

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MORFOLOGIA DE IONÔMERO E/MMA-NA⁺ PROPOSTA POR
TÉCNICAS TERMO-ÓPTICAS

German Dario Gomez Higuira

São Carlos
2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

MORFOLOGIA DE IONÔMERO E/MMA-NA⁺ PROPOSTA POR
TÉCNICAS TERMO-ÓPTICAS

German Dario Gomez Higuira

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2017

DEDICATÓRIA

A minha Mãe, Gloria.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais, Universidad de Antioquia (UdeA), 2015.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato German Dario Gomez Higueta, realizada em 19/10/2017:

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
UFSCar

Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
UFSCar

Prof. Dr. José Ricardo Tarpani
USP

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Professor Sebastião Canevarolo Jr.

Ao PPGCEM e a Universidade Federal de São Carlos.

A minha família.

À empresa Simex S.A.S por ter me instigado a dúvida inicial.

Aos meus caros colegas de grupo, Thiago, Felipe, Luciana, Luís, Rayana, Lucivan, Rachel.

Ao Marcelo, Geraldo, Fernando e a Itame, por sempre serem prestativos e atenciosos.

Ao Osvaldo, Lourival, Osvaldinho, Fernando pela ajuda nos equipamentos e pelas risadas depois de cada rodada do brasileirão.

Aos meus colegas da área de polímeros.

Ao pessoal com o qual morei durante esse tempo todo, Gui, Vito, Lucas, Gian, Akio, Geovane, Igor, Paulo.

A todas as pessoas que conheci e me apoiaram de alguma forma durante essa caminhada.

À CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

O pico endotérmico em baixa temperatura (DSC) mostrado por ionômeros de poli(etileno/ácido metacrílico) (E/MAA) neutralizado com íons de sódio foi apresentado como o resultado de duas transformações morfológicas diferentes e dependentes: a relaxação dos agregados iônicos e o reordenamento molecular dos segmentos da cadeia de etileno. Estes dois eventos foram separados por meio da aplicação de um tratamento hidrotérmico, o qual inchou os clusters iônicos e permitiu o espessamento dos cristais secundários de PE. A água plastifica os agregados iônicos, o que diminui a sua temperatura de transição vítrea. Por outro lado, o pico endotérmico associado ao reordenamento molecular dos cristais secundários deslocou-se independentemente para temperaturas maiores. A relaxação dos agregados iônicos foi detectada pela análise térmica estática (DSC) e dinâmica (DMTA). O reordenamento dos segmentos de etileno foi monitorado opticamente por meio da variação da intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada e por difração de Raio-X. Além disso, observou-se que os cristais primários e secundários de PE apresentaram maior empacotamento nas cadeias de PE, após os recozimentos secos e úmidos, devido à expulsão de unidades de comonômero MAA não cristalizável dos imperfeitos quase-cristais iniciais.

Palavras-chave: Ionômeros; transformações morfológicas; relaxação; reordenamento.

MORPHOLOGY OF E/MAA- Na^+ IONOMER BY THERMO-OPTICAL TECHNIQUES

ABSTRACT

The DSC low temperature endothermic peak shown by sodium neutralized poly(ethylene-random-methacrylic acid) (E/MAA) ionomers has been shown here to be the result of two different and dependent morphological transformations, i.e. relaxation of the ionic aggregates and molecular reordering of ethylene chain segments. These two events could be separated by applying a hydrothermal treatment that swells the ionic clusters and allows the thickening the secondary PE crystals. Water plasticizes the ionic aggregates, shifting his glass transition temperature downwards. On the other hand the endothermic peak due to the molecular reordering of the thicker secondary crystals independently shifts upwards. The relaxation of the ionic aggregates was detected either by static (DSC) or dynamic (DMTA) thermal analysis. The reordering of ethylene segments were observed optically following the cross-polarized transmitted light intensity and by X-Ray diffraction pattern. Both, primary and secondary PE crystals, after either dry or wet thermal annealing improve the PE chains packing by expelling out the non-crystallizable methacrylic comonomer mers.

Keywords: Ionomers; morphological transformations; relaxation; reordering.

PUBLICAÇÕES

GÓMEZ, G.D, CANEVAROLO, S.V. Morphology instability under water sorption of EMMA-Na⁺ ionomer using real time thermo-optical techniques. 7th Latin American Conference on Metastable and Nanostructured Materials. NANOMAT 2017, 19 – 22 Março 2017.

GÓMEZ, G, GASPARINI, T.M, CANEVAROLO, S.V. Solid-state evolution of E/MMA-Na⁺ ionomer's morphology under dry and hydrothermal annealing. *Macromolecules* (manuscrito submetido).

ÍNDICE DE ASSUNTOS

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Ionômeros poliméricos	3
2.2 Modelos Morfológicos dos ionômeros	3
2.2.1 Modelo morfológico de Clusters e Multiplets.....	4
2.2.2 Modelo das Transições de Ordem-Desordem dos Clusters iônicos em Ionômeros	6
2.2.3 Modelo de restrição da mobilidade das Cadeias/Multiplets- Clusters.....	9
2.3 Ionômeros semicristalinos.....	11
2.3.1 Ionômeros de Poli(etileno-ácido metacrílico), Surlyn®	12
2.3.2 Morfologia dos ionômeros semicristalinos	12
2.3.3 Efeito da absorção de água nos ionômeros de E/MAA.....	16
2.3.4 Comportamento óptico dos ionômeros semicristalinos	19
2.4 Cristalização em copolímeros de etileno.....	22
2.4.1 Modelo de exclusão	23
2.4.2 Modelo de inclusão uniforme	25
2.4.3 Equação Thomson-Gibbs	26
2.5 Interação da radiação eletromagnética com a matéria.....	27

2.5.1	Refração da radiação	29
2.5.2	Polarização.....	30
2.5.3	O fenômeno de Birrefringência.....	32
2.6	Birrefringência em polímeros.....	37
2.7	Microscopia óptica de luz polarizada	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1	Materiais	41
3.2	Métodos.....	42
3.2.1	Tratamento Hidrotérmico, TH.....	42
3.2.2	Caracterização térmica por calorimetria diferencial de varredura, DSC.....	43
3.2.3	Deconvolução das curvas de DSC	44
3.2.4	Sistema de quantificação do comportamento termo-óptico por Microscopia Óptica de luz Polarizada, q-MOLP	45
3.2.5	Determinação do ordenamento estrutural por Difração de Raio-X, DRX.....	47
3.2.6	Comportamento térmico dinâmico-mecânico, DMTA	48
3.2.7	Fluxograma do procedimento experimental	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1	Comportamento calorimétrico e termo-óptico do ionômero E/MAA-Na ⁺ após recozimento a seco à temperatura ambiente	51
4.2	Modificações Morfológicas no ionômero E/MAA-Na ⁺ após recozimentos a seco.....	56
4.3	Comportamento térmico dinâmico-mecânico do ionômero semicristalino E/MAA-Na ⁺	66
4.4	Modificações morfológicas no ionômero semicristalino E/MAA-Na ⁺ depois do Tratamento Hidrotérmico, TH.....	69
4.5	Desenvolvimento morfológico do ionômero aleatório E/MMA-Na ⁺ em condições secas e úmidas.....	76
5	CONCLUSÕES.....	81
6	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	83
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

APÊNDICE A 93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Curvas de fusão (DSC) para E/MAA-0,60Zn-0,97BAC. 1H primeiro aquecimento, 1C Primeiro resfriamento. Segundo aquecimento depois do armazenamento (a) 5h, (b) 1 dia (c) 3 dias, (d) 9 dias, e (e) 38 dias a temperatura ambiente. [15].....	6
Figura 2.2 Curvas de fusão para E/MAA-0,60Zn-1,21BAC depois de varias temperaturas de recozimento durante 12 horas. a. Sem recozimento, b. 55°C, c. 60°C, d. 70°C, e. 80°C. X% grau de cristalinidade do polietileno. [15].....	7
Figura 2.3 Modelo para a transição ordem-desordem dos clusters ionoméricos. [15].....	8
Figura 2.4 Diagrama esquemático da região com mobilidade restrita ao redor do multiplets em um ionômero de poli(estireno-co-sodio metacrilato). [18]	10
Figura 2.5 Representação esquemática das morfologias em ionômeros amorfos com diferentes concentrações de íons. (A) Baixa concentração de íons, (B) Concentração Intermediaria de íons, (C) Alta concentração de íons. As áreas cinza indicam as regiões com mobilidade restrita. [18]	11
Figura 2.6 Copolimerização e ionomerização do E/MAA com íons de sódio ...	12
Figura 2.7 Representação esquemática das mudanças estruturais com a fusão dos cristais secundários e primários que ocorrem em ionômeros de E/MAA sob aquecimento. [16].....	14
Figura 2.8 Representação das mudanças morfológicas em ionômeros de E/MAA-Na ⁺ sob aquecimento. (a) a fusão de cristais secundários em T _{m2} criam pontos de falha nos caminhos rígidos. (b) O recozimento a 67°C faz com que a criação de falhas aconteça a temperaturas mais altas, devido ao aumento de T _{m2} dos cristais secundários. [17].....	15
Figura 2.9 Representação esquemática da redistribuição dos grupos iônicos nos clusters ionoméricos com o incremento na hidratação. [38].....	17
Figura 2.10 Representação esquemática do cluster iônico inchado de água. Apresentam-se os marcadores moleculares (10DSE, 10DSA, 5DSA) do ensaio ESR e suas posições no cluster inchado. [22]	19
Figura 2.11 Representação esquemática do Modelo de exclusão [48].....	24

Figura 2.12 Representação esquemática do Modelo de inclusão uniforme [41].	25
Figura 2.13 T_m calculada a partir da equação X, com dois T_m^0 e $\sigma_e=2000\text{cal/mol}$. [50].	26
Figura 2.14 Espectro eletromagnético.	28
Figura 2.15 Refração (P2) e reflexão (P'1) de um feixe de luz incidente (P1) ao passar pela interfase de dois meios.	29
Figura 2.16 Estados da polarização da luz, (a) linear, (b) circular, (c) elíptica.	30
Figura 2.17 Polarização da luz por meio de um polarizador linear. [53]	31
Figura 2.18 Conjunto analisador e polarizador a) paralelos e b) cruzados. [53]	32
Figura 2.19 Decomposição de um raio polarizado linearmente em duas componentes perpendiculares ao atravessar um meio birrefringente, calcita. [53]	33
Figura 2.20 Interação da luz em um sistema composto por um polarizador, um analisador e um meio birrefringente.	35
Figura 2.21 Carta de Cores de interferência de Michel-Levy.....	36
Figura 2.22 Intensidade de luz transmitida normalizada com polarização cruzada em função do OPD, sobreposta na carta de cores de Michel Levy. ...	37
Figura 3.1 Montagem realizada para o Tratamento Hidrotérmico	42
Figura 3.2 Protocolo do DSC usado neste trabalho.	43
Figura 4.1 Comportamento calorimétrico DSC do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ após recozimento seco à temperatura ambiente durante duas semanas.....	51
Figura 4.2 Comportamento óptico q-MOLP do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ após recozimento seco à temperatura ambiente durante duas semanas.	53
Figura 4.3 Padrão de difração do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ , após recozimento seco à temperatura ambiente durante duas semanas.	54
Figura 4.4 Comportamento óptico q-MOLP do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ . a. Durante os recozimento a 50°C, 60°C e 70°C durante 30 minutos e posterior resfriamento, b. Aquecimento após os recozimentos. A curva contínua	

mostra o comportamento óptico do ionômero previamente mostrado na Figura 4.2.....	57
Figura 4.5 Comportamento calorimétrico DSC do ionômero semicristalino E/MAA-Na ⁺ , após recozimentos a seco a 50°C, 60°C e 70°C durante 30 min. A curva contínua mostra o comportamento calorimétrico do ionômero previamente mostrado na Figura 4.1.	59
Figura 4.6 T _p , Temperatura máxima dos picos endotérmicos em função da temperatura de recozimento.	61
Figura 4.7 ΔH total, Entalpia total em função da temperatura de recozimento (Área total).	62
Figura 4.8 ΔH, Entalpia individual dos picos de deconvolução em função das temperaturas de recozimento (Área do pico).	63
Figura 4.9 w, Largura dos picos endotérmicos em função das temperaturas de recozimento.....	64
Figura 4.10 Padrões de Difração de Raio-X do ionômero semicristalino E/MAA-Na ⁺ após recozimento seco a 50°C, 60°C e 70°C, A curva contínua mostra o Padrão de difração do ionômero semicristalino, previamente mostrado na Figura 4.3.....	65
Figura 4.11 a) Módulo de armazenamento (E'); módulo de perda (E'') e b) Amortecimento (Tanδ) de ionômero semicristalino E/MAA-Na ⁺ após recozimento a seco de 50°C, 60°C e 70°C. A curva contínua mostra (E'), (E'') e (Tanδ) após recozimento seco à temperatura ambiente.....	67
Figura 4.12 Comportamento óptico do ionômero semicristalino E/MAA-Na ⁺ após Tratamento Hidrotérmico a 60°C e 70°C; é reproduzido o comportamento óptico q-MOLP após os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas, previamente mostrado na Figura 4.4.b.	70
Figura 4.13 Comportamento calorimétrico DSC do ionômero semicristalino E/MAA-Na ⁺ após Tratamento Hidrotérmico, a. 60°C e b. 70°C em linhas tracejadas; é reproduzido o comportamento calorimétrico DSC após os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas, previamente mostrado na Figura 4.5, em linhas contínuas.	71

Figura 4.14 a. Módulo de armazenamento (E') e b. Amortecimento ($Tan\delta$) do ionômero de semicristalino E/MAA- Na^+ após Tratamento Hidrotérmico a 60°C e 70°C; são apresentadas as curvas de (E') e $Tan\delta$ após os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas, previamente mostrado na Figura 4.11.	73
Figura 4.15 a. Padrões Difração de Raio-X do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ após Tratamento Hidrotérmico a 60°C e 70°C; b. Alargamento da região do pico de difração de PE ($\sim 21^\circ$), são apresentados os padrões difração de Raio-X após os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas, previamente mostrado na Figura 4.10.....	75
Figura 4.16 Proposta de representação esquemática da morfologia do ionômero aleatório EMMA- Na^+ , a. após o recozimento seco à temperatura ambiente durante duas semanas, b. após recozimento seco a 70°C e c. após Tratamento Hidrotérmico a 70°C.	78

1 INTRODUÇÃO

Os ionômeros poliméricos são termoplásticos que contém uma relativa baixa concentração (10-15%) de grupos funcionais iônicos na cadeia principal. [1] Devido à diferença energética entre as cadeias de carbono apolares e os grupos iônicos polares, se apresenta a segregação das zonas ricas em íons, que leva a nano-separação dessas duas regiões, onde os domínios iônicos atuam como se fossem pontos físicos de entrecruzamento. [1], [2] O estudo da morfologia dos ionômeros semicristalinos tem sido motivo de dedicação durante mais de quarenta anos dentro da comunidade científica, devido às interessantes propriedades demonstradas por este tipo de materiais, como sua alta transparência, [3] suas propriedades mecânicas, [4]–[6] capacidade de auto-reparação, [7], [8] memória de forma, [9], [10] além do potencial em células de carga, baterias, entre outros. [2], [11] Também pelos mais recentes estudos sobre ionômeros de precisão e sua capacidade de transportar seletivamente espécies carregadas. [12], [13]

Uma das características que mais tem atraído atenção é a transformação morfológica responsável pelo pico endotérmico em baixa temperatura (45°C - 60°C), visualizado na calorimetria diferencial de varredura. Marx e Cooper indicaram que o recozimento a temperatura ambiente de ionômeros de etileno (ou seja, o armazenamento a temperatura ambiente) gera cristais com baixa temperatura de fusão e que a resposta endotérmica é devida à fusão de deles. [14] No entanto, Tadano e colaboradores apresentaram o Modelo das Transições de Ordem-Desordem dos Clusters iônicos em ionômeros onde descartam a fusão de cristais de polietileno. [15] Atualmente, existe um consenso relativamente geral no que corresponde a essa transformação morfológica. Register e colaboradores realizaram estudos de Espalhamento de Raio-X com temperatura variável, [16] termo-mecânicos e calorimétricos [17], nos quais indicam a ocorrência de duas transformações morfológicas diferentes nesse ponto. A desvitrificação das regiões ricas em íons e a fusão dos cristais secundários, semelhante ao exposto no Modelo da

restrição da mobilidade das Cadeias/Multiplets-Clusters de Eisenberg, Hird e More para ionômeros amorfos. [17]

Por outro lado, a presença de agregados iônicos e a natureza hidrofílica deles faz que a morfologia dos ionômeros seja modificada pela incorporação de água. [2] Os modelos morfológicos acima mencionados, assumem condições anidras. Kutsumizu e colaboradores realizaram vários estudos de Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico ESR em filmes de ionômeros semicristalinos, nos quais reportaram o aumento do tamanho dos clusters iônicos, conforme se incrementava o teor de umidade absorvida. [19]–[24] Tachino e colaboradores observaram que com o aumento do conteúdo de água, o pico endotérmico em baixa temperatura diminuía tanto no valor da temperatura quanto da entalpia. Segundo eles, a incorporação de água nos clusters reduz a ordem estrutural dos agregados iônicos sem ter algum tipo de relação com os cristais de polietileno, resultado análogo ao modelo de ordem-desordem. [25] Os estudos de absorção de água em ionômeros semicristalinos foram focados principalmente nas modificações que ocorrem nos clusters iônicos e não na fração cristalina do material.

Nesse trabalho se apresentam os resultados da análise termo-óptica em tempo real de um ionômero semicristalino de etileno neutralizado com íons de sódio. Foi usado um equipamento desenvolvido no nosso grupo de pesquisa capaz de detectar as mudanças na anisotropia óptica (birrefringência) do material durante o aquecimento/resfriamento, validada por outras técnicas de caracterização. Foram provocadas transformações morfológicas por meio de recozimentos a seco e em ambiente úmido. Quando o ionômero semicristalino passa pelo pico endotérmico em baixa temperatura apresenta reordenamento e recristalização nos segmentos de etileno dos cristais. Conseguiu-se separar a temperatura de relaxação estrutural dos agregados iônicos e a temperatura de movimentação molecular nos cristais de polietileno. Além disso, se estudaram as modificações morfológicas no ionômero após ser submetido a diferentes temperaturas de recozimento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Ionômeros poliméricos

Os ionômeros são termoplásticos com baixo teor de grupos funcionais iônicos na cadeia polimérica, onde os domínios ricos em íons atuam como pontos físicos de entrecruzamento. Os pontos de entrecruzamento podem ser debilitados com o aumento da temperatura. Com menores forças de interligação o material se comporta como um termoplástico, que ao diminuir novamente a temperatura, a reticulação física retorna. Devido à ocorrência deste fenômeno, os ionômeros são conhecidos por possuírem “reticulação física reversível”. Os polielectrolitos são outro tipo de polímeros com presença de íons, nos quais, quase o 100% dos monômeros constituintes contém grupos iônicos, com isto, os polielectrolitos e os ionômeros apresentam diferentes propriedades físico-químicas. Para fazer a diferenciação entre eles, Eisenberg e Rinaudo, definiram os ionômeros como: "polímeros nos quais as propriedades globais são governadas por interações iônicas em regiões discretas (agregados iônicos) do material", enquanto os polieletrólitos são "polímeros em solução com solventes com altas constantes dielétricas, têm suas propriedades governadas por interações eletrostáticas em distâncias maiores do que as dimensões moleculares típicas". [1], [2], [26]

A complexa estrutura química dos ionômeros gera arranjos geométricos espaciais das cadeias poliméricas que são considerados não comuns. Alguns modelos morfológicos propostos na literatura são apresentados a seguir.

2.2 Modelos Morfológicos dos ionômeros

A palavra ionômero apareceu para descrever uma classe de termoplástico que consistia em um copolímero de etileno e de ácido metacrílico neutralizado com um íon metálico, o Surlyn®. [27] A partir deste momento, a incorporação de grupos iônicos a diferentes polímeros fez que surgissem vários

modelos para explicar a morfologia destes materiais. Ainda com a existência de um número significativo de polímeros modificados com a adição de grupos iônicos, as similaridades entre os ionômeros são maiores, devido às forças responsáveis pelas nano-separações internas. As denominadas forças Coulumbicas geram a atração entre os grupos funcionais e são as responsáveis pelas propriedades do material.

Para a formulação dos diferentes modelos morfológicos, pesquisadores utilizaram diferentes técnicas analíticas como Espectroscopia de absorção no Infra-Vermelho (FTIR), Espalhamento de Raio-X em baixo ângulo (SAXS), Calorimetria diferencial de varredura (DSC), Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), entre outros. As diferentes interpretações dos resultados culminaram em diversos modelos que pretendem descrever as interações dentro dos agregados ionoméricos e as interações dos agregados com o material ao seu redor, conseguindo detalhá-los em escala submicrométrica. [2].

2.2.1 Modelo morfológico de Clusters e Multiplets

O primeiro modelo que foi apresentado para a determinação da estrutura dos ionômeros, foi proposto por Eisenberg em 1970. [28] Neste modelo sugere-se que a associação de pares de íons em regiões discretas do material (multiplets) é energeticamente favorável. A variável mais determinante para a formação dos multiplets é a força eletrostática entre os pares de íons, a qual é governada pelo tamanho e pela componente iônica parcial das ligações. Quando as forças eletrostáticas geradas entre os íons são inferiores às forças de atração das cadeias do polímero matriz, o multiplet não é formado. Modelos posteriores mais avançados e detalhados continuaram na mesma linha e seguem os mesmos preceitos teóricos desenvolvidos por Eisenberg. [2]

As interações entre os grupos iônicos estão representadas e seguem a lei de Coulomb, na qual se descrevem as forças eletrostáticas entre duas partículas eletricamente carregadas. Assim, o conteúdo de íons é uma importante variável, pois determina a proximidade entre os íons. Se estes

estiverem muito afastados entre si, as forças Coulombianas serão fracas e impossibilitarão a formação dos Multiplets. Também baixas constantes dielétricas e baixas temperaturas de transição vítrea (T_g) do polímero facilitam a formação de agregados iônicos. As energias de deformação das cadeias de ligação, descritas no modelo, partem dos conceitos da teoria da elasticidade da borracha que apresenta as seguintes premissas:

1. As forças para a formação de agregados iônicos consistem em interações eletrostáticas de longo alcance, que podem ser fortes em um meio com baixa constante dielétrica, como são os meios orgânicos.
2. A energia eletrostática é liberada quando grupos de íons se juntam para formar um cluster.
3. Quando um cluster está em formação, o trabalho entrópico elástico é afetado pela deformação das cadeias poliméricas. A conformação das cadeias que estão entre grupos iônicos é estatística e estarão ligadas aos clusters somente nas regiões próximas a eles.
4. Os clusters serão desestabilizados em uma temperatura crítica (T_c), onde as forças entrópico-elásticas de oposição e as forças eletrostáticas estão em equilíbrio. Tal temperatura de transição pode ser visualizada ou registrada em ensaios dinâmico-mecânicos ou por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Com tais considerações e os fundamentos da Lei de Coulomb, conseguiu-se estabelecer o número de pares de íons que são necessários para criar um cluster estável. [28] O aumento da concentração de íons no polímero faz com que a distância média de separação intercluster (R) diminua. Ao reduzir o peso molecular médio entre unidades iônicas, serão atingidos valores mínimos nos quais os multiplets formarão os clusters iônicos. O modelo teórico apresentado por Eisenberg está baseado em efeitos estéricos que limitam o número de pares de íons constituintes em um agregado esférico, sem a presença de nenhum carbono, apenas material iônico.

Um dos inconvenientes que o modelo apresenta é que nele não se leva em consideração a cristalinidade presente em alguns ionômeros, o que pode

interferir na distância média de separação intercluster (R). Além disso, não há correlação direta com as propriedades mecânicas dos ionômeros.

2.2.2 Modelo das Transições de Ordem-Desordem dos Clusters iônicos em Ionômeros

Tadano, Yamamoto, Hirasawa e Yano em 1989, apresentaram um modelo conceitual. [15] Estes autores, por meio de ensaios calorimétricos (DSC) e de expansão térmica conseguiram estudar a estrutura e as transições dos clusters iônicos no sistema complexo Etileno-Ácido Metacrílico-Bis(aminometil)ciclohexano[1,3-(H₂NCH₂)₂C₆H₁₀], E/MAA-xZn-yBAC propondo um mecanismo de transformação morfológica para este tipo de ionômeros. Segundo eles, a adição de Zn-BAC aumentava a formação de clusters iônicos devido à maior componente iônica dessa ligação em comparação com a formada pelo par Zn-COO⁻ que é mais covalente.

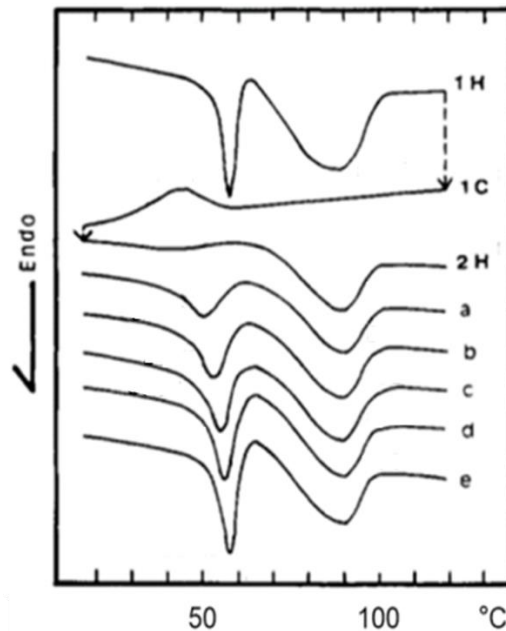


Figura 2.1 Curvas de fusão (DSC) para E/MAA-0,60Zn-0,97BAC. 1H primeiro aquecimento, 1C Primeiro resfriamento. Segundo aquecimento depois do armazenamento (a) 5h, (b) 1 dia (c) 3 dias, (d) 9 dias, e (e) 38 dias a temperatura ambiente. [15]

O polímero, avaliado por DSC, apresenta durante o primeiro aquecimento dois picos endotérmicos, a 58°C e a 89°C como mostrado na Figura 2.1, sendo que a temperatura mais alta é associada à fusão dos cristais de polietileno da matriz (T_m). Durante o posterior resfriamento aparece o pico devido à cristalização do polietileno. Os autores concluíram que o pico endotérmico em baixa temperatura presente no aquecimento, corresponde à transição de ordem-desordem dos íons dentro dos clusters (T_i).

