak table

Peak	Wavenumber	Depth
1:	3641.08	(65.2)
5:	3025.72	(10.0)
9:	2675.59	(67.7)
13:	1799.80	(69.1)
17:	1452.57	(5.4)
21:	1023.36	(9.6)
25:	759.08	(18.0)
2:	3456.86	(59.7)
6:	3000.64	(32.6)
10:	2312.93	(76.6)
14:	1740.00	(0.6)
18:	1372.52	(11.1)
22:	963.56	(48.6)
26:	700.25	(2.0)
3:	3082.62	(35.0)
7:	2924.44	(0.2)
11:	1942.55	(72.9)
15:	1601.11	(34.1)
19:	1239.41	(0.0)
23:	906.65	(58.5)
27:	608.62	(49.4)
4:	3060.44	(24.1)
8:	2852.10	(0.2)
12:	1867.32	(74.5)
16:	1493.09	(9.8)
20:	1129.46	(23.5)
24:	836.24	(70.2)
28:	540.13	(39.6)

ANEXO V

ESPECTROS NO INFRAVERMELHO DO PS, EVA E HSPS COM DIFERENTES GRAUS DE SULFONAÇÃO

PS



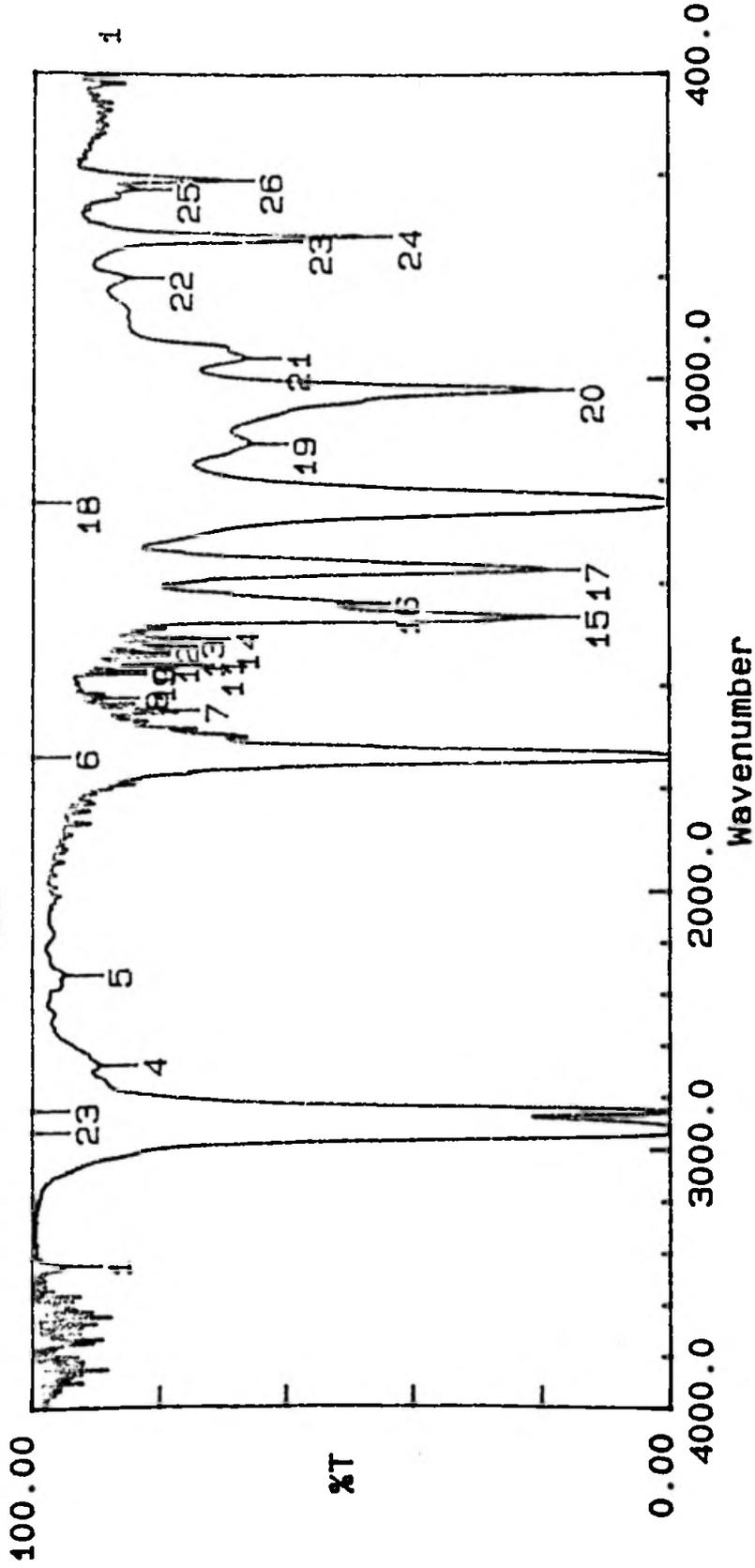
Condition

upper 100.00 lower 0.00 depth 1.00

Peak table

Peak	Wavenumber	Depth	Peak	Wavenumber	Depth
1:	3082.62 (44.3)	2:	3060.44 (34.2)	3:	3026.68 (15.0)
5:	2850.17 (43.6)	6:	2360.19 (80.1)	7:	2338.01 (80.0)
9:	1869.25 (73.7)	10:	1801.73 (74.5)	11:	1749.65 (73.9)
13:	1493.09 (11.7)	14:	1452.57 (12.7)	15:	1374.45 (63.8)
17:	1181.54 (70.4)	18:	1154.54 (71.0)	19:	1069.66 (65.0)
21:	964.53 (74.2)	22:	906.65 (64.0)	23:	842.03 (77.6)
25:	699.28 (1.6)	26:	621.15 (78.0)	27:	540.13 (46.8)
				4:	2924.44 (12.4)
				8:	1943.52 (72.7)
				12:	1602.08 (39.7)
				16:	1313.68 (70.4)
				20:	1028.18 (50.7)
				24:	757.15 (21.0)