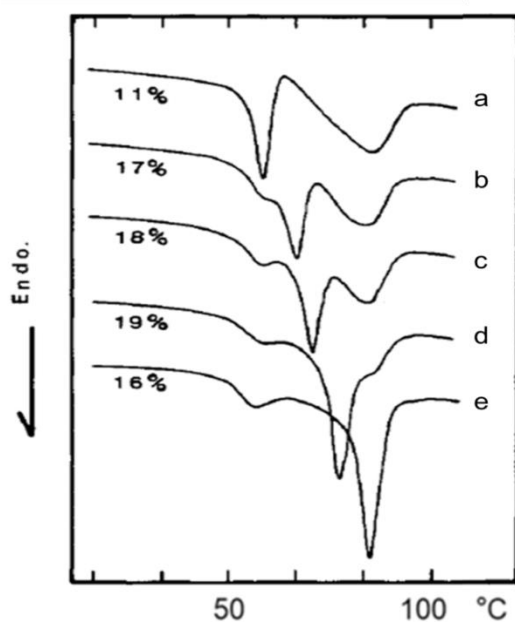


Figura 2.2 Curvas de fusão para E/MAA-0,60Zn-1,21BAC depois de varias temperaturas de recozimento durante 12 horas. a. Sem recozimento, b. 55°C, c. 60°C, d. 70°C, e. 80°C. X% grau de cristalinidade do polietileno. [15]

Nas curvas de volume específico versus temperatura também foram visualizadas tais transições térmicas, exceto T_i quando avaliada no segundo aquecimento. Observaram que a temperatura T_i não variava quando o material era submetido a tratamentos térmicos de recozimento, porém foi criado um novo pico endotérmico que ia se deslocando para temperaturas maiores, conforme aumentava a temperatura de recozimento como mostrado na Figura 2.2. Os autores argumentaram que se o pico em baixa temperatura estivesse relacionado com a fusão dos quase-cristais, nunca poderia existir em temperaturas inferiores à temperatura de recozimento. O pico em baixa

temperatura aparece a 329K (54°C), mesmo quando a temperatura de recozimento era de 353K (78°C). Conseqüentemente, o pico em baixa temperatura não é causado pela fusão de cristalitos da região de polietileno, o que os levou a descartar a fusão de quase-cristais que pudessem estar presentes na amostra. A Figura 2.3 apresenta esquematicamente o mecanismo de transição morfológica sugerido pelos pesquisadores, onde o material inicialmente está constituído por três fases: Os clusters iônicos, as zonas de cristais de polietileno e a região amorfa.

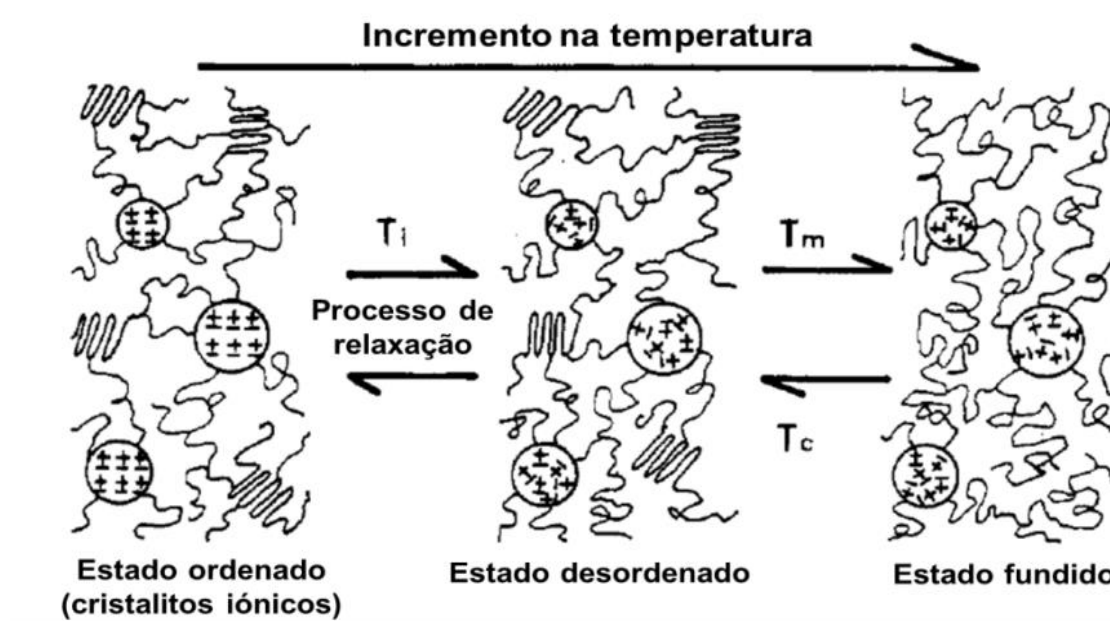


Figura 2.3 Modelo para a transição ordem-desordem dos clusters ionoméricos. [15]

Ao aumentar a temperatura e superar a T_i , a ordem existente nos clusters iônicos é destruída, porém, os cristais de polietileno são mantidos. Ao passar por T_m os cristais de polietileno se fundem. Nessa temperatura os clusters iônicos desorganizados ainda existem. A destruição de ordem dentro dos clusters iônicos muda de um processo rápido para um processo lento com o aumento da temperatura, de acordo com as características do tempo de relaxação, visto tanto pela técnica dilatométrica quanto calorimétrica.

Existem questionamentos às conclusões que Tadano e colaboradores apresentam neste trabalho; muitos pesquisadores defendem que o pico endotérmico menor é devido à fusão de cristais imperfeitos ou cristais secundários. Modelos mais recentes utilizam outras técnicas como SAXS para demonstrar a presença deste tipo de morfologia nos ionômeros semicristalinos.

2.2.3 Modelo de restrição da mobilidade das Cadeias/Multiplets-Clusters

Motivados pela necessidade de relacionar a morfologia dos ionômeros com suas propriedades mecânicas, Eisenberg, Hird e More criaram em 1990 um modelo qualitativo sem equações matemáticas, conhecido como o modelo EHM [18], baseado em ensaios de Espalhamento de Raios-X, SAXS, e em Análises Dinâmico-Mecânicas, DMTA, feitos no ionômero Poli(estireno-co-sódio metacrilato), de morfologia amorfa. Os conceitos de multiplets e clusters que haviam sido expostos por Eisenberg em seu modelo anterior foram mantidos. O multiplet foi definido como um agregado formado somente por material iônico, com suas características físico-químicas em função dos íons constituintes e das propriedades do polímero matriz. Cada par de íons que faça parte de um multiplet atua como se fosse uma “âncora” para a cadeia polimérica na qual está ligado.

Os segmentos de cadeia próximos aos multiplets apresentam menor mobilidade em relação aos que estão em regiões afastadas; por este motivo, a mobilidade das cadeias aumenta gradualmente com o aumento da distância entre elas e os multiplets. A rigidez dos multiplets e de suas zonas vizinhas depende das forças eletrostáticas geradas pelos íons constituintes. As cadeias ancoradas pelos multiplets apresentam menor mobilidade que as zonas vizinhas a elas, pois tais organizações iônicas possuem um comportamento contrário à de um plastificante. Cada multiplet está rodeado de uma região de mobilidade restrita de cadeia ou “pele”, como é apresentado na Figura 2.4.

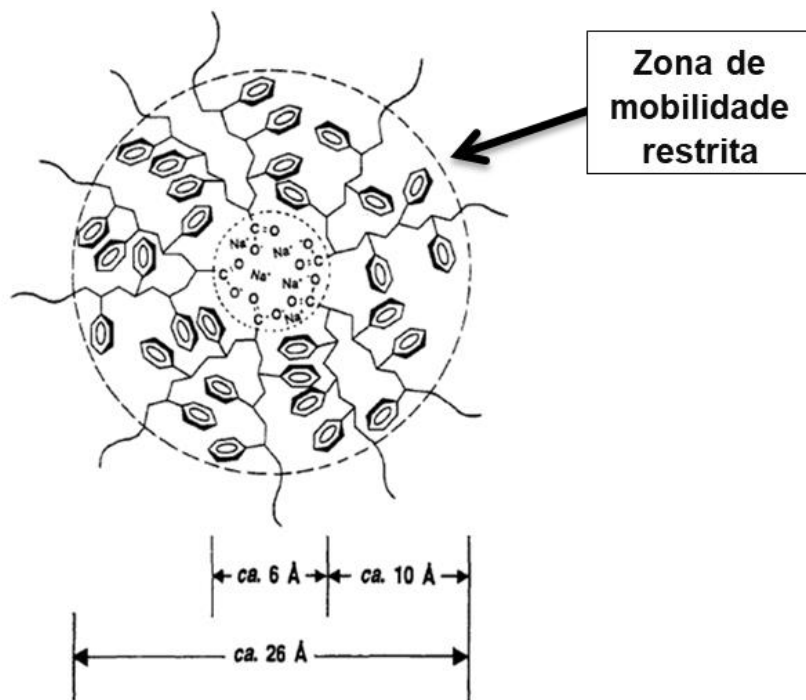


Figura 2.4 Diagrama esquemático da região com mobilidade restrita ao redor do multiplets em um ionômero de poli(estireno-co-sódio metacrilato). [18]

A espessura da “pele” depende da rigidez da cadeia; dado isso, para cadeias com elevada mobilidade, a espessura ou tamanho da região de mobilidade restrita será maior. Em geral, os multiplets diminuem a mobilidade das cadeias poliméricas, ou seja, aumentam a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero. Os clusters são gerados quando a quantidade de íons aumenta, pois provoca a diminuição da distância entre os multiplets, o que pode ocasionar sobreposições das zonas de mobilidade restrita de cada multiplet. Tal fenômeno é ilustrado na Figura 2.5.

Segundo os autores, os multiplets continuam intactos sem sofrer modificações no seu tamanho e a sobreposição se dá unicamente entre as zonas de mobilidade restrita. Por meio dos resultados de DMTA, os autores interpretaram que quando os clusters são suficientemente grandes, isto é, quando há elevada sobreposição de zonas de mobilidade restrita, estes podem exibir sua própria temperatura de transição vítrea (T_g), comportando-se como uma fase separada.

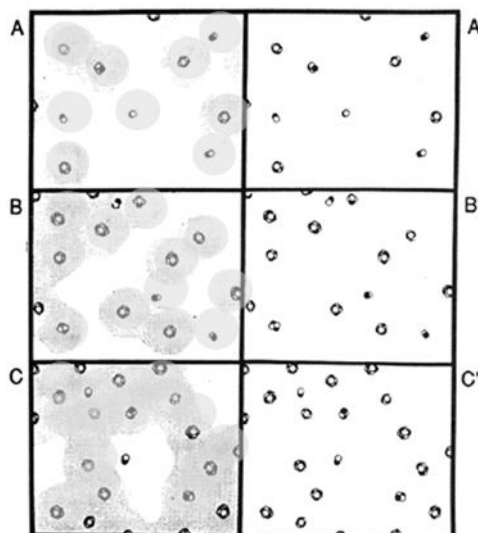


Figura 2.5 Representação esquemática das morfologias em ionômeros amorfos com diferentes concentrações de íons. (A) Baixa concentração de íons, (B) Concentração Intermediária de íons, (C) Alta concentração de íons. As áreas cinza indicam as regiões com mobilidade restrita. [18]

2.3 Ionômeros semicristalinos

Dentro da família dos termoplásticos ionoméricos estão os ionômeros semicristalinos, constituídos a partir de polímeros matriz que apresentam uma estrutura química e configuracional aptas para o empacotamento tridimensional ordenado das cadeias moleculares. É conhecido que ao se adicionar um comonômero a um polímero cristalizável, se diminui a cinética de cristalização e o grau de cristalização (cristalização em copolímeros). Além disso, os agregados ionoméricos e suas forças eletrostáticas aumentam a energia requerida para o alinhamento das cadeias, tendendo a diminuir ainda mais o grau de cristalização total. O comportamento da cristalização dos ionômeros não só depende da espécie iônica que foi introduzida, mas de outros fatores tais como a posição dos íons na cadeia. Assim, o mesmo íon não necessariamente modifica com a mesma magnitude a taxa de cristalização ou o grau de

cristalização ao ser comparado quando presente em ionômeros com estruturas moleculares diferentes. [2]

2.3.1 Ionômeros de Poli(etileno-ácido metacrílico), Surlyn®

Um dos ionômeros semicristalinos mais importantes é o Surlyn®, Poli(etileno-ácido metacrílico), um copolímero aleatoriamente distribuído ao longo da cadeia de polietileno e parcialmente neutralizado com íons de sódio, zinco, lítio e magnésio feito pela DuPont™. Esse trabalho utilizou um dos polímeros desta família, neutralizado com íons de Sódio. Ele é amplamente utilizado na indústria dos filmes para embalagens de alimentos, de medicamentos, indústria cosmética, entre outros. O método de síntese é por meio de polimerização via radicais livres sob alta pressão para formar o copolímero (E/MAA). A ionomerização ou neutralização parcial do comonômero se dá pela adição de hidróxido de sódio (NaOH), seguindo o mecanismo mostrado na Figura 2.6.

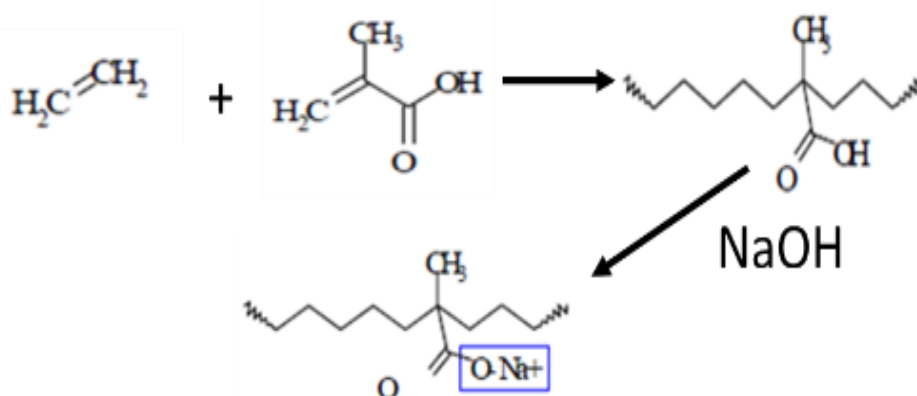


Figura 2.6 Copolimerização e ionomerização do E/MAA com íons de sódio

2.3.2 Morfologia dos ionômeros semicristalinos

Como exposto no Modelo das Transições de Ordem-Desordem dos Clusters iônicos em Ionômeros, os ionômeros semicristalinos quando avaliados

no DSC no primeiro aquecimento, apresentam dois picos endotérmicos, sendo que o em alta temperatura é atribuído à fusão dos cristais primários de polietileno e o em baixa temperatura relacionado à transição de ordem-desordem dos íons nos clusters iônicos. Outros pesquisadores associaram este segundo pico à fusão de “pequenos” cristais ou cristais secundários de PE, argumentando que a adição de espécies iônicas diminui a quantidade de segmentos etilênicos que conseguem se empacotar no primeiro resfriamento, na dita cristalização primária. Assim, segmentos de cadeia que por natureza cristalizariam, mas que não conseguiram, estarão disponíveis para a cristalização secundária. [14]

A discussão da origem morfológica do pico endotérmico em baixa temperatura nos ionômeros semicristalinos estendeu-se por quase 30 anos, sendo o foco as teorias acima mencionadas. Foram realizados diferentes estudos calorimétricos [14], [15], [29], [30], mecânicos [31], [32], espectroscópicos[33], e de espalhamento de Raios-X [34]–[36], mas mesmo assim não deixaram uma teoria realmente consolidada. Loo e colaboradores [16] por meio de estudos de espalhamento de Raio-X em baixo e alto ângulo (SAXS e WAXS) com variação da temperatura observaram o aumento no espaçamento de Bragg ao passar pelo pico endotérmico em baixa temperatura. Com isso, segundo eles, o pico endotérmico em baixa temperatura é causado pela fusão de cristais secundários alocados em zonas interlamelares, isto é, os cristais secundários estão formados entre os cristais primários. Os autores apresentaram um modelo que reafirmava os estudos calorimétricos de Marx. Além disso, mostram que tais cristais são orientados no mesmo sentido dos cristais primários, como mostrado na Figura 2.7, quando são submetidos a estiramento uniaxial.

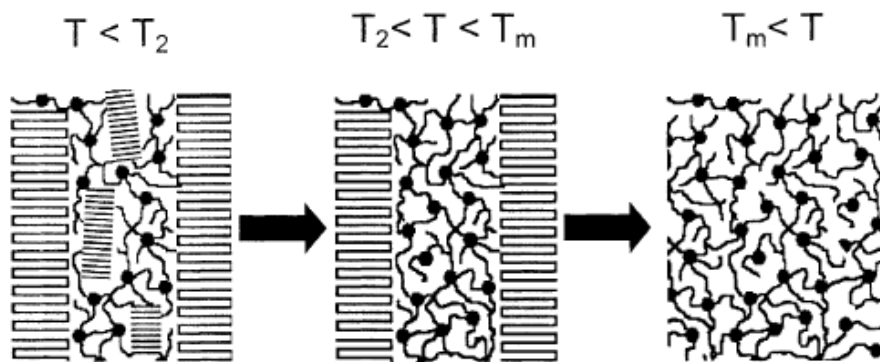


Figura 2.7 Representação esquemática das mudanças estruturais com a fusão dos cristais secundários e primários que ocorrem em ionômeros de E/MAA sob aquecimento. [16]

Com este argumento, descartaram o modelo de micela franjada como morfologia para os cristais constituintes, pois segundo estes autores, as micelas não apresentam a possibilidade de serem orientadas. Isto é, os cristais primários e secundários dos ionômeros semicristalinos correspondem ao modelo de cadeias dobradas ou lamelas. Não obstante, o modelo não explica o comportamento dinâmico-mecânico dos ionômeros semicristalinos, as associações entre as diferentes morfologias presentes no ionômero e suas respostas termo-mecânicas. Por este motivo Wakabayashi e colaboradores realizaram estudos termo-mecânicos, de calorimetria, e SAXS para explicar o desempenho mecânico dos ionômeros semicristalinos. [17] Os pesquisadores correlacionaram o estudo feito por Loo, com os conceitos do Modelo da restrição da mobilidade das Cadeias/Multiplets-Clusters ou EHM, que foi desenvolvido para ionômeros amorfos. O modelo proposto apresenta quatro diferentes morfologias presentes nos ionômeros de E/MAA, com cristais primários, cristais secundários, regiões ricas em íons e regiões pobres em íons. Cada morfologia apresenta respostas mecânicas diferentes, mas que atuam sinergicamente no comportamento mecânico do material. À temperatura ambiente, os cristais secundários e as regiões ricas em íons formam os denominados “caminhos rígidos” através da fase amorfa. Os cristais secundários atuam como uma espécie de “âncora” para estas regiões, o que

gera um elevado módulo de elasticidade do ionômero. Ao aumentar a temperatura pode-se atingir o nível energético de fusão dos cristais secundários, criando pontos de falha nos denominados “caminhos rígidos”, representados por uma diminuição considerável no módulo de elasticidade. Com o aumento da temperatura, ocorre a desvitrificação das regiões ricas em íons com uma queda ainda maior no módulo de elasticidade. Eles observaram que era possível aumentar a espessura dos cristais secundários por meio de tratamento térmico de recozimento, assim, o pico endotérmico “secundário” desloca-se para temperaturas maiores quando é recozido. A elevação da temperatura de fusão dos cristais secundários faz com que o efeito de ancoragem aumente, apresentando maiores valores de módulo numa mesma temperatura, comparando-se com ionômeros sem tratamento térmico de recozimento. O Modelo Morfológico de Sinergia entre os Cristais Secundários e as regiões Ricas em íons é apresentado na Figura 2.8, correspondente a duas histórias térmicas diferentes.

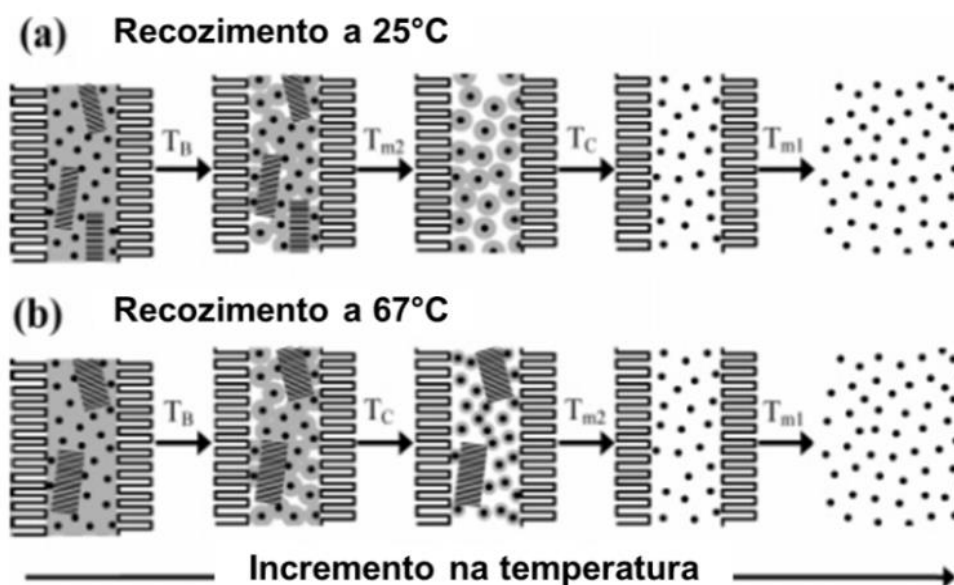


Figura 2.8 Representação das mudanças morfológicas em ionômeros de E/MAA-Na⁺ sob aquecimento. (a) a fusão de cristais secundários em T_{m2} criam pontos de falha nos caminhos rígidos. (b) O recozimento a 67°C faz com que a criação de falhas aconteça a temperaturas mais altas, devido ao aumento de T_{m2} dos cristais secundários. [17]

As linhas contínuas representam lamelas de etileno, as áreas cinza e brancas denotam as zonas imobilizadas e móveis da região amorfa.

2.3.3 Efeito da absorção de água nos ionômeros de E/MAA

Todos os modelos morfológicos apresentados anteriormente assumem condições anidras. Como já dito, a presença de agregados iônicos de natureza polar, faz que os ionômeros sejam susceptíveis a absorção de umidade. Hsu e Gierke apresentaram a teoria elástica de clusters inchados em ionômeros perfluorados, [37] onde determinaram o espaçamento entre clusters com o incremento do teor de água por meio de SAXS. O resultado mostra o crescimento dos clusters pela simples adição de água e pela incorporação de segmentos laterais de cadeia. Este modelo não leva em conta a natureza molecular das espécies envolvidas, nem as modificações nas regiões hidrofóbicas do material. Outro trabalho desenvolvido por Gierke, em parceria com Munn e Wilson, apresentou um novo modelo baseado no anterior, Modelo isotermo de absorção de água para polímeros com clusters iônicos. [38]. A combinação das equações de equilíbrio químico do sistema ionômero/água e do equilíbrio mecânico/hidrostático em um cluster indicou que o aumento do tamanho dos clusters era devido à adição em excesso de moléculas de água requeridas para a completa hidratação dos cátions e dos ânions, bem como pela incorporação de novos grupos de íons durante o inchamento. O processo descreve o crescimento dos clusters pela incorporação de segmentos laterais de cadeia com presença de íons ou também pela provável coalescência dos clusters, como mostra a Figura 2.9, acrescentando o embasamento teórico apresentado no modelo anterior.

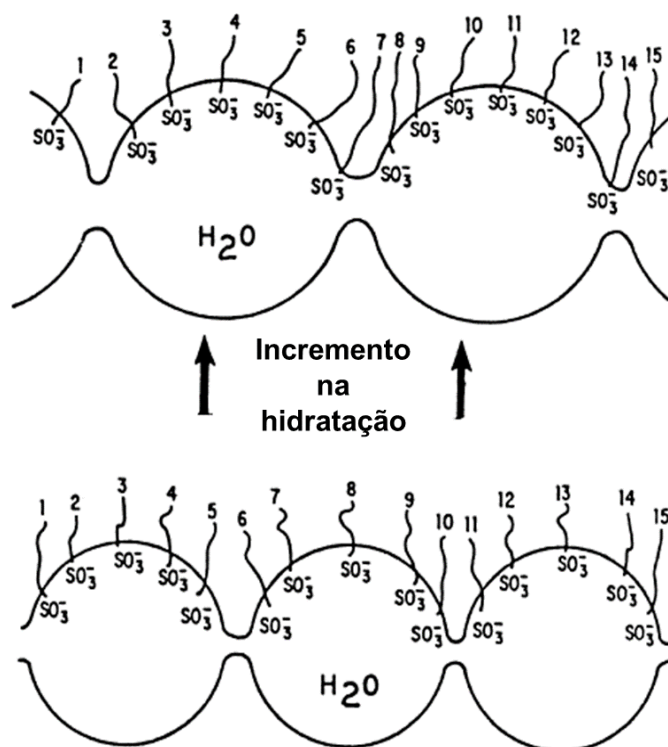


Figura 2.9 Representação esquemática da redistribuição dos grupos iônicos nos clusters ionoméricos com o incremento na hidratação. [38]

Kutsumizu e colaboradores [23], estudaram o efeito da sorção de água na estrutura e nas propriedades de ionômeros de E/MAA por meio de espectroscopia FTIR, DSC, TGA, DRX e dilatometria, apresentando um mecanismo de sorção. Segundo o modelo, as moléculas de água são absorvidas preferencialmente nos pares de íons COONa^+ tanto dos clusters iônicos quanto dos pares de íons individuais que estão isolados na região amorfa. Além disso, concluíram que são necessárias três moléculas de água por cada íon de sódio para formar a casca de hidratação primária. Assim definiu-se o ratio molar (RT) entre $\text{H}_2\text{O}/\text{COO-Na}^+$, $\text{RT} = 3:1$. O grau de hidratação estará em função do RT. A água é incorporada seguindo três diferentes etapas de hidratação. Antes de formar a casca de hidratação primária, a água aloca-se dentro dos pares de íons COO-Na^+ individuais, os denominados multiplets, nos quais pequenas quantidades de água são

adsorvidas $RT=0-0,5$. Para valores intermediários de hidratação $RT=0,5-3$; as moléculas de água são absorvidas dentro dos clusters iônicos e formam a casca de hidratação primária. Com RT superiores a 3, haverá moléculas de água residuais que se alojarão nas vizinhanças dos clusters iônicos.

Tachino e colaboradores [25] observaram por meio de estudos de DSC que os ionômeros de E/MAA apresentavam mudanças no Comportamento calorimétrico com a absorção de umidade. O pico endotérmico em baixa temperatura, mostrado em análises de DSC, diminuiu tanto no valor da temperatura, quanto na sua entalpia. Eles explicaram tal fenômeno como o efeito plastificante da água dentro dos clusters iônicos, o que resulta na redução da ordem estrutural das regiões iônicas, de acordo com Modelo das Transições de Ordem-Desordem dos Clusters iônicos em Ionômeros.

Depois, Kutsumizu e colaboradores também realizaram estudos de Ressonância de Spin Eletrônico ESR em membranas de ionômeros de E/MAA hidratadas e anidras, com os quais conseguiram identificar três zonas com diferentes intensidades iônicas: O núcleo iônico, a “Casca” de hidrocarbonetos ou zona empobrecida de íons e a região amorfa. Utilizaram seu estudo anterior [23], e observaram que com a adição da água em excesso, isto é acima de $RT=3$; aumentava a mobilidade do Núcleo iônico devido ao efeito plastificante. Dentro do agregado iônico “inchado” de água se forma uma “piscina de água”, como mostrado na Figura 2.10. A interfase entre os grupos iônicos e a “piscina de água” é a denominada “Casca Intermediária” a qual se torna mais restrita pela presença de mais grupos iônicos no cluster, que atuam como “âncora” para os segmentos de etileno, isto é, também há maior quantidade de segmentos de etileno em dita região. [19]–[22].



Figura 2.10 Representação esquemática do cluster iônico inchado de água. Apresentam-se os marcadores moleculares (10DSE, 10DSA, 5DSA) do ensaio ESR e suas posições no cluster inchado. [22]

Nenhum dos modelos encontrados na literatura associa diretamente algum fenômeno na adição de água à cristalização nos ionômeros semicristalinos.

2.3.4 Comportamento óptico dos ionômeros semicristalinos

Como mencionado anteriormente, ionômeros semicristalinos de etileno-ácido metacrílico (E/MAA) são derivados da neutralização parcial ou total do copolímero E/MAA com cátions metálicos como sódio, magnésio, zinco ou lítio. A neutralização gera agregados ionoméricos, os quais modificam o comportamento -entre outros- óptico dos ionômeros quando são comparados com copolímeros de E/MAA não neutralizados ou com polietilenos de baixa densidade. A existência de cristais primários, de zonas ricas e pobres em íons, e de cristais secundários, modificam as propriedades do material. A presença

de diferentes organizações morfológicas e as contribuições individuais/sinérgicas nas propriedades ópticas de tais materiais ainda não foram suficientemente estudadas, embora muitas das técnicas utilizadas para a caracterização de ionômeros sejam baseadas na interação da matéria com radiações eletromagnéticas (DRX, SAXS, IR, NMR).

A luz pode interagir de várias formas com um material, levando a fenômenos como absorção, espalhamento, reflexão, difração, entre outros. Quando as frequências de ressonância das moléculas que compõem o material e as frequências da onda eletromagnética incidente são muito diferentes, a absorção é quase descartável, mas podem ocorrer deformações das nuvens eletrônicas das moléculas. A interação causa diminuição da velocidade de propagação da luz no meio. Quando a radiação eletromagnética atinge um material anisotrópico, um dos fenômenos que pode ocorrer é a denominada birrefringência, a qual se dá na faixa da região do espectro visível e tem como resultado dois índices de refração para um mesmo material.

Estudos da anisotropia óptica são recorrentes na determinação morfológica em sistemas poliméricos. [39], [40] As diferentes morfologias, os grupos iônicos na composição química, a existência de uma segunda fase representada pelos agregados ionoméricos e todas suas interações, fazem com que os ionômeros sejam particularmente interessantes para a aplicação de técnicas ópticas como a birrefringência. Van der Heijden e colaboradores, estudaram o comportamento óptico de filmes ionoméricos por meio de birrefringência e espalhamento de Raio-X. [41]–[43] O material utilizado foi o Nafion®, ionômero semicristalino de ácido perfluorossulfônico (PFSA) – politetrafluoroetileno (PTFE), utilizado amplamente para a fabricação de membranas trocadoras de prótons em células de carga. Nesse trabalho, os autores conseguiram determinar o grau de orientação dos filmes por meio do fator de orientação de Herman. A birrefringência de forma para o sistema orientado não foi levada em consideração, pois apresenta valores inferiores (10^{-4}) quando comparados com a birrefringência intrínseca da região cristalina e a amorfa.

Zhang apresentou resultados do comportamento mecânico-óptico de ionômeros do terpolímero sulfonado etileno-propileno-dieno neutralizado com zinco (Zn-S-EPDM). [44] Este estudo apresentou as curvas de tensão real versus deformação real, acompanhado com medições do comportamento da birrefringência in-situ, feito em uma máquina de tração uniaxial equipada com um dispositivo encarregado de fazer as medidas ópticas durante o alongamento do material. Os resultados mostraram uma relação linear entre a birrefringência e a deformação, e também entre birrefringência e o nível de tensão aplicada. Nesta pesquisa, ao se aplicar o mesmo nível de tensão de tração a ionômeros com diferentes graus de sulfonação, os resultados encontrados indicaram que o valor da birrefringência não variava significativamente, mas ao aumentar a deformação, os ionômeros com maiores porcentagens de sulfonação apresentaram maiores valores de birrefringência. O efeito da temperatura no comportamento da birrefringência apontou que com o aumento da temperatura, a birrefringência diminuía para uma mesma amostra.

Kajiyama, Stein e Macknight realizaram estudos de birrefringência durante a relaxação de um copolímero de E/MAA e seus ionômeros com diferentes cátions. [45] Por meio de ensaios termo óptico-mecânicos mostraram que o coeficiente de tensão óptica do copolímero diminuía com o aumento da temperatura. Enquanto o coeficiente de tensão óptica dos ionômeros apresentou seu máximo valor nas regiões próximas ao pico endotérmico em baixa temperatura, seguido por uma queda constante conforme a temperatura aumentava. Este comportamento foi atribuído ao amolecimento dos clusters ioméricos que permite o aumento da orientação das cadeias do polímero nessa temperatura. A birrefringência obtida foi caracterizada como de orientação, sendo que a birrefringência de forma não foi levada em consideração por apresentar baixos valores quando comparados com a birrefringência de orientação.

Nenhum estudo de birrefringência de ionômeros semicristalinos em estado quiescente foi encontrado na literatura.

2.4 Cristalização em copolímeros de etileno

A relevante importância dos cristais de polietileno no comportamento físico-químico dos ionômeros semicristalinos faz necessário que se apresentem algumas considerações da cristalização dos copolímeros de etileno e suas diferenças com o material linear. Contrário a um polietileno homopolímero, um copolímero de etileno é fragmentado em sequências cristalizáveis, sendo seus tamanhos estabelecidos entre as unidades do comonômero não cristalizável. Geralmente os meros do comonômero não cristalizável são excluídos da estrutura cristalina formada. Assim, os copolímeros apresentam uma ampla distribuição nos comprimentos das sequências cristalizáveis e nas temperaturas de cristalização. Esta característica constitui a base da maioria das diferenças no comportamento de cristalização entre os homopolímeros e os copolímeros. Quando um homopolímero é cristalizado a partir do fundido, a espessura e a temperatura de fusão dos cristais formados estarão em função do super-resfriamento ($T_m - T_c$). Quanto menor é a temperatura de cristalização T_c , maior é a força motriz para a cristalização. Os cristais resultantes de um super-resfriamento elevado são finos e fundem a temperaturas baixas. A cristalização a temperaturas mais altas – porém inferiores a T_m – provoca que as cadeias tenham tempo suficiente para se reorganizar e formar cristais com maiores espessuras, isto é, com maior estabilidade térmica. Ao fazer recozimentos em homopolímeros pode-se criar um ambiente favorável para o rearranjo das cadeias que pode resultar no espessamento lamelar. Para que o recozimento gere o espessamento, a temperatura de tratamento deve estar acima da temperatura de relaxação do material, T_α .

A cristalização em copolímeros é consideravelmente diferente. A ampla distribuição de comprimentos dos segmentos de cadeia cristalizáveis faz que a cristalização ocorra somente abaixo de temperaturas determinadas por tais comprimentos. Assim, é o comprimento dos segmentos de etileno e não o super-resfriamento o fator mais importante no processo de cristalização dos copolímeros. Não é possível cristalizar todos os segmentos a uma dada temperatura de cristalização. Ou seja, a cristalinidade de um copolímero

aumenta significativamente quando a temperatura diminui. O anterior contrasta com a cristalinidade de um homopolímero (mais especificamente polietileno linear), que exibe um aumento comparativamente insignificante. O processo de cristalização em copolímeros é ainda influenciado pela exclusão das ramificações ou meros do comonômero do cristal em crescimento, aumentando a quantidade de segmentos de cadeia na região amorfa. Os cristais formados durante a cristalização de um copolímero costumam ser mais finos e menos perfeitos em comparação com os formados a partir do material linear correspondente. [46]

Devido aos motivos acima descritos, o processo de cristalização em copolímeros é muito mais lento que o de um homopolímero. Como resultado, há um aumento considerável no nível de cristalinidade do copolímero com o tempo, o que modifica as propriedades físicas e mecânicas, bem como a estrutura e a morfologia dos polímeros. Para este tipo de cristalização existem diversos modelos de morfologia, porém, os dois principais são o modelo de exclusão e o modelo de inclusão uniforme.

2.4.1 Modelo de exclusão

Copolímeros semicristalinos são considerados como estruturas compostas por dois tipos de unidades, as unidades cristalizáveis A e as co-unidades B. A presença de unidades de B dentro da estrutura química do polímero, dá origem à possibilidade que elas sejam completamente rejeitadas do cristal formado, o que é assumido por Flory. [47] No modelo de exclusão, todas as co-unidades B são consideradas como defeitos; assim, as sequências de um cristal estão compostas apenas por unidades cristalizáveis A, enquanto a massa fundida inclui unidades A e B. Assim, a presença de B resulta no fracionamento da cadeia em sequências de unidades A com comprimentos diferentes que podem se organizar em cristais. Porém, vai existir um comprimento de sequência mínimo, \bar{z}^* , no qual o cristalito pode estar em equilíbrio com a massa fundida a uma determinada temperatura. As

sequências com comprimentos inferiores a ξ^* não formarão cristais e ficarão na região amorfa do copolímero.

A diminuição da temperatura de fusão, em comparação com o homopolímero com $\xi^* \rightarrow \infty$, é dada pela Equação 2.1.

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} - \left(\frac{R}{\Delta H_u} \right) \ln p \quad (2.1)$$

Sendo T_m a temperatura de fusão do copolímero, T_m^0 a temperatura de fusão do polímero puro, R a constante universal dos gases, ΔH_u entalpia de fusão por unidade de repetição e p é a probabilidade de propagação de sequência de unidade A. O valor de p para copolímeros aleatórios é a mesma que a fração molar de unidades A. A representação gráfica do modelo de exclusão está esquematizado na Figura 2.11.

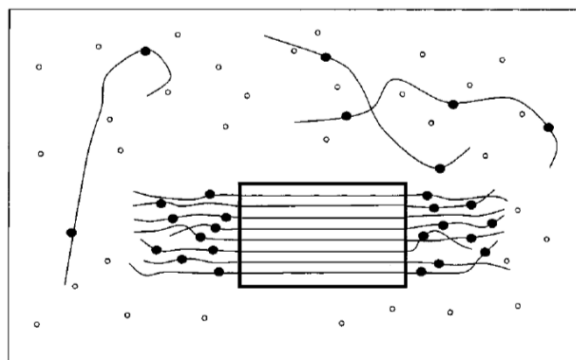


Figura 2.11 Representação esquemática do Modelo de exclusão [48].

A caixa sólida representa a fase sólida cristalina, as linhas sólidas representam as unidades de monômero de etileno, os círculos sólidos representam as unidades do comonômero. Os postulados da teoria de Flory para copolímeros são bastante exatos e podem ser demonstrados experimentalmente, porém, as condições de resfriamento para obter o equilíbrio termodinâmico são quase impossíveis de alcançar na realidade. [46]

2.4.2 Modelo de inclusão uniforme

O modelo de Sanchez e Eby surgiu como uma aproximação ao processo de cristalização de copolímeros. [49] Neste, foi levado em consideração a cinética do processamento utilizado para a cristalização. Criou-se uma expressão para a energia livre de cristalização do copolímero, derivada a partir da condição de que “um cristal de copolímero real é formado sob condições cinéticas que determinam a concentração real de co-unidades B no cristal”.

Quando todas as co-unidades de B fazem parte do cristal formado, a redução na temperatura de fusão do copolímero em relação com o polímero puro, é dada pela Equação 2.2.

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{\varepsilon R}{\Delta H_u} X \right) \quad (2.2)$$

Com ε como o excesso de energia livre do defeito (devido à presença de uma co-unidade B) no cristal. X a concentração de B no copolímero. Quando houver a total rejeição das unidades de B do cristal, expressão corresponde à Equação 2.3.

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_m^0} + \frac{R}{\Delta H_u} \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) \quad (2.3)$$

O modelo de inclusão uniforme está representado na Figura 2.12. A mesma descrição da Figura 2.11.

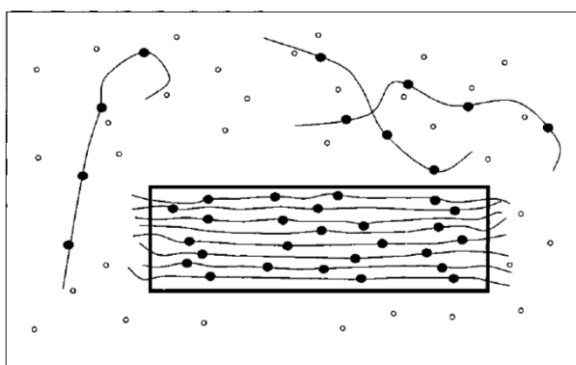


Figura 2.12 Representação esquemática do Modelo de inclusão uniforme [41].

2.4.3 Equação Thomson-Gibbs

A equação de Thomson-Gibbs foi concebida para uma lamela com grandes dimensões laterais e espessura finita, Equação 2.4. Conhecida como uma expressão muito geral que é independente da natureza das moléculas envolvidas na formação do cristalito e da estrutura interfacial. Esta equação fornece uma das maneiras convenientes de estimar o valor do ponto de fusão de equilíbrio T_m .

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta H_u L} \right) \quad (2.4)$$

Assim, é válida para espécies monoméricas ou poliméricas. Esta relação não é exclusiva dos cristais de polímero com dobra de cadeia regular. Nesta equação T_m é a temperatura de fusão observada de um cristal lamelar de espessura L , T_m^0 é a temperatura de fusão de equilíbrio do cristal com espessura infinita, σ a energia livre interfacial associada ao plano basal, ΔH_u é a entalpia de fusão por unidade de repetição. [46], [50]. Lu e colaboradores mostraram a distribuição de temperaturas de fusão T_m para valores arbitrários de L , com valores de T_m^0 e σ correspondentes a um polietileno linear, utilizando a Equação 2.4. [50] A distribuição de temperaturas é mostrada na Figura 2.13.

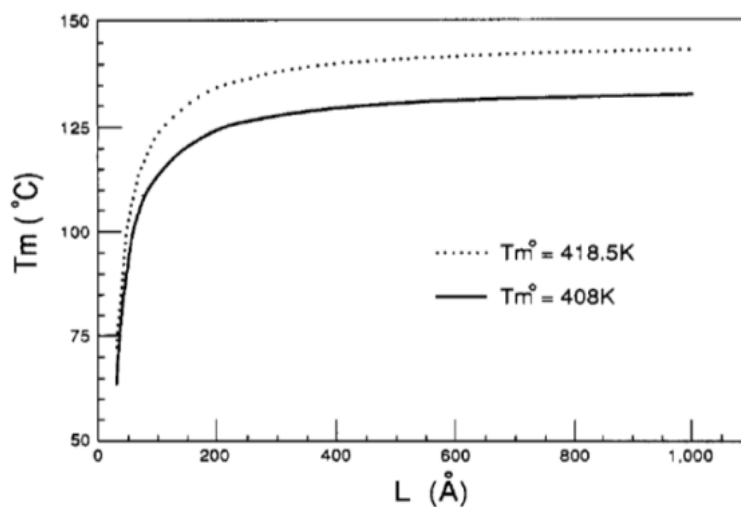


Figura 2.13 T_m calculada a partir da equação X, com dois T_m^0 e $\sigma_e=2000\text{cal/mol}$. [50]

Höhne apresenta outra abordagem termodinâmica da equação de Thomson-Gibbs, onde descreve a temperatura de fusão de lamelas de alcanos lineares, dobrados e cíclicos, bem como de um polietileno de ultra-alta massa molar UHMWPE, todos formando cristais com o mesmo tipo de rede, e onde é usado apenas um conjunto de parâmetros. A variável essencial para a Equação 2.5, proposta por Höhne é o número de grupos CH_2 incorporados no cristalito, em vez da sua espessura.

$$T_m = 414,4 \left(1 - \frac{0,855}{L} \right) \quad (2.5)$$

Com L dado em nanômetros, o qual é o resultado entre a multiplicação entre o número de grupos CH_2 incorporados na lamela e a distância entre esses grupos. A distância C-C em direção c na célula unitária ortorrômbica de PE é $l_{\text{C-C}} = 0.1273\text{nm}$. [51]

2.5 Interação da radiação eletromagnética com a matéria

A radiação eletromagnética é um tipo de energia, a qual pode adquirir diversas formas, algumas facilmente reconhecíveis como a luz visível, e outras que apresentam maior dificuldade para sua visualização como as ondas de Raio-X, as de micro-ondas, as ultravioleta e as de rádio. Muitas propriedades das ondas eletromagnéticas são descritas utilizando parâmetros do modelo clássico da onda, como comprimento de onda, frequência de onda, amplitude, etc. A teoria clássica não explica fenômenos associados a processos de absorção ou emissão de energia radiante, sendo necessário utilizar o conceito de partículas com energia discreta, os denominados fótons. Os dois pontos de vista não são excludentes, mas sim complementares na descrição física da radiação eletromagnética.

A Figura 2.14 representa o espectro eletromagnético com os comprimentos de onda e a frequência associada às diferentes regiões características. Como pode se observar, a região do visível ocupa uma faixa pequena no espectro total, o espaço restante é invisível ao olho humano. A

utilização da radiação visível, acompanhada por uma porção da ultravioleta e infravermelho compreende os chamados métodos ópticos, os quais são empregados para obter informações físicas e químicas de materiais. Quando há incidência da luz sobre um material, podem ocorrer fenômenos como a refração, a reflexão, a absorção e o espalhamento da radiação, geralmente aparecendo como uma combinação desses efeitos.

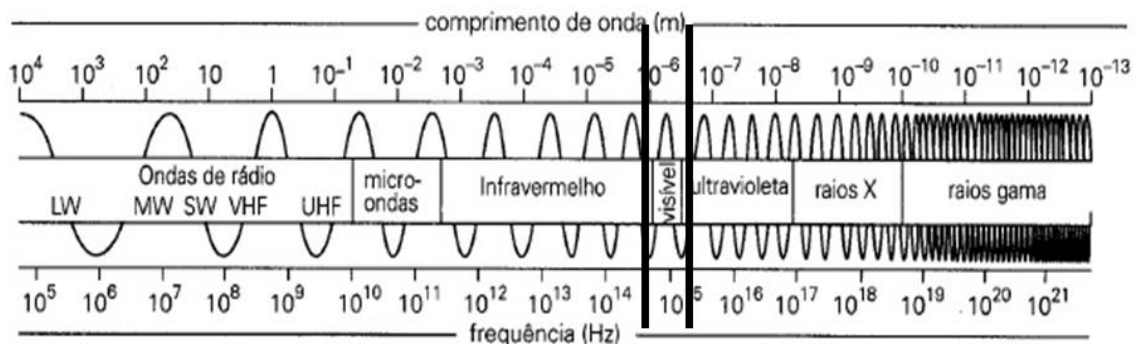


Figura 2.14 Espectro eletromagnético.

A refração ocorre quando a radiação passa através de um material transparente com velocidade de propagação menor que a velocidade da luz no vácuo. A relação entre a velocidade de propagação da luz no meio e a velocidade de propagação no vácuo é denominada índice de refração. A interação envolvida na transmissão pode ser descrita como uma polarização periódica das espécies iônicas e moleculares constituintes do meio por onde passa a radiação. A reflexão acontece quando a radiação atravessa uma interfase entre dois meios com diferentes índices de refração e uma porção da radiação retorna a seu meio de origem, quanto maior é a diferença entre os índices, maior será a fração de radiação refletida. Quando a frequência da radiação incidente corresponde aos valores das frequências inerentes das moléculas, átomos ou íons do material há uma transferência de energia da radiação à substância, ocorrendo o fenômeno de absorção. O espalhamento acontece como a mudança da direção da radiação, devido ao tamanho das partículas que constituem o material, sendo que o espalhamento da radiação aumenta com maiores tamanhos de partículas. [52]

2.5.1 Refração da radiação

Quando a radiação incide com um determinado ângulo sobre uma interfase entre dois meios transparentes diferentes, como mostra a Figura 2.15, ocorre uma mudança na direção de propagação ou refração do feixe, como consequência da diferença na velocidade de propagação da radiação nos dois meios.

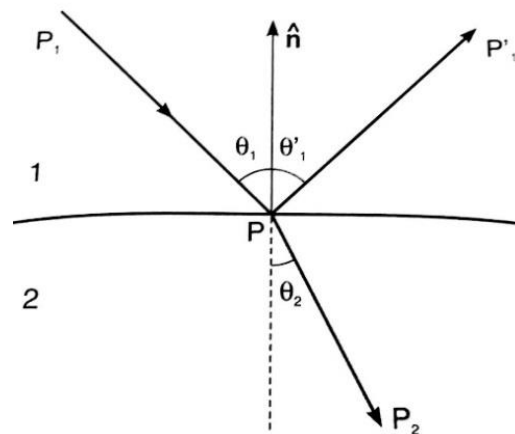


Figura 2.15 Refração (P_2) e reflexão (P'_1) de um feixe de luz incidente (P_1) ao passar pela interfase de dois meios.

O raio refratado P_2 avança no meio 2 com um ângulo de refração (θ_2) o qual está relacionado com o ângulo incidente (θ_1) por meio da equação de Snell/Descartes:

$$n_1 \text{Sen}(\theta_1) = n_2 \text{Sen}(\theta_2) \quad (2.6)$$

Onde n_1 e n_2 são constantes adimensionais, denominados índices de refração, que são determinados como a relação entre velocidade de propagação da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio, $n=c/v$. Por meio da equação de Snell pode se concluir que “os raios incidente, refletido e refratado pertencem todos ao mesmo plano de incidência”. [52], [53]

2.5.2 Polarização

Segundo Maxwell “a luz consiste nas ondulações transversais do mesmo meio que é a causa dos fenômenos elétricos e magnéticos”, ou seja, a luz é uma onda eletromagnética. Assim os campos elétrico \mathbf{E} e magnético \mathbf{H} devem ser considerados como dois aspectos do mesmo fenômeno, o campo eletromagnético, cuja fonte é constituída por cargas em movimento. A luz pode ser modelizada em termos de ondas eletromagnéticas transversais, ditas ondas luminosas. [54] O estado de polarização de uma onda eletromagnética é definido como o desenho traçado pelo vetor do campo elétrico em um plano transversal à direção de propagação, a direção da polarização é definida pelo campo elétrico e não pelo magnético. Existem três tipos de polarização, a linear, a circular e a elíptica. Ao considerarem-se duas componentes elétricas harmônicas, com a mesma frequência, com a mesma amplitude, seguindo a mesma direção e se propagando na mesma região do espaço, se diz que são polarizadas linearmente se os campos forem paralelos. Quando duas ondas elétricas que apresentam iguais amplitudes, mas apresentam defasagem, isto é, a direção de pelo menos uma das componentes não se mantém constante com o tempo, resulta na polarização circular. O caso mais geral da polarização é a elíptica, que se apresenta quando nem a direção, nem a amplitude das componentes se mantêm constante. Na Figura 2.16 se apresentam os desenhos traçados pelos vetores do campo elétrico para cada uma das polarizações.

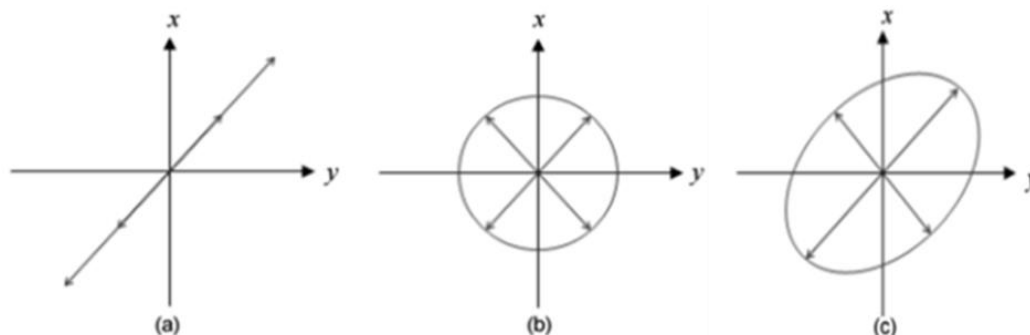


Figura 2.16 Estados da polarização da luz, (a) linear, (b) circular, (c) elíptica.

A luz natural é criada por um grande número de emissores atômicos orientados aleatoriamente o que gera seu estado de não polarização ou polarização aleatória. Ela pode ser representada matematicamente como a sobreposição de duas ondas ortogonais e incoerentes com iguais amplitudes. Para conseguir polarizar a luz, é geralmente necessário fazer uso de dispositivos conhecidos como polarizadores. Estes convertem a luz com polarização aleatória em luz com algum tipo de polarização. Existem diversos tipos de polarizadores, diferenciados pelos fenômenos físicos nos quais estão baseados. Têm-se polarizadores por dicroísmo ou absorção seletiva, por reflexão, por dispersão e também por birrefringência. Para o caso da polarização linear, a qual será utilizada neste trabalho, os polarizadores empregados são lineares, com um eixo de transmissão, que deixa passar só as componentes do campo elétrico que sejam paralelas a tal eixo, como se apresenta na Figura 2.17.