EVA



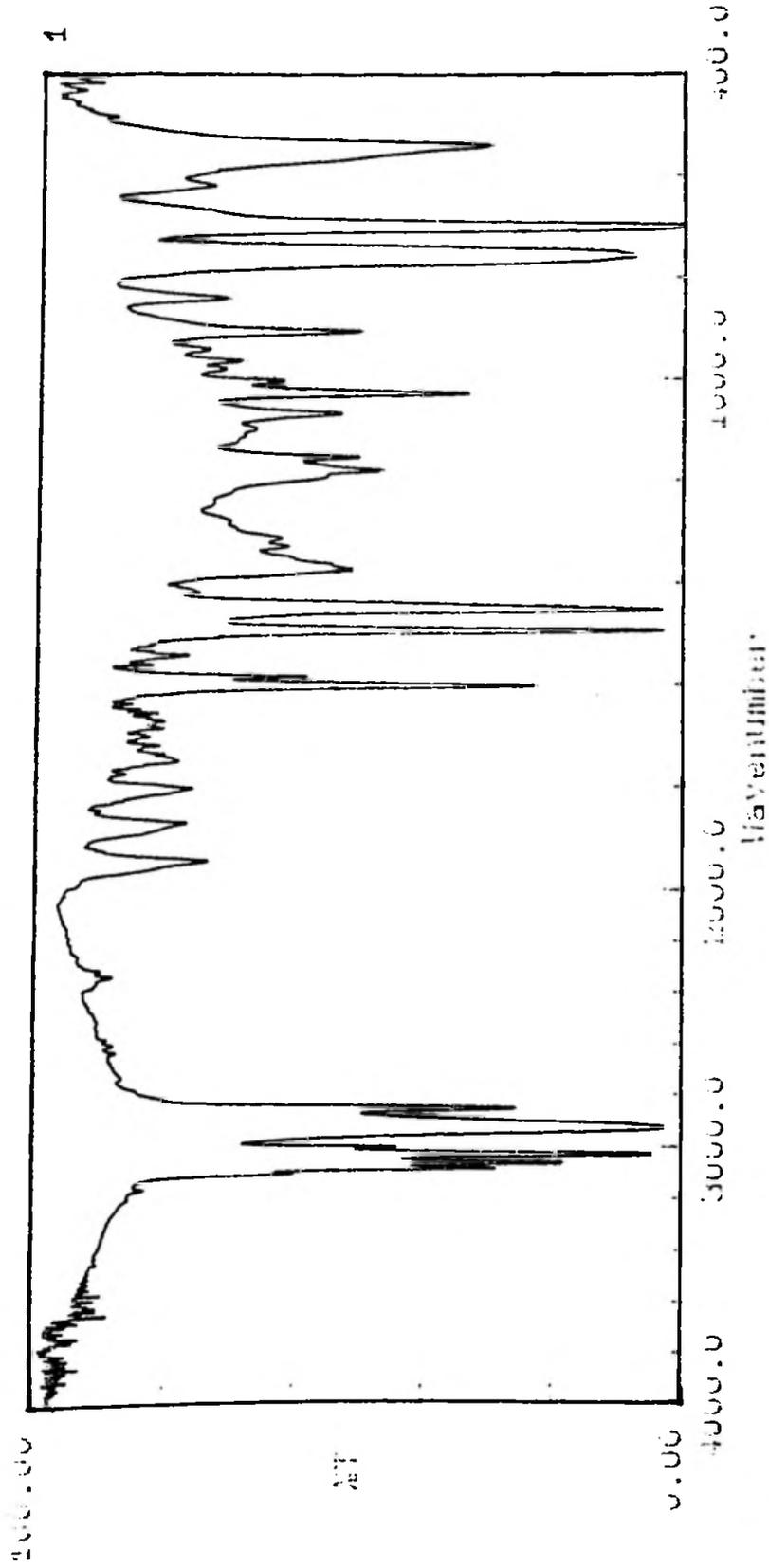
Condition

upper 100.00 lower 0.00 depth 1.00

Peak table

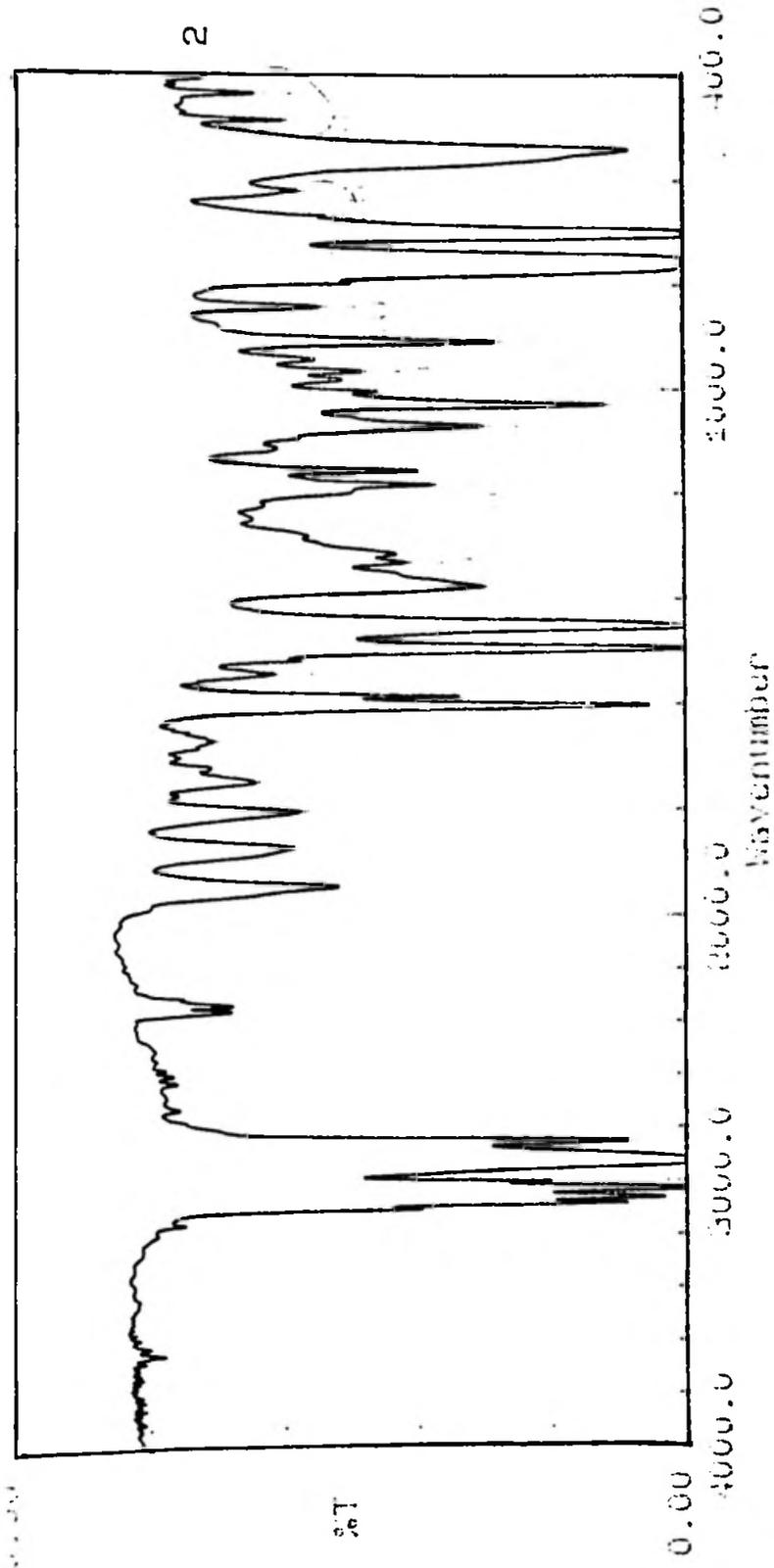
Peak	Wavenumber	Depth					
1:	3448.18 (95.0)	2:	2932.16 (0.2)	3:	2848.24 (0.2)	4:	2674.63 (89.4)
5:	2322.58 (94.8)	6:	1739.04 (0.1)	7:	1647.41 (79.5)	8:	1623.30 (89.1)
9:	1577.00 (88.0)	10:	1570.25 (88.1)	11:	1559.64 (77.2)	12:	1533.60 (84.3)
13:	1522.02 (80.2)	14:	1507.55 (74.7)	15:	1464.15 (19.7)	16:	1437.14 (49.4)
17:	1372.52 (19.7)	18:	1243.27 (0.3)	19:	1127.53 (65.7)	20:	1021.43 (20.5)
21:	958.74 (66.6)	22:	801.52 (85.4)	23:	729.18 (63.1)	24:	719.54 (49.0)
25:	627.91 (84.3)	26:	608.62 (71.0)				