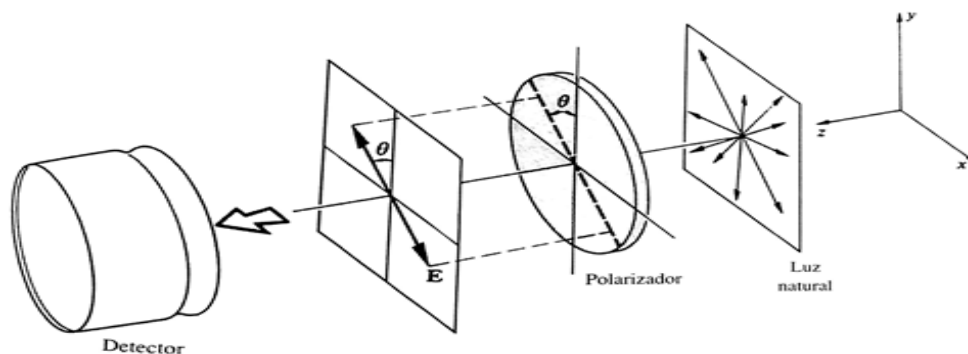


Figura 2.17 Polarização da luz por meio de um polarizador linear. [53]

Por meio de um detector pode-se medir a irradiância (I), a qual é proporcional ao quadrado da amplitude do campo elétrico:

$$I = \frac{c\epsilon_0 E_0^2}{2} \quad (2.6)$$

Quando o conjunto tiver um analisador, isto é, outro polarizador linear, orientado verticalmente, como é mostrado na Figura 2.18, a irradiância detectada pelo analisador é apenas a componente paralela ao eixo de transmissão do analisador, na denominada Lei de Malus:

$$I(\theta) = I(0)\cos^2\theta \quad (2.7)$$

A irradiância é máxima quando os eixos de transmissão do polarizador e analisador estão paralelos, Figura 2.18(a), e nula quando estão perpendiculares, ou cruzados Figura 2.18(b).

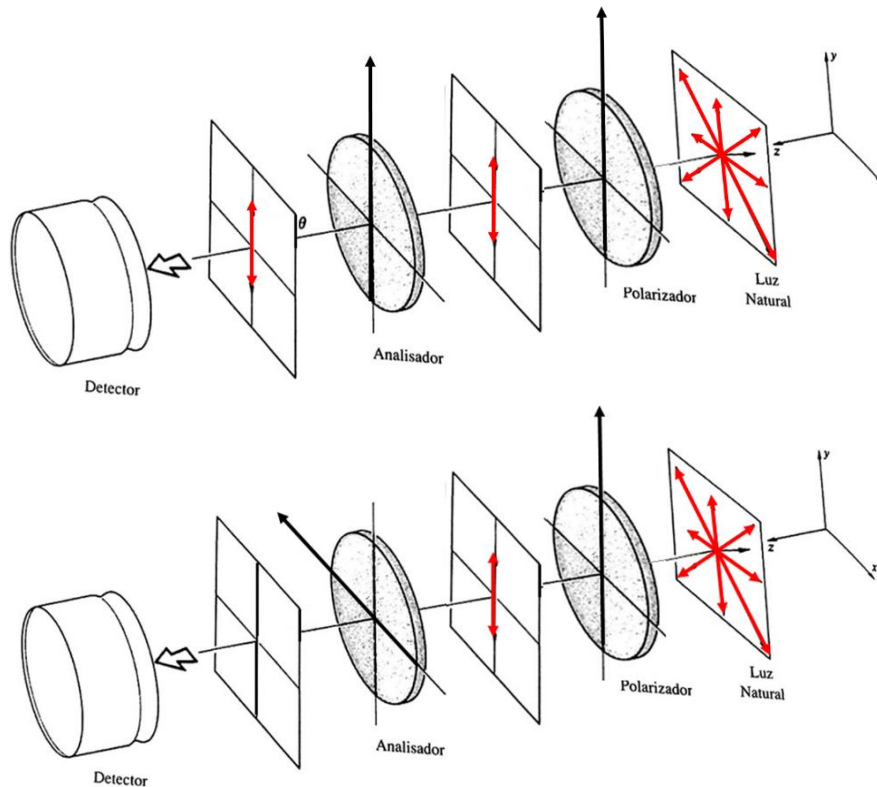


Figura 2.18 Conjunto analisador e polarizador a) paralelos e b) cruzados. [53]

2.5.3 O fenômeno de Birrefringência

Quando a luz incide sobre um material, há possibilidade de ocorrer o fenômeno de absorção, mas, se as frequências da radiação são muito diferentes às frequências de ressonância das moléculas ou átomos do meio, essa possibilidade diminui significativamente. Neste caso, existem maiores probabilidades de deformações das nuvens eletrônicas ou polarização devido à interação entre a radiação e a matéria. O resultado desta interação é a

diminuição na velocidade de propagação da luz, cuja relação com a velocidade da radiação no vácuo é dada pelo índice de refração no meio de interação.

Se os átomos ou moléculas do material possuem um arranjo totalmente simétrico, as forças entre eles também serão simétricas. Como a propagação da luz através de uma substância se dá pela excitação dos elétrons, a qual irá depender da diferença entre a frequência do campo elétrico e a frequência natural dos elétrons, qualquer anisotropia nas forças de ligação atômica, pode-se refletir no aparecimento de mais de um índice de refração. Quando a radiação eletromagnética incide sobre um material que apresenta forças de ligação diferentes entre átomos, ou seja, anisotrópico, a ocorrência da birrefringência é possível, independentemente do estado de polarização inicial da radiação. Desta maneira, há a constituição de duas frentes de onda com estados de polarização perpendiculares e com velocidades de propagação diferentes. Na Figura 2.19, é possível observar quando um raio de luz polarizado aleatoriamente incide sobre um meio birrefringente, ao passar pelo meio gera duas ondas, sendo que a onda que possui o vetor de campo elétrico orientado perpendicularmente ao eixo óptico é denominada de onda ou raio ordinário, e a onda que apresenta o vetor paralelo ao eixo óptico é denominada onda extraordinária.

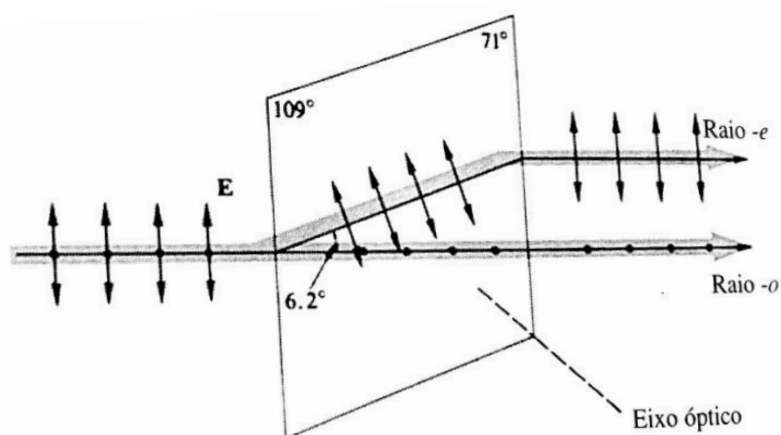


Figura 2.19 Decomposição de um raio polarizado linearmente em duas componentes perpendiculares ao atravessar um meio birrefringente, calcita. [53]

O chamado eixo óptico é a direção na qual há simetria nas forças de ligação do material. Se em um material anisotrópico se faz incidir uma onda eletromagnética nesta direção, o comportamento será igual a um material isotrópico. [53] O raio ordinário e o raio extraordinário são formados pela existência de diferentes índices de refração no material, n_o e n_e . A birrefringência (Δn) é dada pela diferença entre estes dois índices de refração. O valor da birrefringência pode ser positivo ou negativo, dependendo da velocidade de propagação dos raios ordinários e extraordinários.

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.8)$$

A diferença de caminho óptico (Optical Path Difference - OPD) é definida pela defasagem gerada entre os raios ordinários e extraordinários conforme eles avançam pelo material anisotrópico, e é calculada ao multiplicar a espessura da amostra pela diferença entre os índices de refração. A diferença de caminho óptico aumenta com o aumento da espessura.

$$OPD = t\Delta n \quad (2.9)$$

Ao se analisar materiais entre polarizadores cruzados ($\theta=90^\circ$), pode se distinguir entre amostras com comportamento óptico isotrópico e anisotrópico. Em materiais isotrópicos, a radiação sempre se desloca com a mesma velocidade e não há desdobramento do campo elétrico incidente, assim ao passar pelo analisador a irradiância se anula, sem passagem da luz. Conforme mencionado, quando os materiais anisotrópicos são expostos à luz polarizada dividem a radiação incidente em dois raios ortogonais entre si, a Figura 2.20 representa tal comportamento.

Quando a radiação proveniente do material passa pelo analisador (A), somente as componentes paralelas ao eixo de transmissão do analisador são capazes de passar por ele. Os dois raios gerados na amostra birrefringente ficam no mesmo plano, mantendo o deslocamento ou defasagem (δ) criada pela diferença de velocidade entre eles, o que gera uma interferência na onda resultante.

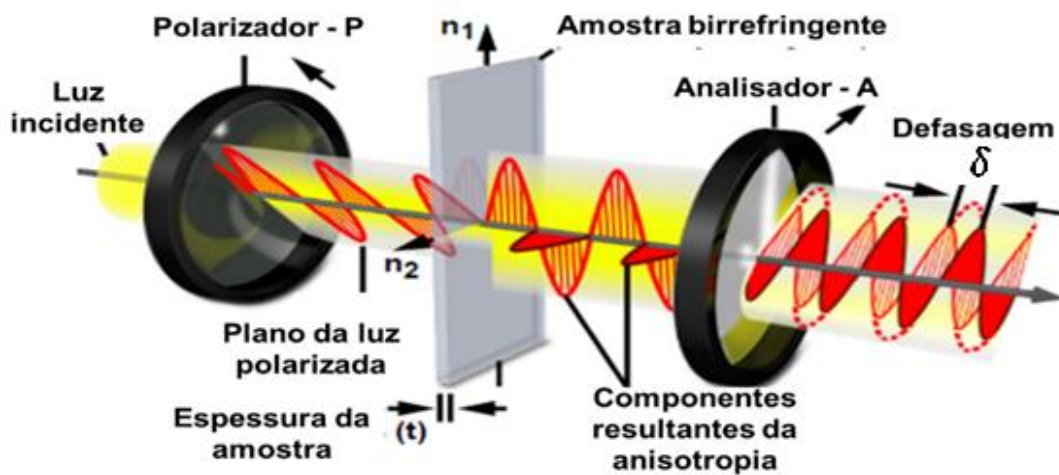


Figura 2.20 Interação da luz em um sistema composto por um polarizador, um analisador e um meio birrefringente.

A defasagem é calculada por:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} t \Delta n \quad (2.10)$$

Assim, a Diferença de Caminho Óptico resulta na relação $OPD = \frac{\delta \lambda}{2\pi} = t \Delta n$. Se for usada luz branca, as interferências aparecem em forma de cores, denominadas cores de interferência. Existem várias ordens de interferência, que dependem da defasagem entre os raios ordinários e extraordinários, que podem ser de 1λ , $2\lambda \dots n\lambda$. As cores de interferência são representadas na Carta de Cores de Michel-Lévy, mostrada na Figura 2.21, apresentando de forma gráfica a relação entre defasagem (OPD), birrefringência (Δn) e a espessura do material (t).

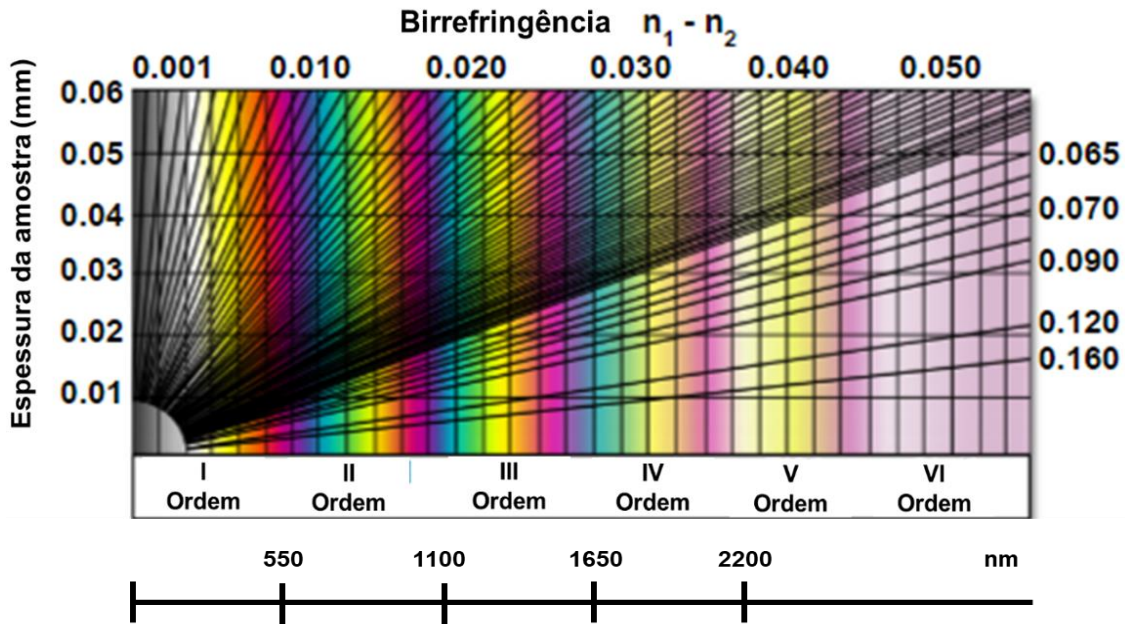


Figura 2.21 Carta de Cores de interferência de Michel-Levy.

A equação da Lei de Malus para análise de materiais birrefringentes posicionados entre o polarizador e analisador é:

$$I(\theta) = I_0 \sin^2 2\theta \cdot \sin^2 \left(\frac{\delta}{2} \right) \quad (2.11)$$

Onde θ é o ângulo formado entre o eixo óptico do material com anisotropia óptica e o eixo de transmissão do polarizador e do analisador. Em termos de OPD, a equação 2.11 é convertida em:

$$I(\theta) = I_0 \sin^2 2\theta \cdot \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \text{OPD}}{\lambda_0} \right) \quad (2.12)$$

A intensidade de luz transmitida é máxima quando $\theta = 45^\circ$, assim o valor de $I(\theta)$ é simplificado para:

$$I/I_0 = \sin^2 \left(\frac{\pi \cdot \text{OPD}}{\lambda} \right) \quad (2.13)$$

Considerando que o comprimento de onda médio para a luz branca é $\lambda = 550 \text{ nm}$, os máximos e mínimos em I/I_0 acontecerão em valores de OPD múltiplos de 275 nm e 550 nm, respectivamente. Ao substituir os valores de OPD, observe que os máximos e mínimos correspondem com o início e o

fim das ordens das cores de interferência e os máximos com a metade das ordens. A Figura 2.22 apresenta o comportamento senoidal da intensidade de luz transmitida normalizada com polarização cruzada em função da diferença de caminho óptico.

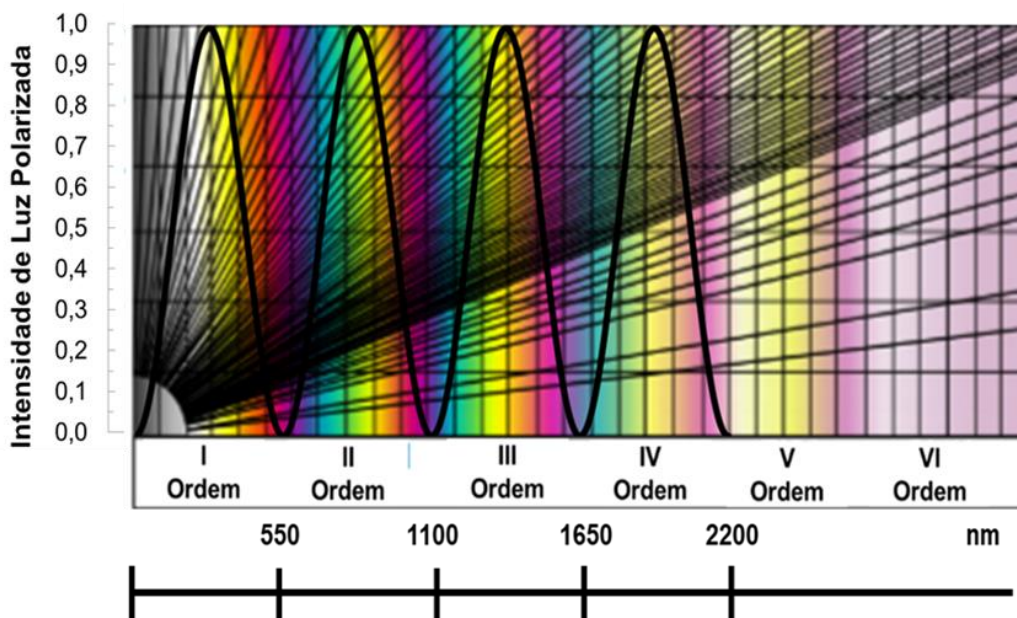


Figura 2.22 Intensidade de luz transmitida normalizada com polarização cruzada em função do OPD, sobreposta na carta de cores de Michel Levy.

É conveniente, que as amostras a serem medidas tenham OPD inferiores a 275nm para evitar a dualidade da função senoidal. A região compreendida é a primeira metade da primeira ordem, isto é, a região preto-prata.

2.6 Birrefringência em polímeros

A capacidade da matéria de modificar a propagação da luz é a somatória de vários efeitos. A matéria pode desviar a onda eletromagnética, atrasá-la, alterar seu estado de polarização e de poder absorver porcentagens da energia da onda incidente. Todas essas modificações estão associadas com a interação da luz e as ligações atômicas do material. É por isso que há um alto

grau de correlação entre o estado da luz depois de passar por um determinado polímero e as configurações espaciais das ligações atômicas na estrutura molecular desse material.

A unidade de repetição de um polímero é considerada opticamente anisotrópica devido à diferença entre as energias de ligação dos átomos que a compõem, desse modo a dupla refração aparece. A mudança de um feixe de luz pela interação com a nuvem eletrônica dos átomos da unidade de repetição vai depender da direção da onda incidente. Por outro lado, a anisotropia óptica intrínseca da unidade de repetição não significa necessariamente que o material resultante da polimerização apresente anisotropia óptica. Se as unidades de repetição estiverem posicionadas aleatoriamente no material, a birrefração total é nula. Por exemplo, o grupo fenil é altamente anisotrópico, porém o poliestireno amorfo é ópticamente isotrópico.

É necessário que as unidades de repetição se aloquem de forma não aleatória para poder observar o fenômeno da birrefringência no material. Como essa orientação não aleatória pode ser atingida de várias formas, há diversos tipos de birrefringência: a intrínseca, de deformação, de forma e a de fluxo. Os cristais poliméricos são altamente anisotrópicos devido à existência de fortes ligações covalentes na cadeia polimérica e fracas forças laterais de coesão, ou seja as de Van der Waals. Os polímeros semicristalinos podem ser considerados como um complexo conjunto de lamelas cristalinas separadas uma da outra pela região amorfa, ligadas entre si por algumas cadeias denominadas ligações interlamelares. Assim, será necessária uma determinada quantidade de fração cristalina com suficiente ordem estrutural para conseguir detectar a birrefringência gerada por essas regiões. [55]

2.7 Microscopia óptica de luz polarizada

Um microscópio com luz polarizada é um microscópio de luz transmitida, equipado com um polarizador na frente da fonte de luz e um analisador entre a objetiva e a ocular. O polarizador e analisador são posicionados

perpendicularmente entre si, ou seja, cruzados. Nesta disposição a luz não passa pelo conjunto quando não há amostra ou quando se coloca uma amostra isotrópica. Amostras anisotrópicas são birrefringentes e, portanto apresentam índices de refração que dependem da orientação dos arranjos moleculares em relação aos eixos da amostra. A microscopia de luz polarizada é uma importante ferramenta analítica, capaz de obter medidas quantitativas da diferença de caminhos ópticos (OPD), com o qual é possível determinar o grau de orientação molecular da amostra em uma determinada direção. Os valores de OPD podem ser medidos com a ajuda de um compensador, que é um elemento óptico com birrefringência (Δn) conhecida e OPD ajustável. A birrefringência também pode ser avaliada através da comparação da cor de interferência produzida pela amostra com a Carta de Cores de Michel-Lèvy, obtendo-se o OPD, com a espessura da amostra se determina a sua birrefringência [39].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foi utilizado um ionômero do copolímero aleatório Etileno – Ácido Metacrílico, parcialmente neutralizado com íons de Sódio (E/MAA-Na⁺). Tal copolímero tem 5,4%mol de MAA, sendo que o 67% do MAA é neutralizado com cátions de Sódio. Com massa molar numérica média $M_n = 19\text{kDa}$ e massa molar ponderal média $M_w = 95\text{kDa}$. [56] Algumas propriedades físicas e térmicas são apresentadas abaixo, segundo a ficha técnica do fornecedor. [57]

Propriedade	Valor nominal
Densidade (g/cm ³)	0.97
Índice de fluidez (190°C/2.16kg) (g/10 min)	4.5
Temperatura de fusão (°C)	84
Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	53

Com o objetivo de apagar o histórico térmico do material e eliminar a cristalização por orientação, as amostras usadas foram moldadas em placas com espessuras de 0,8mm e 0.6mm em prensa quente a 130°C-140°C por cinco minutos. Foi feito o resfriamento desde a temperatura de moldagem por meio do sistema de refrigeração do molde, no qual há circulação interna de água. As amostras foram retiradas da prensa quando o molde atingiu 50°C. Imediatamente foram cortadas e armazenadas em dessecador de CaSO₄ durante duas semanas para evita a absorção de água e estabilizar a cristalização secundária. [17]. Assim, essas amostras tiveram recozimento durante duas semanas a temperatura ambiente.

3.2 Métodos

3.2.1 Tratamento Hidrotérmico, TH

O tratamento hidrotérmico, TH, consistiu em um tratamento térmico aplicado às amostras armazenadas a temperatura ambiente, enquanto estavam imersas em água destilada e deionizada a 60°C e 70°C, durante três horas. A montagem do experimento consistiu em uma simples configuração de uma placa de aquecimento com controle de temperatura, um béquer com água destilada, um tubo de ensaio de boca larga com água destilada e deionizada e um termômetro de Hg para acompanhar a temperatura. O conjunto foi coberto com papel alumínio, como mostrado na Figura 3.1, para diminuir o efeito da troca de calor por convecção com o ar. Para garantir a estabilidade térmica, a temperatura foi aumentada lentamente até alcançar o ponto do tratamento. Ao chegar à temperatura desejada esperou-se por mais 30 minutos. Nesse momento se colocaram cuidadosamente as amostras dentro do tubo de ensaio sem permitir a deformação nem o contato entre as lâminas. Ao terminar o tratamento hidrotérmico, o tubo de ensaio é retirado do béquer e se deixa resfriar até temperatura ambiente. As amostras são armazenadas na mesma água do tratamento hidrotérmico por um dia, no qual são caracterizadas por todas as técnicas experimentais.



Figura 3.1 Montagem realizada para o Tratamento Hidrotérmico

3.2.2 Caracterização térmica por calorimetria diferencial de varredura, DSC

As medidas foram feitas no calorímetro DSC TA Instruments model Q2000, calibrado com padrão de índio, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O forno de aquecimento teve um fluxo contínuo de N₂ seco (50 ml/min) durante o ensaio. O peso das amostras foi entre 7-7,5mg, as quais foram cortadas da placa com espessura de 0,8±0,05mm. Foram encapsuladas em porta amostras padrão de alumínio, garantindo o completo contato entre a amostra e o porta amostra. O calorímetro teve duas funções neste trabalho: i) Realizar os tratamentos térmicos de recozimento nas amostras armazenadas a temperatura ambiente ii) Caracterizar o Comportamento calorimétrico das amostras antes e depois dos tratamentos térmicos, por meio do monitoramento das variações na entalpia. O protocolo para a análise no DSC é apresentado na Figura 3.2.

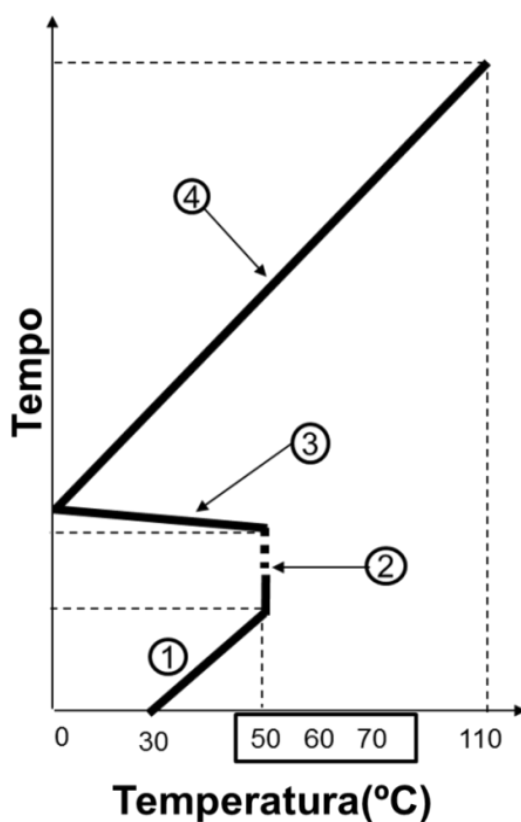


Figura 3.2 Protocolo do DSC usado neste trabalho.

Na primeira etapa a amostra é rapidamente aquecida desde a temperatura ambiente até alcançar a temperatura de tratamento requerida. Na segunda etapa a amostra passa pelo tratamento isotérmico durante 30 minutos. As temperaturas de recozimento foram escolhidas na faixa compreendida entre o pico endotérmico em baixa temperatura e o começo do pico endotérmico em alta temperatura, assim, as temperaturas de tratamento foram 50°C, 60°C e 70°C. Na terceira etapa a amostra é rapidamente resfriada desde a temperatura de recozimento até -5°C. Finalmente a quinta etapa foi feita com taxa de aquecimento de 10°C/min, na qual se determinou o comportamento calorimétrico.

3.2.3 Deconvolução das curvas de DSC

As análises dos resultados de DSC foram feitas através da deconvolução das curvas de fluxo de calor versus temperatura. Foi necessário aplicar este método devido à complexidade das curvas obtidas, onde se apresentaram picos endotérmicos longos e assimétricos. Utilizaram-se dois tipos de curvas simétricas, uma Lorentziana (Equação 3.1) e três Gaussianas (Equação 3.2) para ajustar os picos resultantes.

$$\text{Fluxo de calor} = \frac{2\Delta H w}{4\pi(T-T_p)^2 + w^2} \quad (3.1)$$

$$\text{Fluxo de calor} = \frac{\Delta H}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(T-T_p)^2}{w^2}} \quad (3.2)$$

Onde ΔH (entalpia) é a área abaixo da curva, w é a amplitude da curva e T_p é a temperatura onde é registrado o maior valor do pico da curva. A entalpia total associada ΔH_T à curva real de calorimetria é determinada como o resultado da somatória das ΔH 's individuais das curvas de deconvolução. O ajuste foi feito de forma visual, por meio da iteração dos parâmetros das curvas até conseguir a sobreposição da curva modelada com a curva real. Rui e Grady relataram que os ionômeros semicristalinos apresentam diferenças entre a

capacidade calorífica abaixo da temperatura de fusão, em comparação com a capacidade calorífica da massa fundida, por efeito da incidência dos clusters iônicos acima da temperatura de fusão. [29] Por ser um método sujeito a erros de análise, os resultados da deconvolução foram validados com outras técnicas de caracterização.

3.2.4 Sistema de quantificação do comportamento termo-óptico por Microscopia Óptica de luz Polarizada, q-MOLP

A quantificação do comportamento óptico das amostras foi realizada por meio de um microscópio óptico de luz polarizada Leica DMRXP com lâmpada halogênica de Hg, de 12V e 100W. Equipado com uma fonte estabilizadora de corrente contínua com graduação de voltagem entre 5-12 volts, para este trabalho a fonte foi fixada em 6,30 volts. A lâmpada emite radiação no espectro visível. A luz é direcionada por meio de um conjunto de refletor-focalizador ao eixo da amostra/objetiva/oculares. Antes da interação com a amostra, a luz passa por um filtro de polarização linear que está posicionado sobre um disco giratório, o qual permite a mudança no ângulo do eixo de transmissão do polarizador. Ao passar pelo polarizador, a onda resultante tem a mesma direção de polarização do eixo de transmissão do filtro. Logo depois, a luz polarizada incide sobre a amostra, passa pela objetiva e encontra-se com outro polarizador linear, o analisador. A objetiva usada foi a que possui ampliação de 5X. O disco giratório permite que o conjunto polarizador-analisador tenha a configuração de cruzados e paralelos.

O analisador é posicionado sobre a fotocélula no denominado módulo de detecção. A fotocélula é a encarregada de detectar as mudanças na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada, por razão da interação da luz com a amostra. A variação na intensidade de luz polarizada incidente sobre a fotocélula gera mudanças na sua resistência, isto é transformado em um sinal de voltagem por meio de uma caixa conversora (ponte de Wheatstone). [58] Os sinais de voltagem são transformados em

sinais digitais por meio da placa de aquisição de dados da National Instruments NI-DAQ 6225, que envia diretamente ao computador (via USB) equipado com um programa de aquisição e análise de dados, previamente desenvolvido no LabView 8,6.

O programa de LabView 8,6 registra em tempo real os valores crus dos sinais de intensidade de luz incidente sobre a fotocélula, que permite calcular os valores normalizados de intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada (I_N). A normalização consiste em definir a faixa de leitura do equipamento, a qual estará limitada pelos valores de intensidade de luz polarizada do conjunto polarizador-analisador na posição paralela e cruzada. Como foi dito anteriormente, a irradiância é mínima quando eles estão cruzados, e é máxima quando estão paralelos. A normalização realizada neste trabalho consistiu em registrar o limite superior como o valor cru na posição paralela e como limite inferior o registrado na posição cruzada. Assim, a faixa da voltagem normalizada fica entre 0 e 1. A normalização foi feita sem amostra com o intuito de observar o efeito inicial na intensidade de luz polarizada gerada pela amostra que foi armazenada por duas semanas. Todos os experimentos de quantificação do comportamento termo-óptico foram feitos com os polarizadores cruzados.

O controle da temperatura foi feito através do sistema de estágio quente Linkam CSS450 (Cambridge Shearing System) da Linkam Scientific Instruments, que também é controlado via LabView. O sistema de estágio quente tem um orifício que permite a interação da luz proveniente da fonte com a amostra. O orifício está limitado por duas janelas de quartzo, uma superior e uma inferior, espaço no qual é posicionada a amostra. O sistema está equipado por dois motores de passo, que permitem a rotação e o espaçamento vertical controlado das janelas de quartzo. Assim, podem ser feitos ensaios de cisalhamento das amostras. As medidas do comportamento termo-óptico feitas neste trabalho foram desenvolvidas cuidadosamente, devido à alta sensibilidade das propriedades ópticas com as condições de ensaio. Um dos quesitos mais importantes foi evitar a ingerência de esforços externos nas

respostas ópticas do material, por isso, não foi acionado o motor encarregado da rotação das janelas.

Para a realização das medidas termo-ópticas foram usadas amostras retangulares com área transversal maior do que a área do orifício do sistema de estágio quente. A espessura das amostras foi especialmente controlada, pois é uma variável direta na medida da intensidade de luz polarizada, como indica a Equação 2.9. Foi usado um micrómetro externo Mitutoyo MDC- 25SX para medir a espessura das amostras antes de serem avaliadas, definiu-se uma faixa de tamanhos a ser usada, sendo descartada toda amostra que não ficasse dentro dos limites, $\pm 0,05\text{mm}$. As amostras foram colocadas dentro das janelas de quartzo do sistema de estágio quente, as quais foram fechadas cuidadosamente até garantir o pleno contato entre a amostra e a janela superior.

Como se apresentou na Equação 2.13, I_N varia periodicamente de forma senoidal- quadrático. Assim, para evitar valores duplicados de I_N é conveniente que as amostras usadas tenham OPD inferiores a 275 nm, isto é, dentro da primeira metade da primeira ordem na carta de cores de interferência de Michel-Levy; cores de interferência preto-prata. Para consegui-lo, as amostras são normalmente preparadas com espessuras menores de 50 micrometros. Porém, o baixo grau de cristalinidade do ionômero utilizado, permitiu realizar as medidas em amostras com espessura de $0,8\pm 0,05\text{mm}$. Os perfis e taxas de aquecimento programado no sistema de estágio quente foram similares aos definidos no DSC, que é esquematizado na Figura 3.2.

3.2.5 Determinação do ordenamento estrutural por Difração de Raio-X, DRX

Foi utilizado o difratômetro AXS Analytical X - Ray Systems Siemens D5005, operando com $1600\text{W} = 40\text{kV}\times 40\text{mA}$. Radiação Cu-K alfa, comprimento de onda $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, inerente ao tubo de cobre. O ângulo de

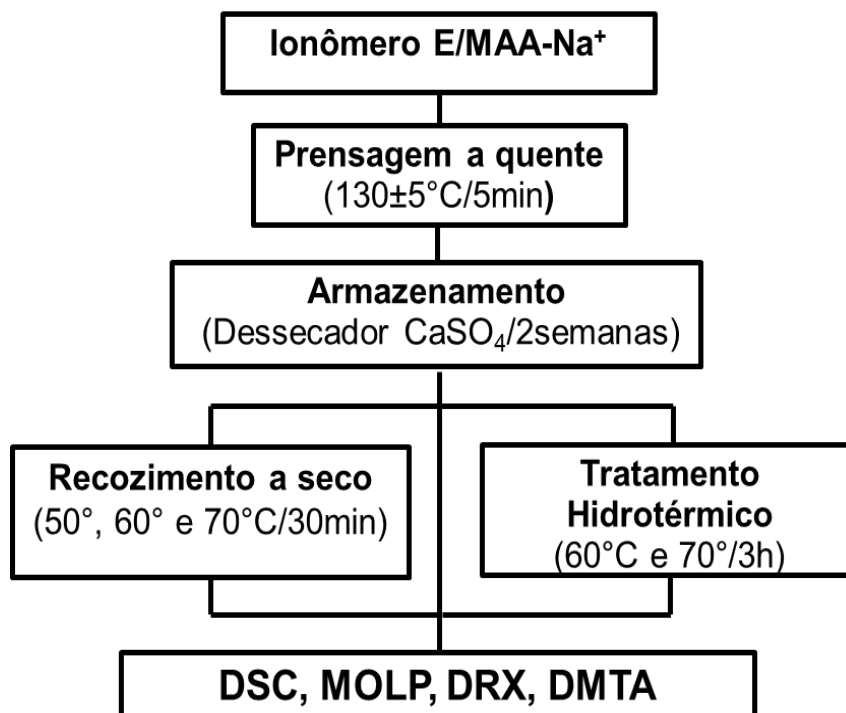
difração 2θ foi varrido entre $1,5-30^\circ$ a $2^\circ/\text{min}$, com tamanho de passo de $0,02^\circ$. As medidas foram feitas a temperatura ambiente.

As amostras do recozimento foram preparadas no sistema de estágio quente Linkam CSS450, seguindo o mesmo procedimento da seção 3.2.1. Para evitar a distorção na morfologia dos cristais ao retirar a amostra do sistema de estágio quente, as janelas de quartzo foram cobertas com duas lâminas de Kapton®. As amostras dos tratamentos hidrotérmicos foram preparadas seguindo o procedimento da seção 3.2.2. Foram usadas as amostras com espessura média de 0,8mm.

3.2.6 Comportamento térmico dinâmico-mecânico, DMTA

As medidas foram feitas no DMTA Q800 da TA instruments, com a configuração de tração. A frequência da oscilação foi de 10Hz com amplitude de alongamento de 0,1% para não sair da região elástica do material. O ensaio foi feito entre $25-85^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras dos recozimentos secos e dos tratamentos hidrotérmicos tiveram o mesmo procedimento de preparação descrito nas seções 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. Os corpos de prova foram cortados em geometria retangular com dimensões de (13.5 x 6.5 x 0.6)mm

3.2.7 Fluxograma do procedimento experimental



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento calorimétrico e termo-óptico do ionômero E/MAA- Na^+ após recozimento a seco à temperatura ambiente

Como ponto inicial, determinou-se o comportamento calorimétrico da amostra armazenada por duas semanas a temperatura ambiente. A curva calorimétrica mostrada na Figura 4.1 apresenta o comportamento típico registrado para ionômeros semicristalinos, a qual consiste em dois picos endotérmicos. O pico de alta temperatura é aceito como o ponto de fusão dos cristais primários de PE que foram formados no primeiro resfriamento desde o estado fundido. Segundo a literatura, ele é largo por causa da ampla distribuição do tamanho dos cristais e a diversidade de espessura das lamelas. [14], [30], [32] Como se apresentou anteriormente a literatura propõe diversas transformações morfológicas associadas ao pico endotérmico em baixa temperatura. [15]–[17], [59]

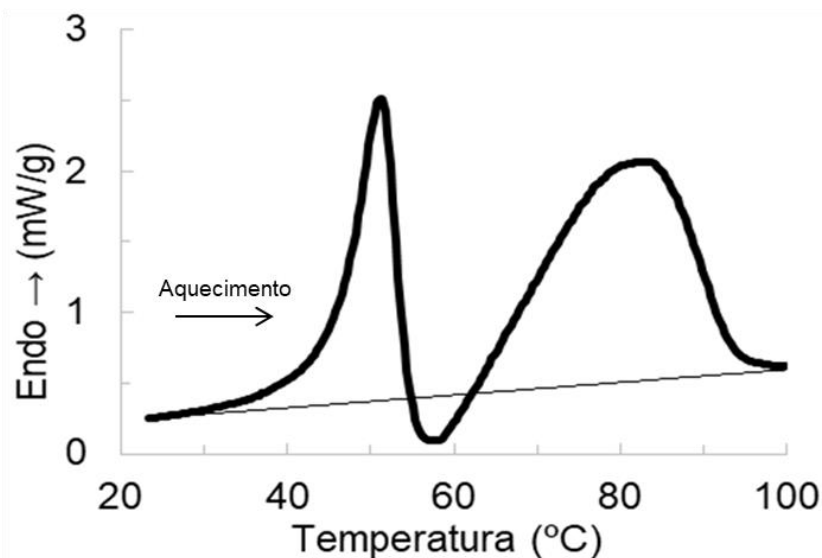


Figura 4.1 Comportamento calorimétrico DSC do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ após recozimento seco à temperatura ambiente durante duas semanas.

A determinação da fração cristalina inicial foi feita através da divisão do valor da entalpia de fusão do material ΔH_T , representada pela área embaixo da

curva DSC e a entalpia de fusão para PE 100% cristalino, $\Delta H^\circ = 278\text{J/g}$. [50] Para estabelecer o valor da entalpia de fusão do material foi usado o procedimento de deconvolução de curvas descrito na seção 3.2.3. Todas as deconvoluções das curvas de DSC são mostradas no Apêndice A. O valor de ΔH_T obtido pela deconvolução foi de 47J/g , indicando uma fração cristalina do ionômero de aproximadamente 17%, valor que coincide com os reportados na literatura. [17] Para o cálculo da entalpia não foi considerado o leve comportamento exotérmico registrado no DSC, que se apresentou aproximadamente entre 55°C e 62°C . Kohzaki atribuiu esse comportamento à recristalização de segmentos de polietileno durante o aquecimento, porém sem maior aprofundamento conceitual. [32] Uma possível razão para este fenômeno será proposta e discutida mais adiante neste trabalho.

O comportamento termo-óptico também foi avaliado utilizando o q-MOLP. Para a normalização da intensidade de luz polarizada foi definido o limite superior e inferior de medida. A leitura da fotocélula quando a posição do conjunto polarizador-analisador era paralela e cruzada foi de 1,846 volts e 0,938 volts, respectivamente. Para garantir que a birrefringência inicial observada no q-MOLP correspondesse somente à birrefringência intrínseca e não de outro tipo (de orientação, deformação), todas as amostras foram posicionadas em diferentes ângulos no estágio quente Linkam com respeito ao conjunto polarizador-analisador. O valor da I_N no q-MOLP foi sempre o mesmo para todas as posições, o que indica que não há orientação das cadeias poliméricas por efeitos mecânicos ou por diferentes taxas de resfriamento. O primeiro resfriamento foi feito controladamente com esse intuito. A Figura 4.2, mostra o comportamento termo-óptico da amostra armazenada por duas semanas no dessecador.

O valor inicial da intensidade de luz normalizada I_N à temperatura ambiente foi quase igual ao valor mínimo estabelecido na normalização inicial. Esse resultado indica que a anisotropia óptica gerada pela fração cristalina foi baixa ou não foi a suficiente para criar uma resposta mais intensa no equipamento. O valor inicial no q-MOLP não teve o comportamento esperado em relação à análise calorimétrica de DSC, mostrado na Figura 4.1, na qual se

registrou a presença de cristais na amostra analisada. Para explicar o resultado foi realizada uma análise qualitativa de DRX.

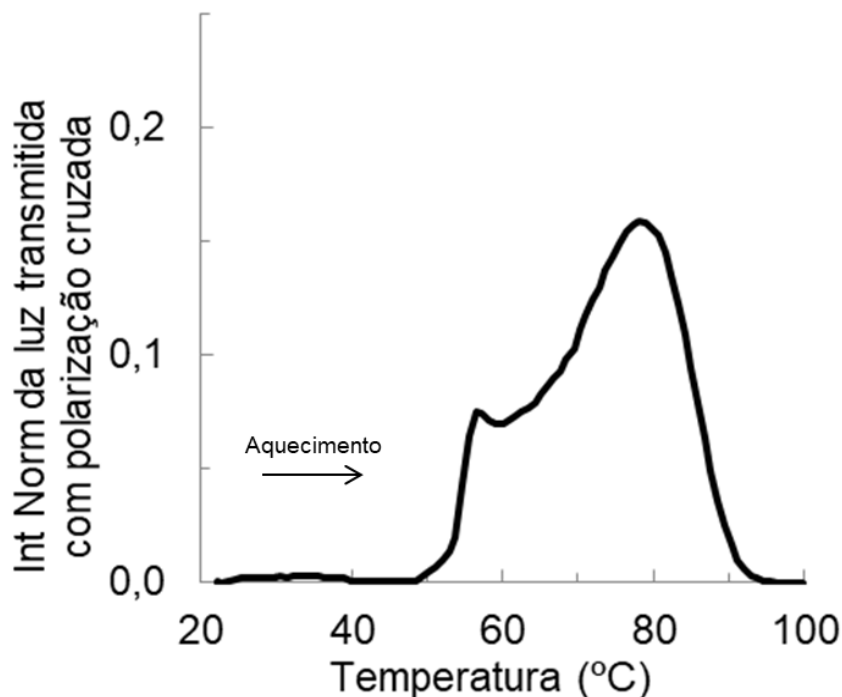


Figura 4.2 Comportamento óptico q-MOLP do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ após recozimento seco à temperatura ambiente durante duas semanas.

A Figura 4.3 ilustra o padrão de difração da amostra armazenada por duas semanas a temperatura ambiente no dessecador. Pode-se observar um pico centralizado em 19° , que corresponde à banda de difração da região amorfa do polietileno. [60], [61] Os picos característicos de difração dos cristais ortorrômbicos de polietileno não foram visualizados no padrão de difração. Com isso, a existência de cristais de PE foi comprovada pelo ensaio calorimétrico de DSC, porém o q-MOLP e o DRX mostraram que esses cristais são altamente imperfeitos, associado ao processo cristalização típico de um copolímero. As regiões cristalinas da amostra em questão foram formadas durante o primeiro resfriamento desde o estado fundido, os denominados cristais primários, e durante o tempo de armazenamento a temperatura ambiente, os cristais secundários.

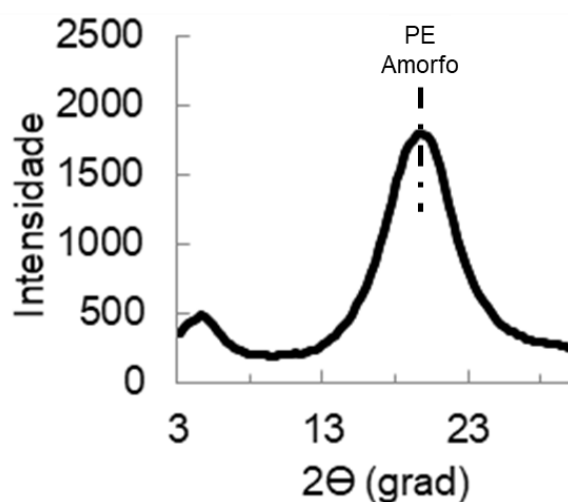


Figura 4.3 Padrão de difração do ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺, após recozimento seco à temperatura ambiente durante duas semanas.

Como foi exposto na seção 2.4, as espessuras das lamelas de um copolímero cristalizável estarão delimitadas pelas posições dos meros do copolímero que está em menor proporção, devido à expulsão dos grupos funcionais não cristalizáveis da lamela em formação. Porém, de acordo com Keating e McCord, quando um copolímero é resfriado rapidamente, formam-se cristais com baixa ordem morfológica. [62] Esses cristais correspondem ao modelo de inclusão uniforme, no qual, os meros do comonômero não cristalizável formam parte da lamela, gerando cristais imperfeitos. Embora o resfriamento feito neste trabalho não possa ser considerado rápido, os efeitos das interações iônicas aumentam consideravelmente a viscosidade do material, reduzindo a mobilidade dos segmentos de etileno e impedindo a exclusão dos grupos MAA/MAA-Na⁺ da lamela, isto faz com que os picos de difração característicos da célula ortorrômbica de PE não sejam registrados no ensaio de DRX, ou seja, os cristais em questão apresentam baixa ordem estrutural, como apontado anteriormente. [46]

Ainda na Figura 4.2, durante o aquecimento, a baixa anisotropia óptica mantém-se constante até aproximadamente 50°C, onde há um incremento na intensidade de luz polarizada. Nessa mesma faixa de temperatura foi registrado o pico endotérmico em baixa temperatura no DSC. Assim, há uma correlação

direta entre a resposta óptica e a resposta calorimétrica. Com o aumento da temperatura, a intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada continua aumentando rapidamente até alcançar um máximo a 58°C, que coincide com a temperatura onde se apresentou o leve comportamento exotérmico registrado no DSC. Com a continuação do aquecimento, novamente há um incremento no valor da intensidade de luz, porém com uma taxa menor de crescimento, que vai até aproximadamente os 77°C. Aos 80°C a intensidade de luz tem uma rápida queda até o valor mínimo normalizado. A última queda representa a perda de ordem estrutural causada pela fusão dos cristais de PE.

Segundo a resposta óptica fornecida pelo q-MOLP, o material ao superar o pico endotérmico em baixa temperatura, apresenta um aprimoramento na estrutura cristalina do ionômero, semelhante com a registrada durante uma recristalização em estado sólido. [58], [63] Assim, essa transformação pode ser consequência da movimentação dos segmentos etilênicos para formar estruturas morfológicas mais ordenadas. Considera-se que esse processo tem comportamento endotérmico devido à alta restrição de mobilidade nos ionômeros semicristalinos, assim, para conseguir a movimentação dos segmentos de etileno é necessário fornecer energia para superar a barreira energética imposta pelos agregados iônicos. Loo e Register concluíram em seus estudos de SAXS/WAXS com aumento de temperatura, que o pico endotérmico em baixa temperatura corresponde à fusão de cristais secundários, uma vez que nessa temperatura há um aumento no espaçamento de Bragg na região correspondente ao espalhamento dos cristais de PE. [16] Porém, os processos de aprimoramento e/ou espessamento de cristais em copolímeros podem gerar mudanças na intensidade ou no ângulo de espalhamento. [64] Ao levar em consideração o amplo espectro de difração apresentado pelos ionômeros semicristalinos, o aumento ou modificação no espaçamento de Bragg não significa necessariamente a fusão dos cristais.

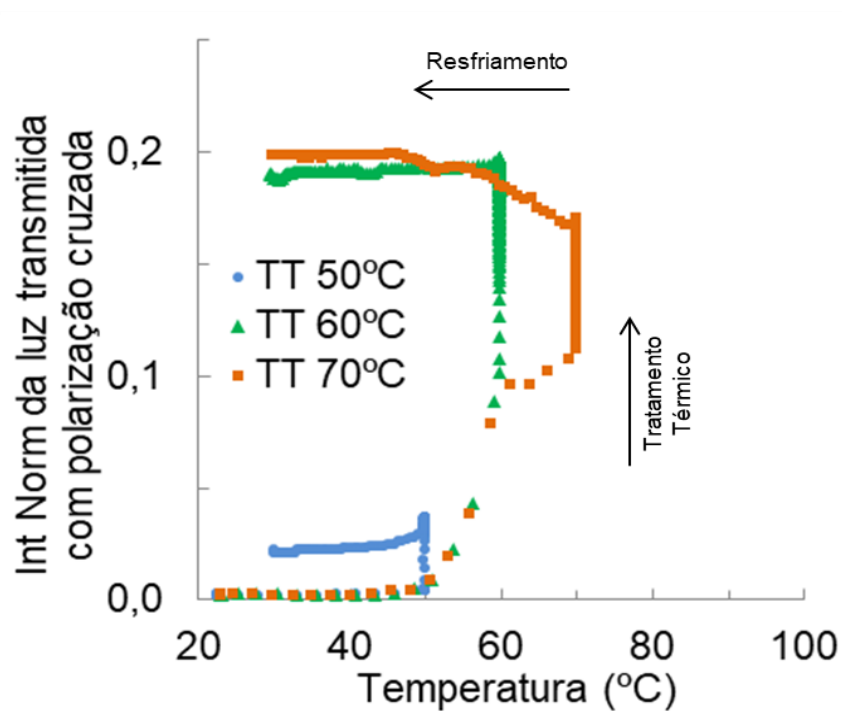
Não está clara a razão do aumento adicional na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada ao passar no intervalo de temperatura de 60°C até 77°C, enquanto o DSC indica que nessa faixa de

temperatura ocorre de fusão dos cristais primários. Para propor uma explicação a esse fenômeno, foram feitos tratamentos térmicos de recozimento isotérmico a seco a temperaturas inferiores à fusão do material.

4.2 Modificações Morfológicas no ionômero E/MAA-Na⁺ após recozimentos a seco.

Vários estudos reportaram as modificações morfológicas nos ionômeros semicristalinos ao serem submetidos a tratamentos térmicos de recozimento. O efeito mais importante reportado na literatura foi o aumento da espessura dos cristais secundários. [14], [17], [65] Neste trabalho estudou-se o comportamento termo-óptico em tempo real durante e depois do recozimento das amostras. Além disso, foi feito o estudo do comportamento calorimétrico depois de aplicar os mesmos tratamentos térmicos de recozimento. Foram escolhidas três temperaturas para os recozimentos isotérmicos, entre o pico endotérmico em baixa temperatura e o pico endotérmico em alta temperatura, mostrados na curva de DSC, mais especificamente 50°C, 60°C e 70°C. A Figura 4.4 mostra os resultados termo-ópticos do ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺ durante e depois do recozimento, obtidos via q-MOLP. A baixa ordem estrutural dos cristais constituintes das amostras armazenadas à temperatura ambiente também foi observada nas que foram utilizadas para os tratamentos térmicos, como se apresenta na Figura 4.4a. As linhas verticais correspondem ao aumento na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada durante o tempo dos recozimentos isotérmicos.

a.



b.

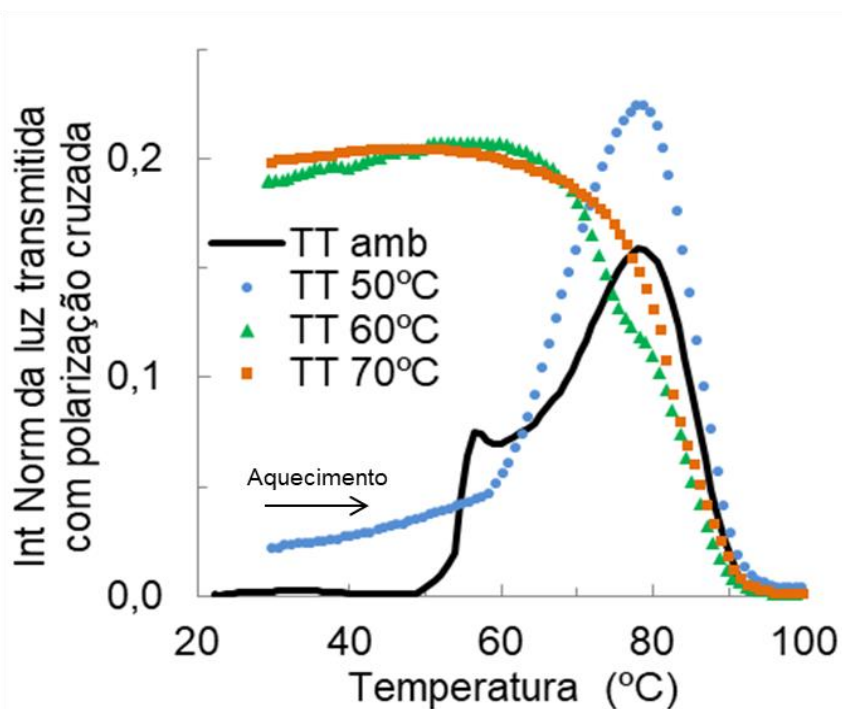


Figura 4.4 Comportamento óptico q-MOLP do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ . a. Durante os recozimento a 50°C, 60°C e 70°C durante 30 minutos e posterior resfriamento, b. Aquecimento após os recozimentos. A curva contínua mostra o comportamento óptico do ionômero previamente mostrado na Figura 4.2.