HSPS-37



Wavenumber (cm⁻¹)	Assignment
3000.0	ν C-H (aromatic)
2900.0	ν C-H (aliphatic)
1700.0	ν C=O (ketone)
1600.0	ν C=C (aromatic)
1500.0	ν C=C (aromatic)
1450.0	ν C-O (ester)
1400.0	ν C=C (aromatic)
1380.0	ν C-O (ester)
1300.0	ν C-O (ester)
1250.0	ν C-O (ester)
1100.0	ν C-O (ester)
1050.0	ν C-O (ester)
1000.0	ν C-O (ester)
950.0	ν C-O (ester)
900.0	ν C-O (ester)
850.0	ν C-O (ester)
800.0	ν C-O (ester)
750.0	ν C-O (ester)
700.0	ν C-O (ester)
650.0	ν C-O (ester)
600.0	ν C-O (ester)
550.0	ν C-O (ester)
500.0	ν C-O (ester)
450.0	ν C-O (ester)
400.0	ν C-O (ester)

HSPS-44



Wavenumber	Assignment	Wavenumber	Assignment
3400.0	O-H stretch	2950.0	C-H stretch
2950.0	C-H stretch	1700.0	C=O stretch
1700.0	C=O stretch	1600.0	C=C stretch
1600.0	C=C stretch	1500.0	C-O stretch
1500.0	C-O stretch	1450.0	C-O stretch
1450.0	C-O stretch	1400.0	C-O stretch
1400.0	C-O stretch	1350.0	C-O stretch
1350.0	C-O stretch	1300.0	C-O stretch
1300.0	C-O stretch	1250.0	C-O stretch
1250.0	C-O stretch	1200.0	C-O stretch
1200.0	C-O stretch	1150.0	C-O stretch
1150.0	C-O stretch	1100.0	C-O stretch
1100.0	C-O stretch	1050.0	C-O stretch
1050.0	C-O stretch	1000.0	C-O stretch