Para o tratamento térmico a 50°C, o q-MOLP mostrou um leve aumento na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada durante o recozimento. O resultado indica que há rearranjos morfológicos dos segmentos cristalizáveis de etileno, porém em baixo grau. Ao resfriar a amostra, o valor da intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada permanece quase constante, ou seja, a mudança na morfologia induzida pelo recozimento manteve-se igual quando foi retirada a energia térmica do recozimento. Ao ser aplicado o recozimento de 60°C o aumento na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada durante o tratamento térmico é significativamente maior. Novamente, o valor da intensidade de luz ao ser resfriado até a temperatura ambiente mantém-se constante. Para o recozimento a 70°C, o incremento na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada é inferior em comparação com o desenvolvido no recozimento de 60°C. Para explicar isso, deve se observar novamente a curva de DSC da Figura 4.1, em 70°C a temperatura é próxima à do pico endotérmico em alta temperatura e provavelmente há instabilidades nos segmentos de cadeia mais curtos de PE, ou seja, não se permite o ordenamento cristalino das sequências etilênicas mais curtas do ionômero. Ao resfriar a amostra, a intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada aumenta devido à cristalização dos segmentos de cadeia que não conseguiram o equilíbrio na temperatura de recozimento.

No aquecimento final, Figura 4.4b, a amostra com recozimento de 50°C exibe um novo aumento na intensidade de luz transmitida, que começa a 60°C com pico em 77°C. Esse é o mesmo comportamento de reordenamento morfológico no aquecimento registrado para a amostra armazenada por duas semanas, ver Figura 4.2. Os outros dois tratamentos térmicos não geraram aumento da intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada do ionômero semicristalino no ultimo aquecimento. O ionômero com recozimento de 60°C teve duas temperaturas onde a intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada caiu, a primeira a 60°C e a segunda a 76°C. Enquanto a amostra com recozimento de 70°C mostrou uma

simples queda a partir de 60°C, porém ao passar por 76°C apresentava maior valor na intensidade de luz transmitida, quando comparada com a amostra com recozimento de 60°C.

Finalmente, todas as amostras tiveram uma queda na intensidade de luz transmitida, quando aproximadamente a 92°C foi registrado o zero no q-MOLP, devido à fusão da totalidade dos cristais. As análises termo-ópticas realizadas nas amostras durante e após os tratamentos térmicos não resolveram a questão inicial referente ao aumento na ordem estrutural durante aquecimento acima de 60°C presente na amostra armazenada a temperatura ambiente. Os resultados também mostraram dois comportamentos completamente diferentes para as amostras com baixas e altas temperaturas de recozimento. Com o intuito de explicar ambos os fenômenos, foram realizados ensaios calorimétricos de DSC depois dos recozimentos. As curvas de DSC são apresentadas na Figura 4.5.

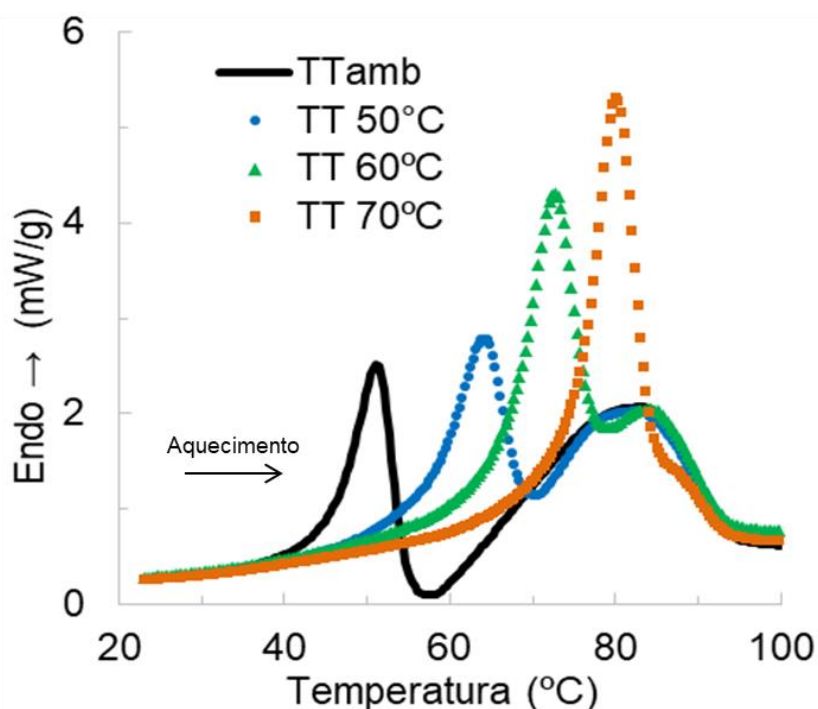


Figura 4.5 Comportamento calorimétrico DSC do ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺, após recozimentos a seco a 50°C, 60°C e 70°C durante 30 min. A curva contínua mostra o comportamento calorimétrico do ionômero previamente mostrado na Figura 4.1.

Os resultados calorimétricos das amostras após cada recozimento foram semelhantes aos reportados na literatura. O pico endotérmico em baixa temperatura foi deslocado para maiores valores na medida em que a temperatura de tratamento de recozimento aumentava. Esse resultado foi interpretado como o espessamento dos cristais secundários. [14], [17], [65] As curvas de DSC depois dos recozimentos a seco, não apresentam o comportamento exotérmico que havia sido registrado para a amostra recozida à temperatura ambiente, ver Figura 4.1, reproduzida na Figura 4.5. Após os recozimentos existem apenas sinais endotérmicos. Também pode ser observado que o pico endotérmico associado aos cristais primários sofre algumas modificações em seus valores de entalpia.

A análise do comportamento calorimétrico foi feita através da deconvolução das curvas de DSC, seguindo o procedimento descrito na seção 3.2.3. O pico endotérmico em baixa temperatura foi deconvoluído em duas curvas, uma Lorentziana (curva 1) e uma Gaussiana (curva 2). Para o pico endotérmico em alta temperatura foram usadas duas Guassianas, curvas 3 e 4. Os resultados dos parâmetros da deconvolução, T_p , ΔH , ΔH_T e w , são discutidos nesta seção. Os parâmetros e as curvas de deconvolução para cada recozimento são apresentados no Apêndice A. Como ponto inicial foi analisado o comportamento da temperatura do pico de cada curva de deconvolução, T_p . Na Figura 4.6 pode-se observar a dependência de T_p com a temperatura dos recozimentos térmicos. Todos os picos são deslocados para temperaturas maiores quando são submetidos aos recozimentos isotérmicos. O efeito é mais pronunciado nas duas curvas associadas ao pico endotérmico em baixa temperatura. T_{p1} e T_{p2} se deslocaram quase 12°C acima da temperatura de recozimento. Como dito anteriormente, isto é causado pelo espessamento dos cristais formados durante o armazenamento a temperatura ambiente, que é provocado pelo aumento da mobilidade molecular durante o recozimento. Entretanto, os valores de T_{p3} e T_{p4} , associados ao pico endotérmico em alta temperatura aumentam com menores taxas. Com o recozimento, os cristais formados no primeiro resfriamento também experimentam o espessamento, porém, a espessura de suas lamelas estará limitada pelo número de unidades

de etileno entre unidades de MAA/MAA- Na^+ , assim, o recozimento não gerará cristais com espessuras maiores às estabelecidas pela quantidade e disposição de grupos MAA na cadeia polimérica. [14]

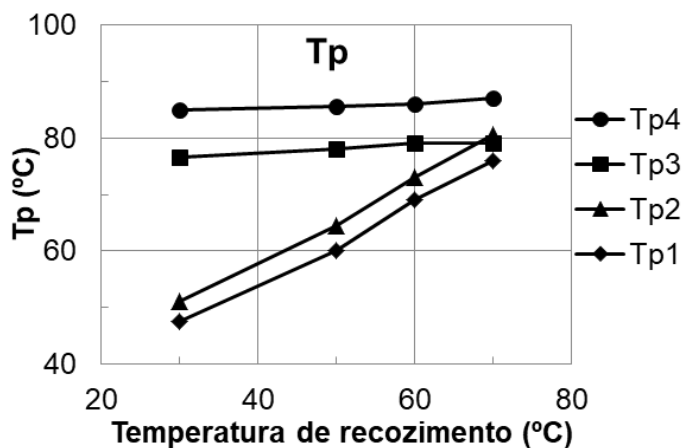


Figura 4.6 T_p , Temperatura máxima dos picos endotérmicos em função da temperatura de recozimento.

Outro parâmetro avaliado é a entalpia total, ΔH_T . Na Figura 4.7 é apresentada a somatória da entalpia de cada curva de deconvolução depois de cada recozimento. As amostras com baixas temperaturas de recozimento, até 50°C , tem aproximadamente a mesma ΔH_T . Recozimentos abaixo dessa temperatura não forneceram a suficiente mobilidade nos segmentos da cadeia de polietileno alocados na região amorfa para sua cristalização. No entanto, nestes mesmos níveis de energia, é razoável esperar que os segmentos de cadeia de PE constituintes de cristais secundários possam-se reordenar para formar estruturas com maior estabilidade térmica. Isso pode ser inferido pelo deslocamento para temperaturas maiores de T_{p1} e T_{p2} quando submetido ao recozimento de 50°C , como mostrado na Figura 4.6. O leve incremento no sinal óptico exibido durante o recozimento a 50°C da Figura 4.4a é associado a esse reordenamento dos cristais secundários. Para os recozimentos a 60°C e 70°C a ΔH_T aumentou, o que aponta o crescimento do volume da região cristalina. Assim, o aumento na intensidade de luz polarizada durante esses recozimentos são atribuídos ao reordenamento de cristais já existentes – igualmente que no

recozimento a 50°C – e também à recristalização de segmentos de cadeia provenientes da região amorfa do ionômero.

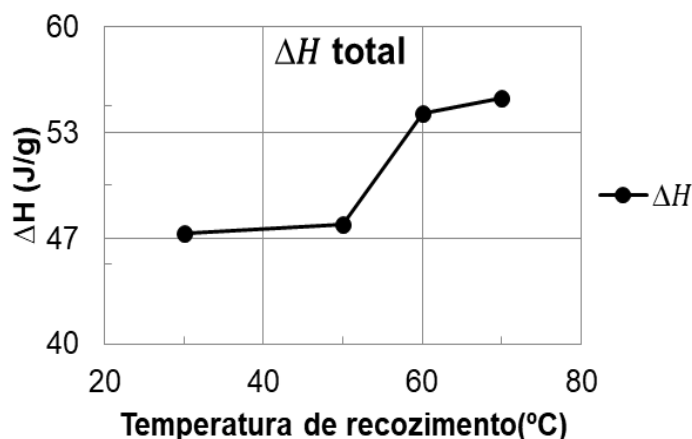


Figura 4.7 ΔH total, Entalpia total em função da temperatura de recozimento (Área total).

Para explicar os aumentos na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada durante o segundo aquecimento nas amostras com menores temperaturas de recozimento, ver na Figura 4.4b, utilizou-se a Figura 4.8, que mostra a entalpia individual de cada curva de deconvolução em função da temperatura de recozimento. As entalpias associadas com o pico endotérmico em baixa temperatura, ΔH_1 e ΔH_2 , aumentam com o incremento da temperatura de recozimento. Contrariamente, as entalpias de ΔH_3 e ΔH_4 , que correspondem às áreas das curvas de deconvolução para o pico endotérmico em alta temperatura diminuem. A diminuição da ΔH do pico endotérmico em alta temperatura pode ocorrer por causa do reordenamento dos cristais primários. O resultado de DRX da Figura 4.3 indica a baixa ordem estrutural dos cristais iniciais, devido provavelmente à presença de meros de MAA/MAA- Na^+ dentro de suas lamelas. A incorporação de grupos não cristalizáveis na lamela pode resultar em cristais com espessuras maiores às estabelecidas pela distância entre os grupos de MAA/MAA- Na^+ . Os recozimentos fazem com que os segmentos de etileno ganhem mobilidade e consigam expulsar os meros não cristalizáveis das lamelas imperfeitas durante os tratamentos térmicos, o que resulta na diminuição da quantidade de cristais

com altas temperaturas de fusão. Com temperaturas de recozimento mais elevadas, o reordenamento por expulsão de grupos MAA é maior.

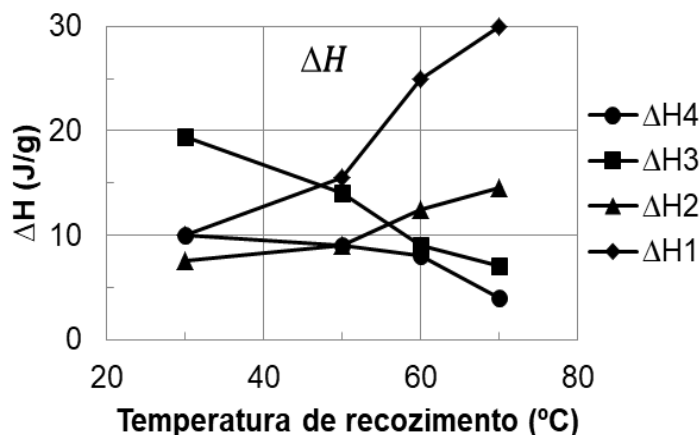


Figura 4.8 ΔH , Entalpia individual dos picos de deconvolução em função das temperaturas de recozimento (Área do pico).

Por outro lado, também se apresenta o aumento gradual da ΔH do pico endotérmico em baixa temperatura. Esse fenômeno é devido ao reordenamento dos cristais primários e secundários, além da recristalização de segmentos de cadeia de PE localizados na região amorfa. O reordenamento faz com que os cristais secundários atinjam a mobilidade suficiente para conseguir sua espessura de equilíbrio termodinâmico. Alguns cristais apresentam essa singularidade termodinâmica devido aos impedimentos cinéticos durante sua cristalização desde o estado fundido.

Desse modo, os tratamentos térmicos de recozimento geram mudanças complexas na morfologia dos cristais constituintes do ionômero semicristalino. O resultado da transformação vai depender do estado inicial do cristal após o primeiro resfriamento e o tempo de armazenamento a temperatura ambiente. A interpretação anterior serve como explicação para o comportamento termo-óptico no último aquecimento, apresentado na Figura 4.2 e na Figura 4.4(b). As amostras com baixa ordem estrutural aumentam sua birrefringência intrínseca devido ao reordenamento e espessamento dos cristais com espessuras lamelares inferiores às estabelecidas pelo comprimento dos segmentos de etileno, até superar o ponto de fusão dos cristais imperfeitos. Esse

comportamento dá indícios de cristalização epitaxial dos cristais secundários sobre os primários, porém com as técnicas usadas neste trabalho, essa conclusão não pode ser afirmada.

O último parâmetro analisado foi a largura do pico, w , de cada curva de deconvolução, observado na Figura 4.9. Ao aumentar a temperatura de recozimento, a contribuição do primeiro pico endotérmico w_1 aumenta a faixa de temperatura na qual essa contribuição ocorre. Pelo contrário, a largura das curvas de deconvolução associados às maiores temperaturas, w_3 e w_4 , diminui de forma constante, indicando a redução da fração de cristais com alta temperatura de fusão.

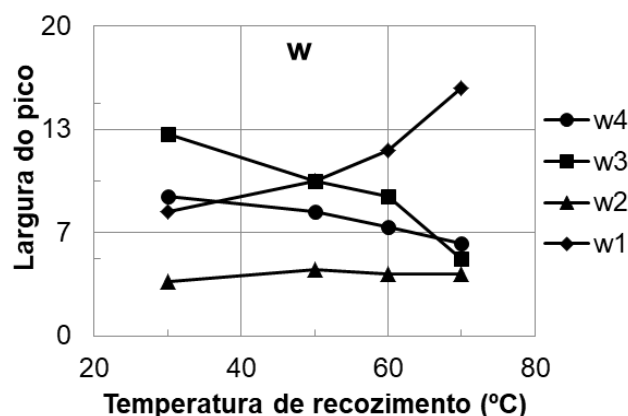


Figura 4.9 w , Largura dos picos endotérmicos em função das temperaturas de recozimento.

O ionômero E/MAA- Na^+ utilizado neste trabalho tem 5,4%mol de MAA, o número médio de carbonos entre dois grupos de MAA é $C \approx 40$. Com a distância entre átomos de carbono, $l_{C-C} = 0,1273\text{nm}$. Assim, o comprimento teórico entre grupos MAA do ionômero semicristalino é de 5nm. Ao aplicar esse valor na equação de Höhne, apresentada na seção 2.4.3, o valor teórico para a temperatura de fusão média é 70°C. Experimentalmente, após o recozimento a 70°C, a temperatura de fusão média foi aproximadamente de 80°C. O recozimento próximo à temperatura de fusão média faz com que a maioria dos cristais do material desenvolvam espessuras iguais que a espessura lamelar média. [14] A diferença entre a temperatura de fusão teórica e a experimental deve-se, provavelmente, ao fato de que o recozimento não exclui completamente os grupos MAA dos cristais resultantes.

Para verificar o aumento da ordem estrutural após os tratamentos térmicos de recozimento, foram feitos ensaios de difração de Raio-X. Os resultados estão apresentados na Figura 4.10. Os padrões de difração indicam que conforme aumenta a temperatura de tratamento térmico, aparecem dois picos de difração a 21° e 23° correspondentes aos planos de difração dos cristais ortorrômbicos de PE (110) e (200), respectivamente. [27], [60], [61]

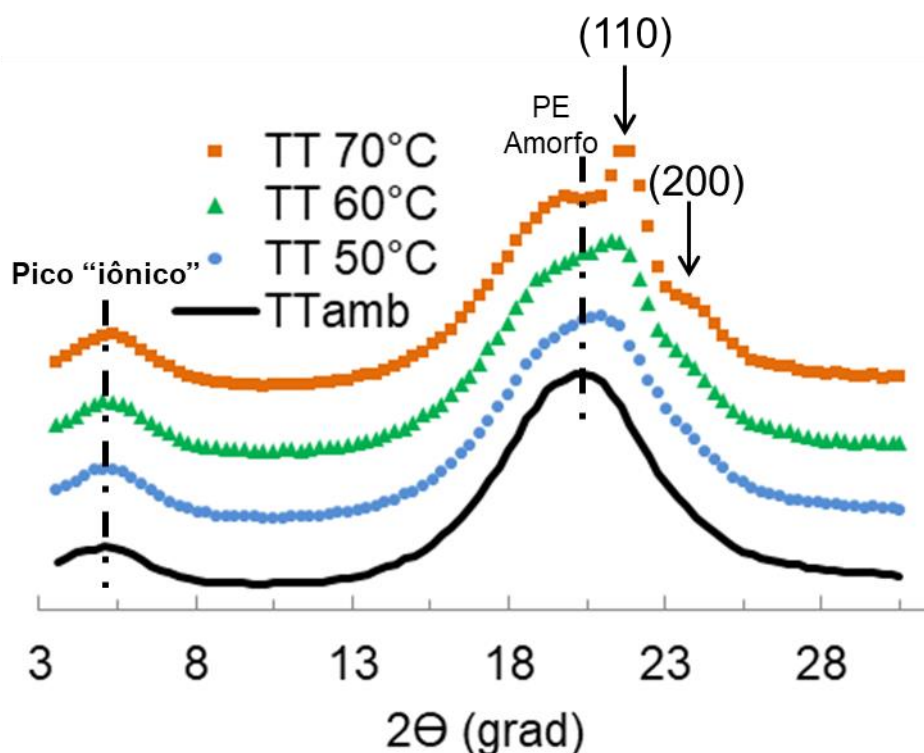


Figura 4.10 Padrões de Difração de Raio-X do ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺ após recozimento seco a 50°C, 60°C e 70°C, A curva contínua mostra o Padrão de difração do ionômero semicristalino, previamente mostrado na Figura 4.3.

A intensidade dos picos de difração aumenta conforme aumenta a temperatura de recozimento, pelo contrário, o ombro a 19° associado à região amorfa de PE diminui. Isso indica que há cristalização a frio da região amorfa do ionômero. Os picos de difração resultantes são largos, indicando que os cristais continuam com alto grau de imperfeição estrutural, provavelmente pela

presença de grupos MAA/MAA-Na⁺ nas lamelas, ainda depois dos recozimentos. [46]

Em todas as análises de difração de Raio-X apareceu o denominado "pico iônico" com ângulo de difração de 3,9°. [27], [60], [61] Os resultados apresentados até agora indicam a movimentação dos segmentos de cadeia do PE e as transformações morfológicas provocadas pela temperatura no ionômero semicristalino. A influência dos agregados iônicos nas mudanças morfológicas durante o aquecimento será discutida no próximo tópico.

4.3 Comportamento térmico dinâmico-mecânico do ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺

Existem várias pesquisas que estudaram o comportamento térmico dinâmico-mecânico de ionômeros semicristalinos, que mostram várias temperaturas de relaxação durante o aquecimento do polímero. [4], [17], [66], [67] Esse trabalho focou-se nas transições que ocorrem desde a temperatura ambiente até a fusão do material. A Figura 4.11 mostra os resultados do DMTA para o ionômero aleatório E/MAA-Na⁺, depois dos tratamentos de recozimento e comparados com a amostra armazenada à temperatura ambiente.

Na faixa térmica compreendida entre 50°C e 55°C, a amostra armazenada por duas semanas a temperatura ambiente apresentou mudanças nas três variáveis do DMTA. Pode-se visualizar uma queda no módulo de armazenamento (E') e um pico no módulo de perda (E''). O incremento no amortecimento $\text{Tan}\delta$ indica a dependência da relaxação das cadeias de etileno com as interações iônicas, as quais se mantêm elevadas nessas temperaturas. [17] A relaxação detectada no DMTA foi visualizada no DSC como o pico endotérmico em baixa temperatura e no q-MOLP como o primeiro aumento na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada. Essa transição foi denominada por Wakabayashi e Register como a Relaxação C, onde ocorre a fusão de cristais secundários que criam pontos de falha nos "caminhos rígidos.

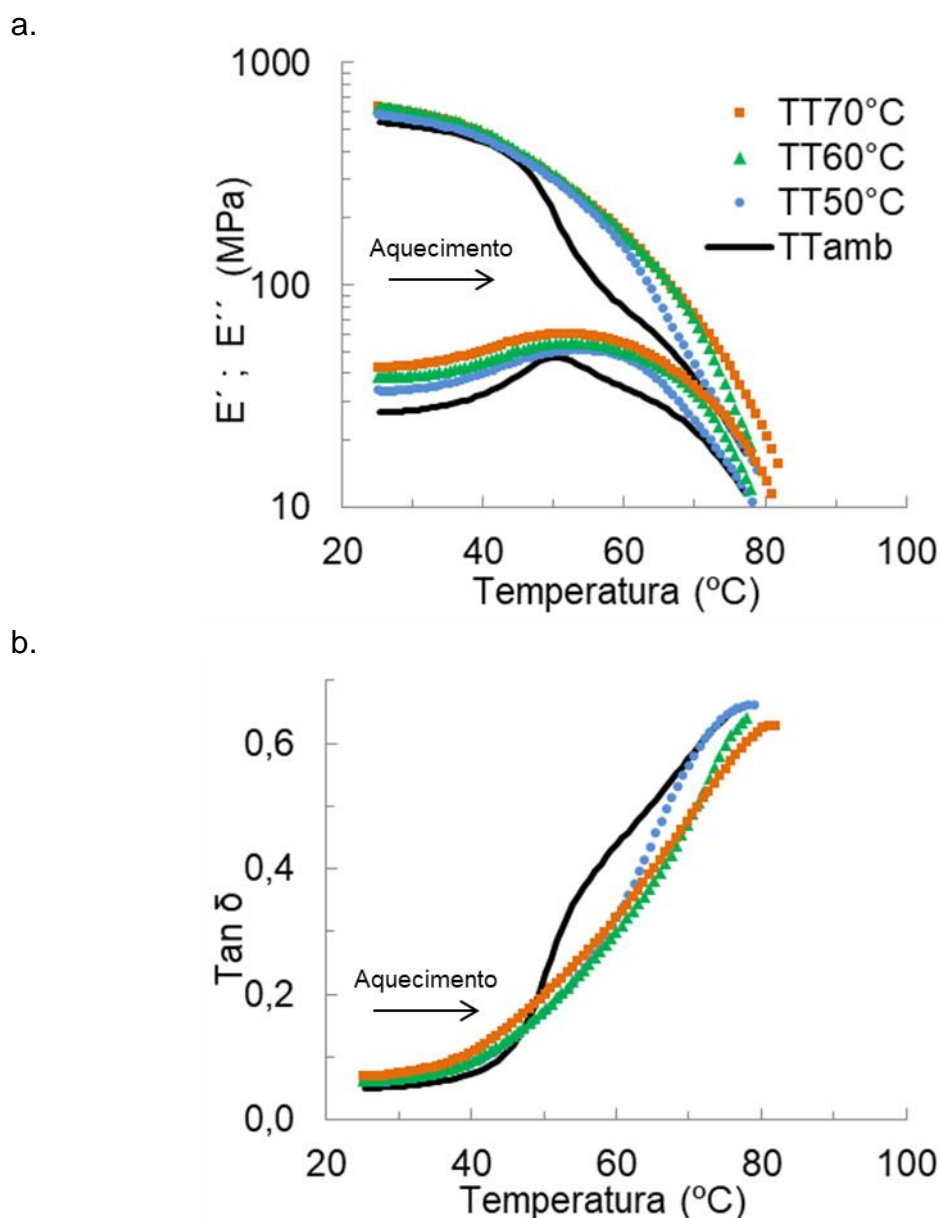


Figura 4.11 a) Módulo de armazenamento (E'); módulo de perda (E'') e b) Amortecimento ($\text{Tan}\delta$) de ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ após recozimento a seco de 50°C , 60°C e 70°C . A curva contínua mostra (E'), (E'') e ($\text{Tan}\delta$) após recozimento seco à temperatura ambiente.

À temperatura inferior da temperatura de relaxação estrutural detectada entre 50°C e 55°C não ocorre recristalização de segmentos etilênicos da região amorfa. Neste caso, as forças elástico-entrópicas de cristalização são inferiores

às forças eletrostáticas dos agregados iônicos. Os cristais não fazem parte da região amorfa e suas cadeias não estão sobre influência direta das forças eletrostáticas dos agregados iônicos, com isso, a energia térmica fornecida nessa temperatura é suficiente para gerar os movimentos moleculares de reordenamento nos cristais secundários já existentes, isso é corroborado pela análise calorimétrica do recozimento seco a 50°C. O mesmo copolímero E/MAA usado neste trabalho, mas sem os íons de Na⁺, apresenta relaxação estrutural a 10°C, assim, as cadeias de PE que estão fora da influência direta dos “caminhos rígidos”, têm a energia entrópica necessária para se movimentar a 50°C. [68] Ao superar essa temperatura de relaxação, alguns segmentos de cadeia de etileno que estão localizados na região amorfa terão o potencial de se cristalizar. É importante enfatizar que apenas os segmentos de cadeia mais distantes do núcleo iônico poderão ter a suficiente mobilidade, devido ao impedimento gerado pelos clusters iônicos. [27]

Com os recozimentos térmicos, a relaxação do ionômero semicristalino foi deslocada para temperaturas maiores devido ao efeito sinérgico entre cristais e os agregados iônicos. Neste trabalho, propõe-se um método pelo qual a temperatura de relaxação dos agregados iônicos e a temperatura de movimentação molecular nos cristais de PE consigam ser separadas e distinguidas independentemente. Uma das formas consiste no aumento, tanto no tamanho dos clusters iônicos, quanto na espessura dos cristais com baixa temperatura de fusão. O método proposto é o denominado Tratamento Hidrotérmico (TH), no qual, o ionômero aleatório E/MAA-Na⁺ é submetido a recozimentos térmicos em contato direto com água. Os segmentos de cadeia do PE são altamente hidrofóbicos e o grau de sorção de água é insignificante. Em contrapartida, as moléculas de água podem-se alojar nos agregados iônicos, devido a seu caráter hidrofílico. Desse modo, a interação das moléculas de água com os agregados iônicos e o efeito do recozimento nos cristais de PE modifica significativamente a morfologia dos ionômeros semicristalinos.

4.4 Modificações morfológicas no ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺ depois do Tratamento Hidrotérmico, TH

Para alcançar a máxima sorção de água sem a fusão total dos cristais primários de PE, foram selecionadas duas temperaturas de Tratamento Hidrotérmico, 60°C e 70°C. O teor de água absorvida depois dos TH foi de $5,5 \pm 0,3\%$ m/m e $9 \pm 0,4\%$ m/m para TH60°C e TH70°C, respectivamente. Com essas porcentagens é criada a “piscina de água” dentro dos clusters iônicos. [22]–[24] Os efeitos do Tratamento Hidrotérmico no ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺ foram quantificados usando as mesmas técnicas de caracterização empregadas até agora neste trabalho. A análise do comportamento termo-óptico foi feita através do q-MOLP, os resultados são mostrados na Figura 4.12. Os valores iniciais registrados para as duas amostras estão acima do mínimo da intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada, ou seja, o TH incrementou a birrefringência intrínseca produzida pela anisotropia da célula unitária de PE, como consequência da reorganização estrutural gerada pelo recozimento durante o TH. As temperaturas onde ocorrem os primeiros aumentos na intensidade normalizada da luz transmitida com polarização cruzada dos TH60°C e TH70°C foram 45°C e 35°C, respectivamente. Esse comportamento não se apresentou nas amostras com os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas.

Com a continuação do aquecimento percebem-se diferenças interessantes nas respostas ópticas entre as amostras dos dois TH. Na amostra de TH60°C, o primeiro incremento na birrefringência intrínseca vai aproximadamente até 55°C. Observa-se outro leve aumento ao passar por aproximadamente 68°C até ~72°C, o que sugere um novo reordenamento e espessamento dos cristais de PE formados durante o TH. Para a amostra de TH70°C a intensidade de luz polarizada estabiliza-se aproximadamente em 50°C, não são visualizadas respostas ópticas com o aumento da temperatura que indiquem novos reordenamentos estruturais.

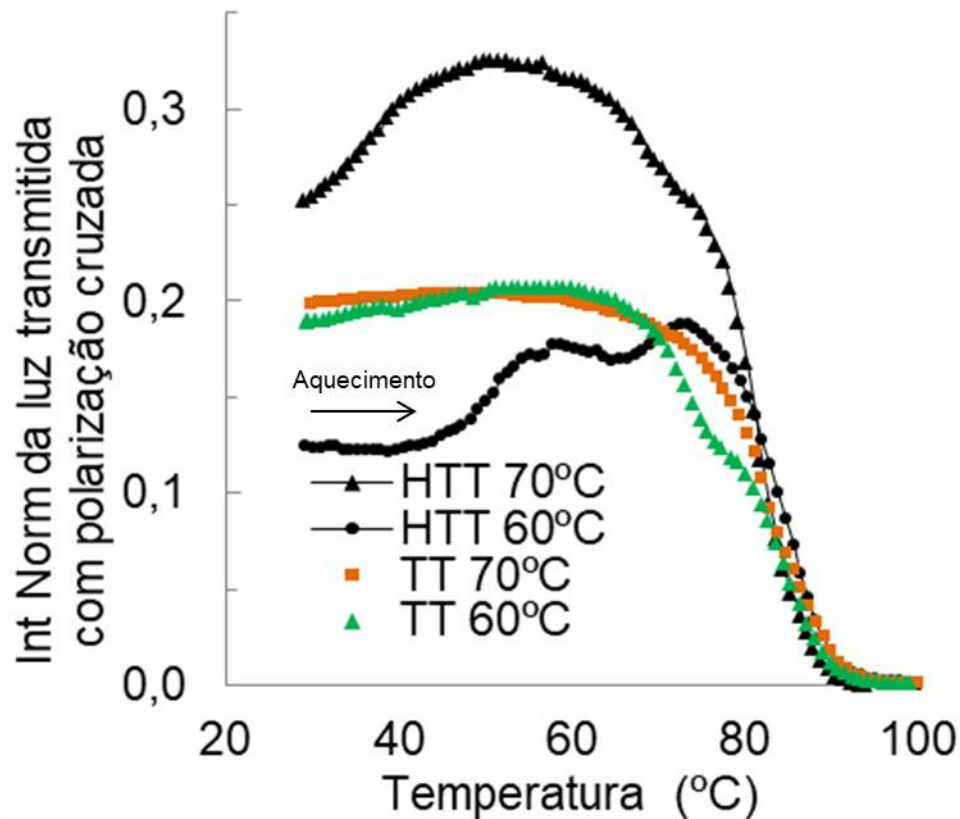
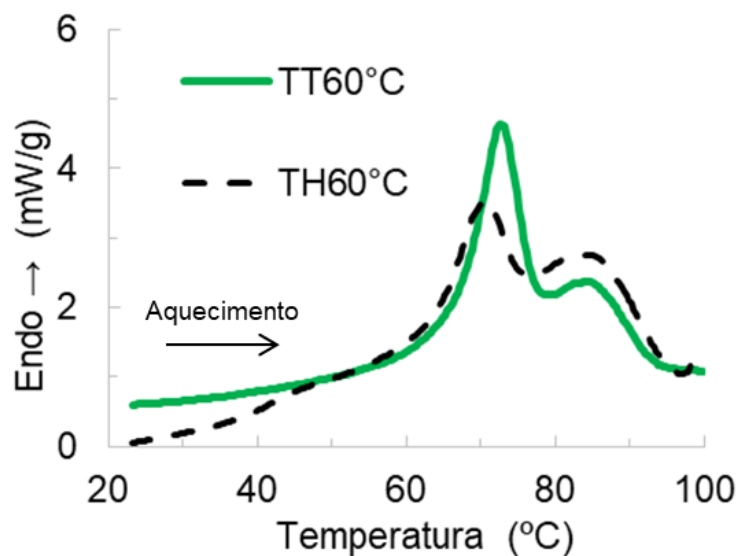


Figura 4.12 Comportamento óptico do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ após Tratamento Hidrotérmico a 60°C e 70°C ; é reproduzido o comportamento óptico q-MOLP após os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas, previamente mostrado na Figura 4.4.b.

Nas duas amostras, ao passar por temperaturas mais elevadas, o valor da intensidade de luz polarizada cai por conta da perda de ordem estrutural devida à fusão dos cristais de PE. No entanto, a amostra de TH70° apresenta uma leve estabilização na intensidade de luz polarizada em $\sim 74^\circ\text{C}$, depois há queda contínua até zero. Novamente, com ajuda da análise calorimétrica DSC, tenta-se explicar os comportamentos termo-ópticos registrados no q-MOLP. A Figura 4.13 apresenta as curvas de DSC do ionômero semicristalino E/MAA- Na^+ depois de ser submetido aos TH60°C e TH70°C. Como comparação, nessa mesma figura são apresentados os resultados dos recozimentos secos a 60°C e 70°C , que foram previamente mostrados na Figura 4.5. Imediatamente

são reconhecidos os dois picos endotérmicos característicos nos ionômeros semicristalinos.

a.



b.

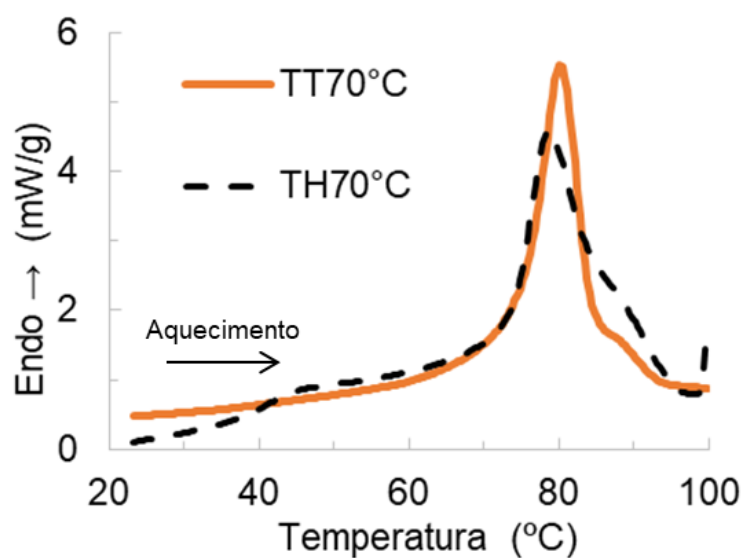


Figura 4.13 Comportamento calorimétrico DSC do ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺ após Tratamento Hidrotérmico, a. 60°C e b. 70°C em linhas tracejadas; é reproduzido o comportamento calorimétrico DSC após os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas, previamente mostrado na Figura 4.5, em linhas contínuas.

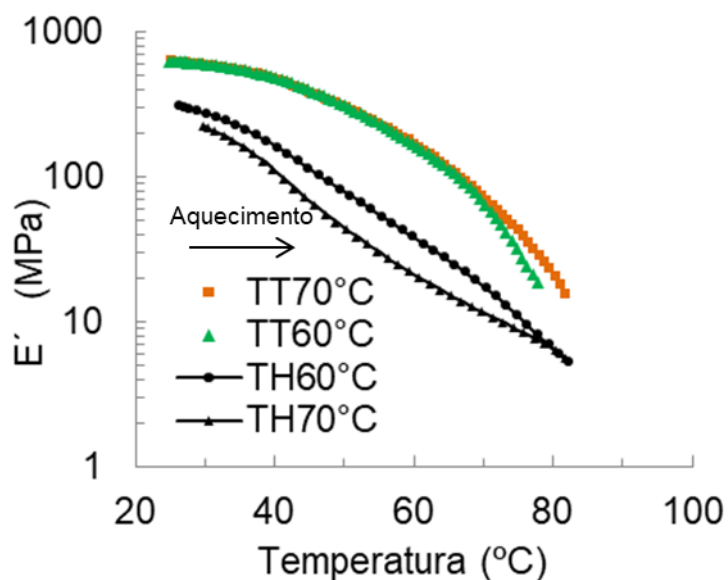
A entalpia de fusão do pico endotérmico em alta temperatura é maior depois do TH devido ao fluxo de calor adicional requerido para a evaporação da água absorvida. [23] Os picos endotérmicos em baixa temperatura foram deslocados quase 8°C acima da temperatura de TH, o que revela a diminuição do espessamento lamelar relativamente ao reportado nos recozimentos a secos. Nas curvas de DSC são registradas mudanças no nível da linha de base nas duas amostras, o que revela uma nova transição térmica no ionômero semicristalino após os Tratamentos Hidrotérmicos. A transição adicional é apontada como a temperatura de transição vítrea dos clusters iônicos inchados. Para os TH60°C e TH70°C a transição vítrea se apresentou a ~44°C e ~41°C, respectivamente.

Ao fazer a comparação com o q-MOLP, observa-se que os primeiros aumentos na intensidade de luz polarizada ocorrem nas mesmas faixas térmicas das transições vítreas dos clusters. Esse fenômeno pode ser explicado com os estudos de Kutsumizu e colaboradores, onde revelam que a adição de água nos clusters iônicos faz que mais segmentos de cadeia de PE sejam alocados na “Casca Intermediária” do agregado iônico inchado. [19]–[22] Com isso, alguns segmentos de cadeia posicionados na “Casca Intermediária” por efeito da adição da água, podem sofrer cristalização sólida imediatamente depois de passar pela temperatura de transição vítrea dos clusters que outrora restringiam a sua mobilidade molecular. Por outra parte, a entalpia do pico endotérmico em baixa temperatura das amostras com TH é menor em comparação com as registradas nos recozimentos a seco; desse modo, pode-se pensar que a fração cristalina após os Tratamentos Hidrotérmicos é menor. Provavelmente, com o aumento do tamanho dos clusters se diminui a quantidade de segmentos de cadeia de PE disponíveis para a recristalização e/ou espessamento dos cristais durante o TH.

De outra forma, a diminuição do fluxo de calor endotérmico também pode estar associada às menores restrições iônicas no material após os Tratamentos Hidrotérmicos. Segundo o comportamento térmico dinâmico-mecânico, há diminuição da força coesiva nos “caminhos rígidos”, demonstrada

pela queda em quase 50% do valor inicial do módulo de armazenamento (E'), como mostrado na Figura 4.14.a, em comparação com as amostras secas.

a.



b.

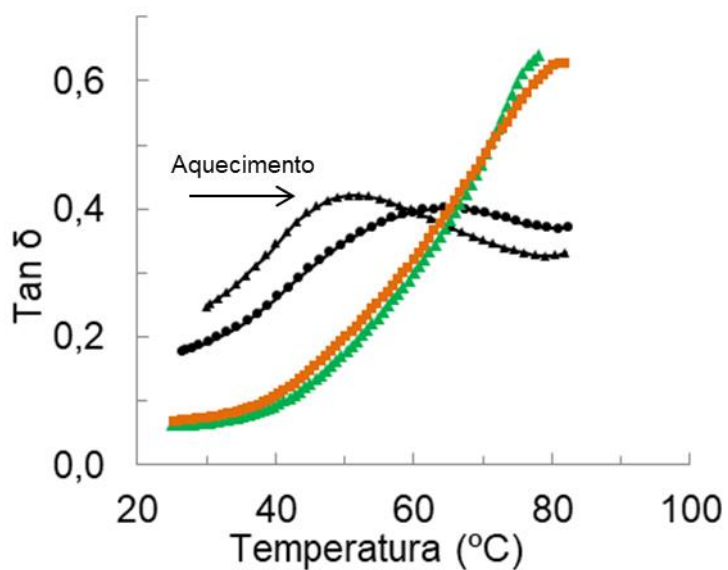


Figura 4.14 a. Módulo de armazenamento (E') e b. Amortecimento ($\text{Tan } \delta$) do ionômero de semicristalino E/MAA- Na^+ após Tratamento Hidrotérmico a 60°C e 70°C ; são apresentadas as curvas de (E') e $\text{Tan } \delta$ após os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas, previamente mostrado na Figura 4.11.

A transição vítrea dos clusters iônicos inchados também foi visualizada no comportamento térmico dinâmico-mecânico representada pelos picos no amortecimento $Tan\delta$ na Figura 4.14.b, com isso, se demonstra a redução da ingerência das interações iônicas na movimentação molecular dos segmentos de etileno. O amplo espectro da relaxação é devido à composição não homogênea dos clusters, [61] além do efeito desestabilizador que faz a água. As temperaturas dos picos de $Tan\delta$ estão deslocadas vários graus centígrados para acima, em relação aos registrados no DSC e q-MOLP devido à diferença na taxa de aquecimento do DMTA.

Quando um ionômero semicristalino é submetido aos Tratamentos Hidrotérmicos, são criadas estruturas com alta instabilidade térmica. Por isso, o aumento da birrefringência intrínseca começa em temperaturas inferiores na amostra de TH70°C, como apontado na Figura 4.12. Assim, os segmentos de PE são “liberados” com mais facilidade dos clusters inchados, conforme a quantidade de água absorvida for maior. Por outro lado, o comportamento óptico no aquecimento da amostra com TH60°C foi semelhante com o exibido pelas amostras com baixa ordem estrutural dos recozimentos a seco. Ao passar pela faixa de temperatura correspondente ao pico endotérmico em baixa temperatura, se apresentou o aumento na ordem morfológica do ionômero. Embora os resultados do DSC revelassem que a fração cristalina do ionômero depois do TH foi menor, os cristais resultantes do TH não são mais imperfeitos do que os resultantes dos recozimentos secos, como indicado pelos padrões de difração das amostras após o Tratamento Hidrotérmico, apresentado na Figura 4.15. Nos padrões de difração são observados claramente os picos a 21° e 23°. Na mesma Figura 4.15 é mostrada para melhor comparação uma ampliação da região do pico de difração de PE em ~21° junto com as amostras do recozimento seco a 60°C e 70°C. Note-se que pico de difração apresenta maior intensidade nas amostras que foram submetidas aos TH, ou seja, os cristais resultantes dos Tratamentos Hidrotérmicos apresentam maior ordem estrutural quando comparados com os dos recozimentos a seco.

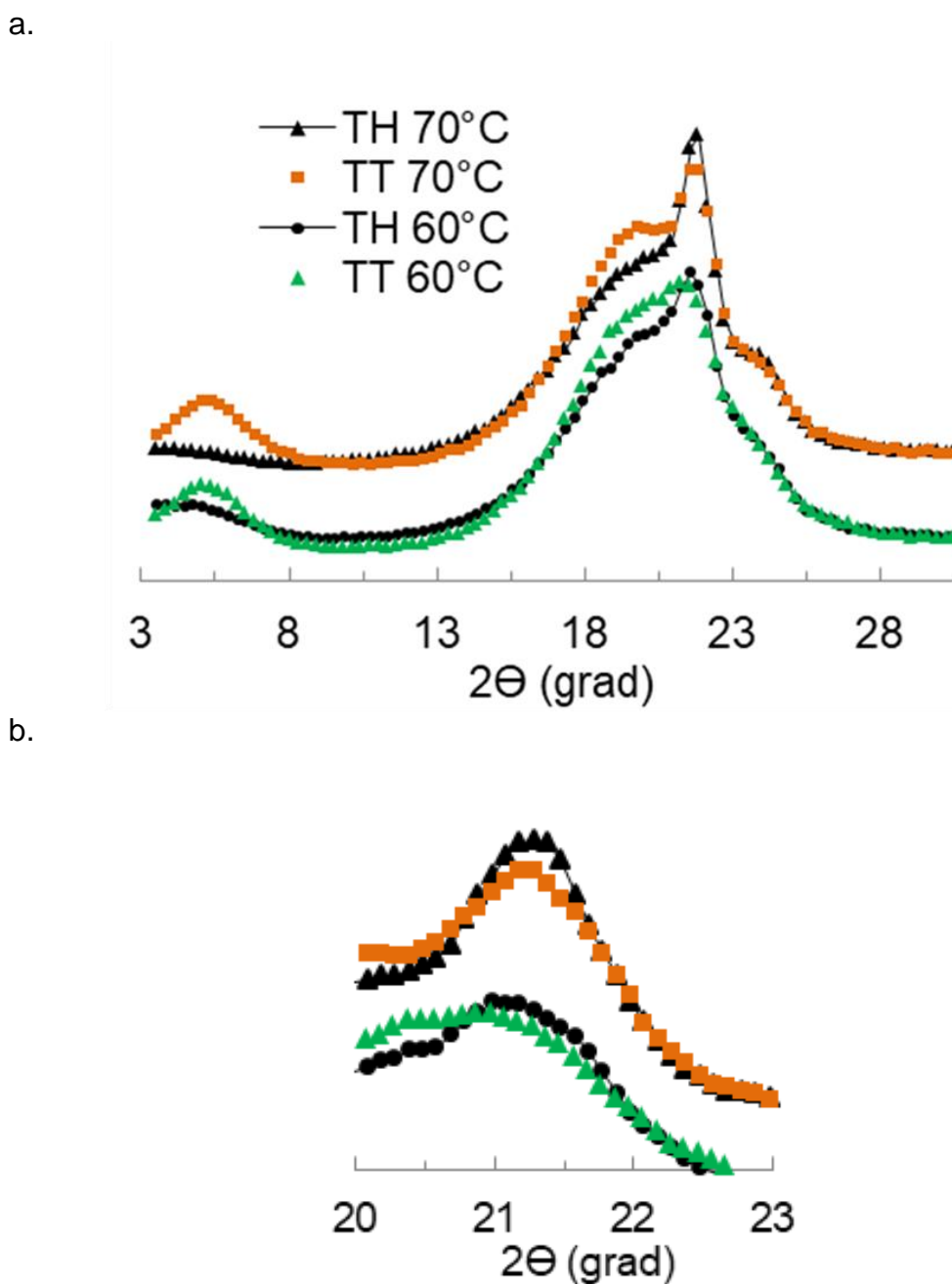


Figura 4.15 a. Padrões Difração de Raio-X do ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺ após Tratamento Hidrotérmico a 60°C e 70°C; b. Alargamento da região do pico de difração de PE (~ 21°), são apresentados os padrões difração de Raio-X após os recozimentos a seco nessas mesmas temperaturas, previamente mostrado na Figura 4.10.

O efeito plastificante da água nos agregados iônicos permitiu que os recozimentos úmidos gerassem lamelas mais perfeitas por conta do aumento

da mobilidade molecular, a qual potencializou a exclusão de grupos não cristalizáveis durante o recozimento isotérmico. A diminuição das forças eletrostáticas, também possibilitou a visualização no q-MOLP da recristalização à frio ao superar a faixa térmica do pico endotérmico em baixa temperatura, o que corrobora a proposta de movimentação dos segmentos etilênicos para estruturas morfológicamente mais ordenadas, feita neste trabalho.

Finalmente, o pico iônico característico a 3.9° deslocou-se para menores ângulos de difração, fora da capacidade de medida do difratômetro usado. Desse modo, o resultado do DRX confirma o aumento do tamanho dos clusters iônicos com o Tratamento Hidrotérmico.

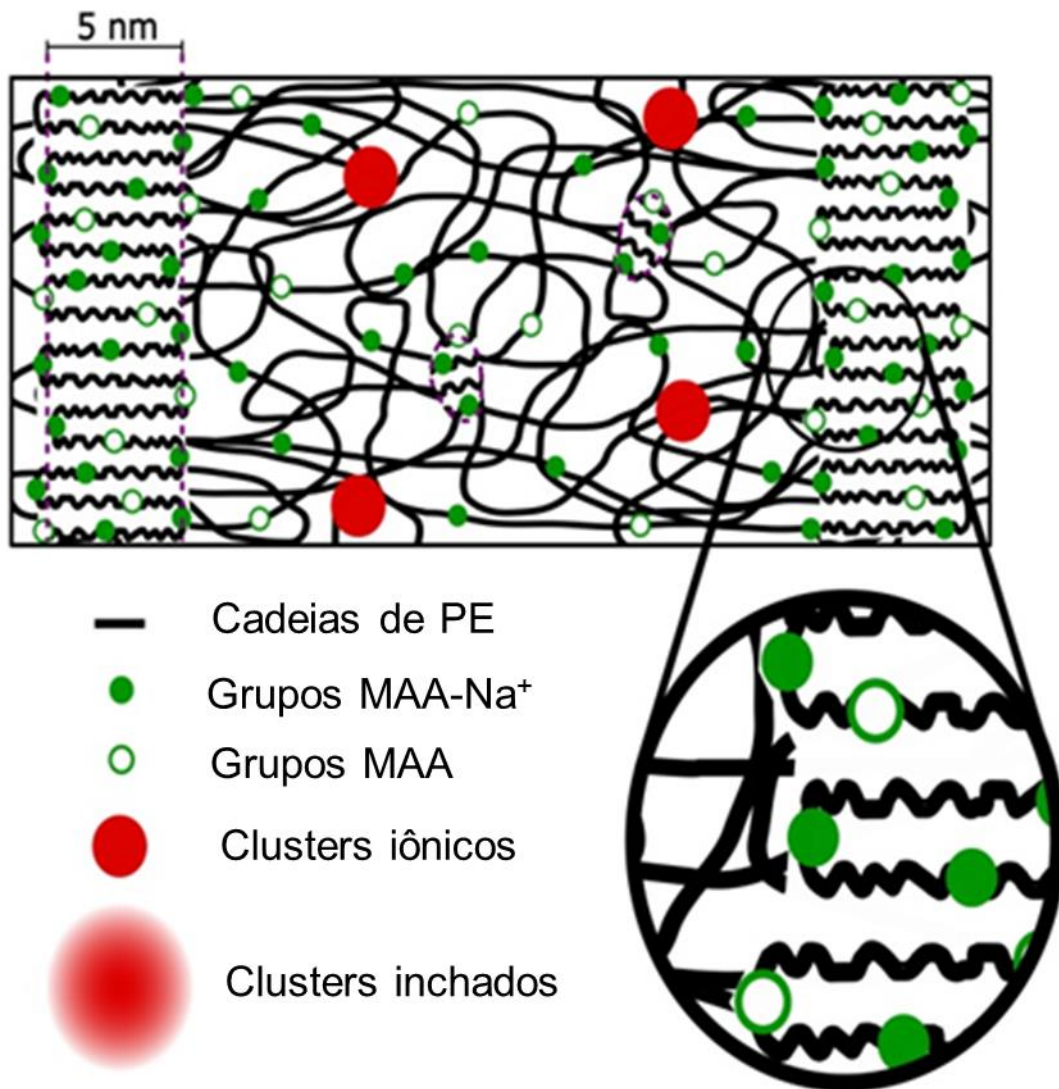
4.5 Desenvolvimento morfológico do ionômero aleatório E/MMA- Na^+ em condições secas e úmidas

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho e os modelos morfológicos de Register e colaboradores e Kutsumizu e colaboradores, propomos a morfologia para um ionômero semicristalino do tipo E/MAA- Na^+ , como esquematizado na Figura 4.16. Nela é representada a morfologia do material antes e após tratamentos térmicos de recozimento a seco e úmido. A fração cristalina foi intencionalmente aumentada para melhorar visualização da localização dos co-monomeros não cristalizáveis dentro dos segmentos de cadeia de polietileno. O grau de cristalinidade determinado por DSC é 17% para a amostra armazenada à temperatura ambiente. O ionômero E/MAA- Na^+ recozido à temperatura ambiente apresenta cristais primários e secundários de polietileno, região amorfa e agregados iônicos.

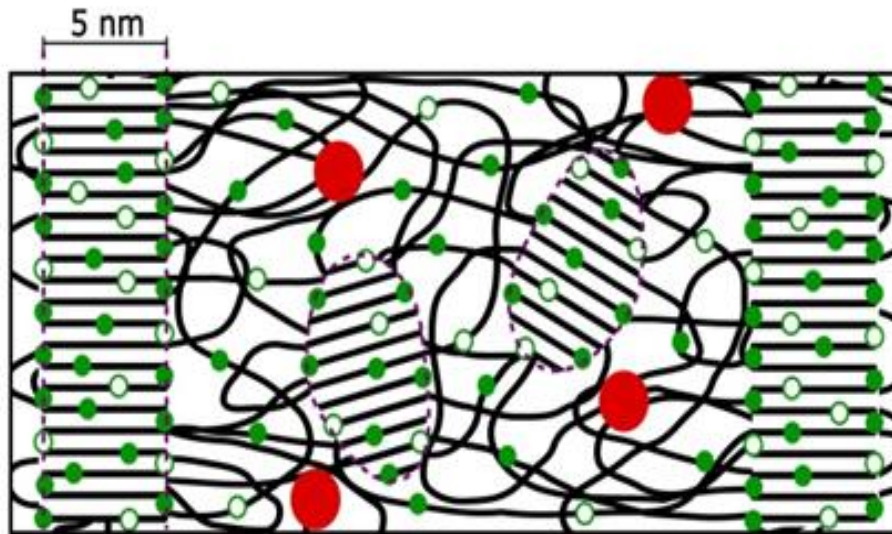
Os cristais primários de PE estão constituídos por lamelas imperfeitas com variação na sua espessura, devido à incorporação aleatória dos meros MAA e MAA- Na^+ (pontos abertos e fechados, respectivamente) ao longo dos segmentos etilênicos que constituem a lamela. Os grupos MAA e MAA- Na^+ estão presentes numa proporção de 1:3, correspondente ao grau de neutralização do ionômero utilizado. Os cristais secundários de PE são

formados durante o armazenamento à temperatura ambiente por cristalização a frio em estado sólido, por ordenamento por empacotamento dos segmentos de cadeia de PE da região amorfa do material, produzindo pequenas micelas franjadas.

a.



b.



c.

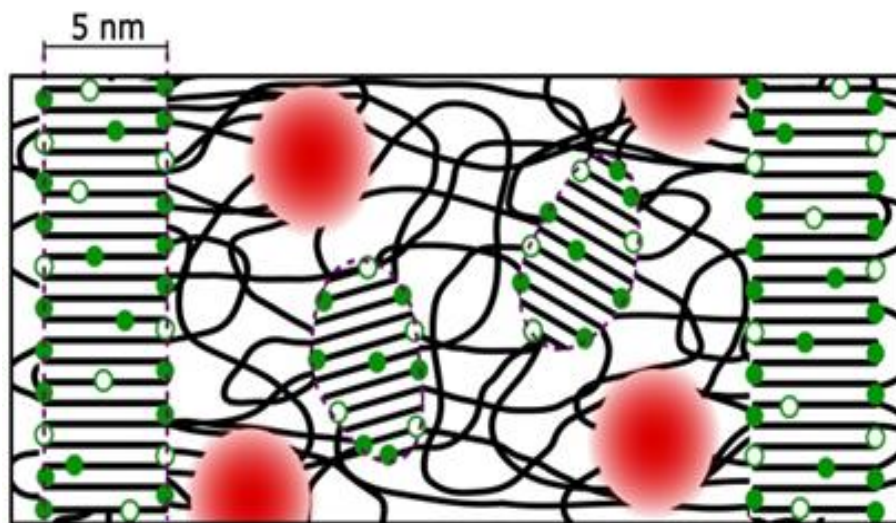


Figura 4.16 Proposta de representação esquemática da morfologia do ionômero aleatório EMMA-Na⁺, a. após o recozimento seco à temperatura ambiente durante duas semanas, b. após recozimento seco a 70°C e c. após Tratamento Hidrotérmico a 70°C.

O recozimento seco a 70°C induz ao reordenamento em todas as estruturas morfológicas de PE, o que incrementa o empacotamento das cadeias pela expulsão parcial de meros MAA e MAA-Na⁺ não cristalizáveis das estruturas iniciais. A espessura média das lamelas dos cristais primários de PE

após o recozimento corresponde à distância média entre os grupos MAA, isto é, ~ 5nm (~ 20 etilenos). Esse mesmo fenômeno ocorre nas micelas franjadas dos cristais secundários, nos quais há espessamento, até atingir a mesma temperatura de fusão dos cristais primários.

O recozimento hidrotérmico a 70°C incha e plastifica os clusters iônicos como resultado da absorção de moléculas de água. Isto aumenta o número de segmentos de PE dentro dos agregados iônicos, pela incorporação de segmentos ligados a meros MAA e MAA/Na⁺ provenientes da região amorfa circundante e do desmonte de alguns cristais micelares secundários. O ionômero semicristalino E/MAA-Na⁺ apresenta cristais com maior ordem estrutural devido à diminuição das forças iônicas entre os agregados, o que facilita a movimentação molecular dos segmentos de cadeia de PE. A facilidade para o reordenamento permite a recristalização em estado sólido imediatamente após superar a temperatura de transição vítrea dos clusters iônicos.

5 CONCLUSÕES

Foram estudadas as modificações morfológicas em estado sólido do ionômero do copolímero aleatório Etileno – Ácido Metacrílico, parcialmente neutralizado com íons de Sódio (E/MAA-Na⁺), antes e depois de realizar tratamentos térmicos de recozimento a seco e úmido. As análises iniciais revelaram a presença de cristais de polietileno com alto grau de imperfeição estrutural, resultado da barreira energética à cristalização imposta pela energia eletroestática dos agregados iônicos, o que promove a incorporação de grupos não cristalizáveis dentro das lamelas.

Os estudos termo-ópticos via q-MOLP revelaram o aperfeiçoamento estrutural durante o aquecimento após superar a temperatura do ubíquo pico endotérmico em baixa temperatura. Esse comportamento foi registrado até temperaturas bem acima do início do pico endotérmico em alta temperatura. Segundo as análises do comportamento calorimétrico, isto é devido à reorganização dos cristais imperfeitos e à cristalização de segmentos de cadeia de polietileno da região amorfa.

Por meio do denominado Tratamento Hidrotérmico conseguiu-se separar a temperatura de relaxação dos agregados iônicos e a temperatura de movimentação molecular nos cristais de polietileno. Com o aumento da quantidade de água absorvida diminuiu tanto a quantidade de segmentos de polietileno disponíveis para a cristalização, quanto a energia requerida para sua movimentação, o que resultou em cristais com maior ordem estrutural, porém em menor proporção.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estabelecer a morfologia dos cristais primários e secundários após os tratamentos térmicos de recozimento e também a possível epitaxia dos cristais secundários sobre os primários.

Determinar quantitativamente os fatores que diminuem a entalpia do pico endotérmico em baixa temperatura, após submeter os ionômeros semicristalinos a Tratamentos Hidrotérmicos.

Realizar estudos de relaxação em filmes finos de ionômeros semicristalinos.

O Sistema de quantificação do comportamento termo-óptico por Microscopia Óptica de luz Polarizada se apresenta como uma poderosa ferramenta para avaliação estrutural, principalmente para polímeros com baixa fração cristalina, assim se recomenda a realização de mais estudos deste tipo em copolímeros.

Estabelecer a viabilidade operacional de dispositivos de tratamentos térmicos para peças de injeção que requeiram alta estabilidade dimensional.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Eisenberg and M. Rinaudo, "Polyelectrolytes and Ionomers," *Polym. Bull.*, vol. 24, pp. 671, 672, 1990.
- [2] M. R. Tant, K. A. Mauritz, and G. L. Wilkes, *Ionomers*, First. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.
- [3] P. Antony and S. K. De, "Ionic thermoplastic elastomers: a review," *J. Macromol. Sci. Part C*, vol. 41, no. 1–2, pp. 41–77, Apr. 2001.
- [4] R. C. Scogna and R. A. Register, "Yielding in ethylene/methacrylic acid ionomers," *Polymer (Guildf)*., vol. 50, no. 2, pp. 585–590, Jan. 2009.
- [5] R. C. Scogna and R. A. Register, "Plastic deformation of ethylene/methacrylic acid copolymers and ionomers," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 47, no. 16, pp. 1588–1598, Aug. 2009.
- [6] M. Hara and J. A. Sauer, "Mechanical Properties of Ionomers," *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.*, vol. 34, no. 3, pp. 325–373, Aug. 1994.
- [7] S. J. Kalista, T. C. Ward, and Z. Oyetunji, "Self-Healing of Poly(Ethylene-co-Methacrylic Acid) Copolymers Following Projectile Puncture," *Mech. Adv. Mater. Struct.*, vol. 14, no. 5, pp. 391–397, Jun. 2007.
- [8] S. J. Kalista, J. R. Pflug, and R. J. Varley, "Effect of ionic content on ballistic self-healing in EMAA copolymers and ionomers," *Polym. Chem.*, vol. 4, no. 18, p. 4910, 2013.
- [9] L. Lu and G. Li, "One-Way Multishape-Memory Effect and Tunable Two-Way Shape Memory Effect of Ionomer Poly(ethylene- co -methacrylic acid)," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 23, pp. 14812–14823, Jun. 2016.
- [10] L. Zhang, N. R. Brostowitz, K. A. Cavicchi, and R. A. Weiss, "Perspective: Ionomer Research and Applications," *Macromol. React. Eng.*, vol. 8, no. 2, pp. 81–99, Feb. 2014.
- [11] I. Capek, "Nature and properties of ionomer assemblies. II," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 118, no. 1–3, pp. 73–112, Dec. 2005.
- [12] C. F. Buitrago *et al.*, "Room Temperature Morphologies of Precise Acid-

- and Ion-Containing Polyethylenes,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 22, pp. 9003–9012, Nov. 2013.
- [13] C. F. Buitrago, T. M. Alam, K. L. Opper, B. S. Aitken, K. B. Wagener, and K. I. Winey, “Morphological Trends in Precise Acid- and Ion-Containing Polyethylenes at Elevated Temperature,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 22, pp. 8995–9002, Nov. 2013.
- [14] C. L. Marx and S. L. Cooper, “The crystallinity of ionomers,” *J. Macromol. Sci. Part B*, vol. 9, no. 1, pp. 19–33, Jan. 1974.
- [15] K. Tadano, E. Hirasawa, H. Yamamoto, and S. Yano, “Order-disorder transition of ionic clusters in ionomers,” *Macromolecules*, vol. 22, no. 1, pp. 226–233, Jan. 1989.
- [16] Y.-L. Loo, K. Wakabayashi, Y. E. Huang, R. A. Register, and B. S. Hsiao, “Thin crystal melting produces the low-temperature endotherm in ethylene/methacrylic acid ionomers,” *Polymer (Guildf)*, vol. 46, no. 14, pp. 5118–5124, Jun. 2005.
- [17] K. Wakabayashi and R. A. Register, “Morphological Origin of the Multistep Relaxation Behavior in Semicrystalline Ethylene/Methacrylic Acid Ionomers,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 3, pp. 1079–1086, Feb. 2006.
- [18] A. Eisenberg, B. Hird, and R. B. Moore, “A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers,” *Macromolecules*, vol. 23, no. 18, pp. 4098–4107, Sep. 1990.
- [19] S. Kutsumizu, H. Hara, and S. Schlick, “Self-Assembling of Ethylene - Methacrylic Acid Ionomers in Aqueous Solutions and as Swollen Membranes , from ESR Spectra of Amphiphilic Spin Probes . 1 . Structure of Aggregates and Effect of Ionomer Concentration,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 8, pp. 2320–2328, 1997.
- [20] S. Kutsumizu, M. Goto, S. Yano, and S. Schlick, “Structure and Dynamics of Ionic Aggregates in Ethylene Ionomers and Their Effect on Polymer Dynamics: A Study by Small-Angle X-ray Scattering and Electron Spin Resonance Spectroscopy,” *Macromolecules*, vol. 35, no. 16, pp. 6298–6305, Jul. 2002.

- [21] S. Kutsumizu, M. Goto, and S. Yano, "Electron Spin Resonance Studies on Sodium-Neutralized Ethylene Ionomers: Microphase-Separated Structure and Thermal Behaviors," *Macromolecules*, vol. 37, no. 13, pp. 4821–4829, Jun. 2004.
- [22] S. Kutsumizu and S. Schlick, "Structure and dynamics of ionic aggregates in ethylene ionomer membranes: recent electron spin resonance (ESR) studies," *J. Mol. Struct.*, vol. 739, no. 1–3, pp. 191–198, Apr. 2005.
- [23] S. Kutsumizu, N. Nagao, K. Tadano, H. Tachino, E. Hirasawa, and S. Yano, "Effects of water sorption on the structure and properties of ethylene ionomers," *Macromolecules*, vol. 25, no. 25, pp. 6829–6835, Dec. 1992.
- [24] S. Yano, K. Tadano, N. Nagao, S. Kutsumizu, H. Tachino, and E. Hirasawa, "Dielectric relaxation studies on water absorption of ethylene ionomers," *Macromolecules*, vol. 25, no. 26, pp. 7168–7171, Dec. 1992.
- [25] H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumizu, and S. Yano, "Water absorption effects on the thermal transition and stiffness of ethylene ionomers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 55, no. 1, pp. 131–138, Jan. 1995.
- [26] Z. Zhang, C. Liu, X. Cao, J.-H. H. Wang, Q. Chen, and R. H. Colby, "Morphological Evolution of Ionomer/Plasticizer Mixtures during a Transition from Ionomer to Polyelectrolyte," *Macromolecules*, vol. 50, no. 3, pp. 963–971, Feb. 2017.
- [27] R. Longworth and D. J. Vaughan, "Physical Structure of Ionomers," *Nature*, vol. 218, no. 5136, pp. 85–87, Apr. 1968.
- [28] A. Eisenberg, "Clustering of Ions in Organic Polymers. A Theoretical Approach," *Macromolecules*, vol. 3, no. 2, pp. 147–154, Mar. 1970.
- [29] Y. Rui and B. P. Grady, "Long-time crystallization kinetics in zinc-neutralized ethylene–methacrylic acid ionomers," *Thermochim. Acta*, vol. 565, pp. 183–193, Aug. 2013.
- [30] A. K. Ray, "Effects of chemical constituents on crystalline properties of ethylene ionomers," *J. Therm. Anal.*, vol. 46, no. 6, pp. 1527–1539, Jun. 1996.
- [31] X. Zeng, H. Yamane, T. Masaoki, and T. Masuda, "Structure and

- properties of ionomers based on Ethylene-co-Methacrylic acid copolymer, Effects of Thermal History," *Mater. Sci. Res. Int.*, vol. 5, no. 1, pp. 33–37, 1999.
- [32] M. Kohzaki, Y. Tsujita, A. Takizawa, and T. Kinoshita, "The crystallization and formation of cluster of ethylene ionomer during physical aging," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 7, pp. 2393–2402, May 1987.
- [33] B. P. Grady, J. A. Floyd, W. B. Genetti, P. Vanhoorne, and R. A. Register, "X-ray absorption spectroscopy studies of zinc-neutralized ethylene-methacrylic acid ionomers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 40, no. 2, pp. 283–288, Jan. 1999.
- [34] D. J. Yarusso and S. L. Cooper, "Microstructure of ionomers: interpretation of small-angle x-ray scattering data," *Macromolecules*, vol. 16, no. 12, pp. 1871–1880, Dec. 1983.
- [35] D. J. Quiram, R. a Register, and A. J. Ryan, "Crystallization and Ionic Associations in Semicrystalline Ionomers," *Macromolecules*, vol. 31, no. 4, pp. 1432–1435, Feb. 1998.
- [36] Y. Tsujita, M. Yasuda, M. Takei, T. Kinoshita, A. Takizawa, and H. Yoshimizu, "Structure of Ionic Aggregates of Ionomers. 1. Variation in the Structure of Ionic Aggregates with Different Acid Content and Degree of Neutralization of Ethylene and Styrene Ionomers," *Macromolecules*, vol. 34, no. 7, pp. 2220–2224, Mar. 2001.
- [37] W. Y. Hsu and T. D. Gierke, "Elastic Theory for Ionic Clustering in Perfluorinated Ionomerst," *Macromolecules*, vol. 15, pp. 101–105, 1982.
- [38] T. D. Gierke, G. E. Munn, and F. C. Wilson, "The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 19, no. 11, pp. 1687–1704, Nov. 1981.
- [39] R. Haynes, *Optical Microscopy of Materials*, First. Boston, MA: Springer US, 1984.
- [40] I. M. Ward, *Structure and Properties of Oriented Polymers*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997.
- [41] P. Van Der Heijden, F. Bouzenad, and O. Diat, "Birefringence study of

- drawn Nafion films,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 15, pp. 2857–2870, Aug. 2004.
- [42] P. C. Van Der Heijden, L. Rubatat, and O. Diat, “Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scales,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 14, pp. 5327–5336, 2004.
- [43] P. C. Van Der Heijden and O. Diat, “Coupled analysis between X-ray scattering and birefringence on an ionomer film,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 238, no. 1–4, pp. 43–49, 2005.
- [44] L. Zhang, “MECHANO-OPTICAL BEHAVIORS OF IONOMERS,” 2015.
- [45] T. Kajiyama, R. S. Stein, and W. J. MacKnight, “Birefringence Studies of the Relaxation of Ethylene-Methacrylic Acid Copolymers and Their Salts,” *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 11, pp. 4361–4367, Oct. 1970.
- [46] C. P. Subramaniam, “Morphology, Crystallization and Melting Behaviors of Random Copolymers of Ethylene with 1-Butene, 1-Pentene and 1-Hexene,” Virginia Polytechnic Institute & State University, 1999.
- [47] P. J. Flory, “Theory of crystallization in copolymers,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, no. 848, p. 848, 1955.
- [48] H. Adidharma and M. Radosz, “Inclusion and Exclusion Approximations of Copolymer Solids Applied to Calculation of Solid–Liquid Transitions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 1774–1779, Apr. 2002.
- [49] I. C. Sanchez and R. K. Eby, “Thermodynamics and Crystallization of Random Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 8, no. 5, pp. 638–641, Sep. 1975.
- [50] L. Lu, R. G. Alamo, and L. Mandelkern, “Lamellar Thickness Distribution in Linear Polyethylene and Ethylene Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 27, no. 22, pp. 6571–6576, Oct. 1994.
- [51] G. W. . Höhne, “Another approach to the Gibbs–Thomson equation and the melting point of polymers and oligomers,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 43, no. 17, pp. 4689–4698, Aug. 2002.
- [52] D. Skoog, J. Holler, and S. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, Sixth. Belmont: David Harris, 2007.

- [53] E. Hecht, *Óptica*, Segunda. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- [54] M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica, Eletromagnetismo*, Oitava. São Paulo: Edgar Blucher, 2011.
- [55] G. H. Meeten, Ed., *OPTICAL PROPERTIES OF POLYMERS*, First Edit. London: Elsevier Science Publishers LTD, 1986.
- [56] P. J. Reynolds, "A Surlyn ® Ionomer as a Self-Healing and Self-Sensing Composite," University of Birmingham, 2012.
- [57] "DuPont Surlyn PC2000 datasheet." E.I. du Pont de Nemours and Company, Inc, pp. 1–3, 2012.
- [58] J. Berl, A. Santos, A. Lucas, and S. Canevarolo, "Quantitative characterization of polymer crystallization via instrumented polarized light optical microscopy." Polymer Processing Society, Tel Aviv, 2014.
- [59] R. J. Goddard, B. P. Grady, and S. L. Cooper, "The Room Temperature Annealing Peak in Ionomers: Ionic Crystallites or Water Absorption?," *Macromolecules*, vol. 27, no. 7, pp. 1710–1719, Mar. 1994.
- [60] S. Kutsumizu *et al.*, "Investigation of Microphase Separation and Thermal Properties of Noncrystalline Ethylene Ionomers. 2. IR, DSC, and Dielectric Characterization," *Macromolecules*, vol. 33, no. 24, pp. 9044–9053, Nov. 2000.
- [61] Y. Miwa, T. Kondo, and S. Kutsumizu, "Subnanoscopic Mapping of Glass Transition Temperature around Ionic Multiplets in Sodium-Neutralized Poly(ethylene- random -methacrylic acid) Ionomer," *Macromolecules*, vol. 46, no. 13, pp. 5232–5237, Jul. 2013.
- [62] M. Y. Keating and E. F. McCord, "Evaluation of the comonomer distribution in ethylene copolymers using DSC fractionation," *Thermochim. Acta*, vol. 243, no. 2, pp. 129–145, Sep. 1994.
- [63] L. A. Bicalho, J. M. J. da Silva, J. A. Covas, and S. V. Canevarolo, "Real-time thermo-optical analysis of polymer samples by quantitative polarized optical microscopy," *J. Therm. Anal. Calorim.*, Sep. 2017.
- [64] K. Matsui *et al.*, "Influence of Branch Incorporation into the Lamella Crystal on the Crystallization Behavior of Polyethylene with Precisely

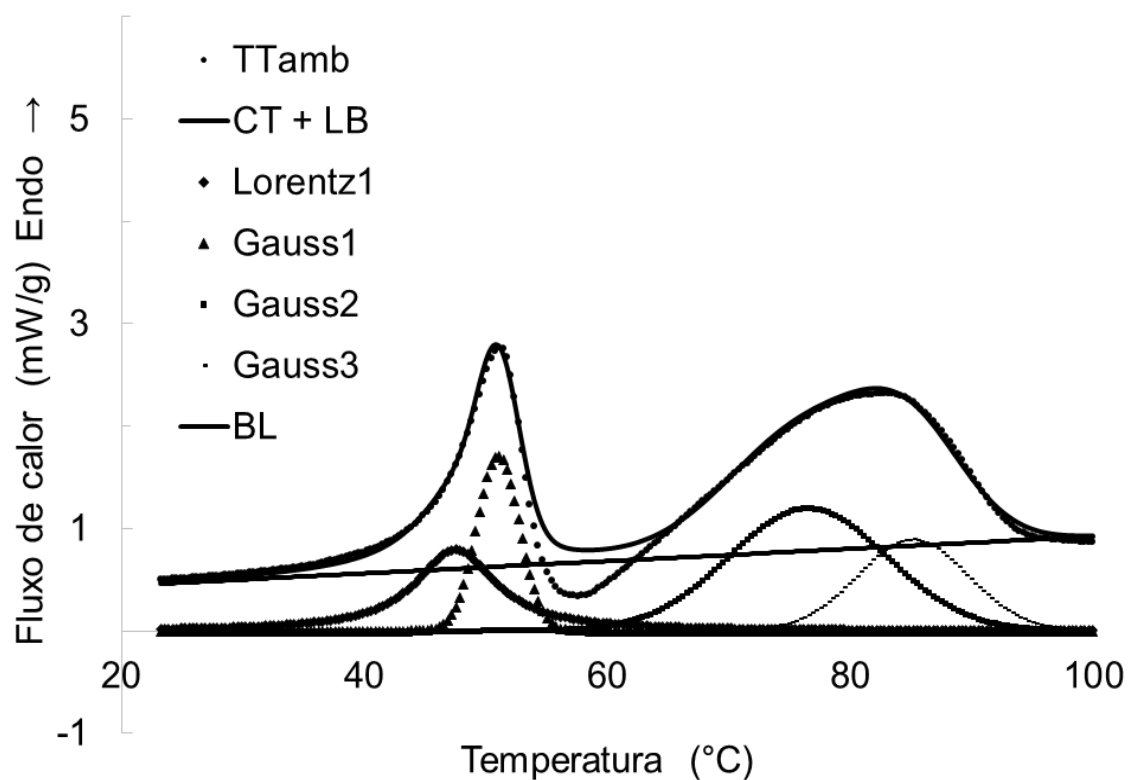
- Spaced Branches,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 11, pp. 4438–4446, Jun. 2013.
- [65] Y. Tsujita, K. Shibayama, A. Takizawa, T. Kinoshita, and I. Uematsu, “Thermal properties of ethylene ionomers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 4, pp. 1307–1314, Mar. 1987.
- [66] M. W. Spencer, M. D. Wetzel, C. Troeltzsch, and D. R. Paul, “Effects of acid neutralization on the properties of K⁺ and Na⁺poly(ethylene-co-methacrylic acid) ionomers,” *Polymer (Guildf)*., vol. 53, no. 2, pp. 569–580, Jan. 2012.
- [67] H. Tachino, H. Hara, E. Hirasawa, S. Kutsumizu, K. Tadano, and S. Yano, “Dynamic mechanical relaxations of ethylene ionomers,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 4, pp. 752–757, Jul. 1993.
- [68] K. Wakabayashi and R. A. Register, “Micromechanical interpretation of the modulus of ethylene–(meth)acrylic acid copolymers,” *Polymer (Guildf)*., vol. 46, no. 20, pp. 8838–8845, Sep. 2005.

APÊNDICE A

Nas tabelas se apresentam os parâmetros usados nas Equações 3.1 e 3.2, depois de cada recozimento. Nos gráficos são mostradas todas as curvas de deconvolução, a curva total e a curva real de DSC.

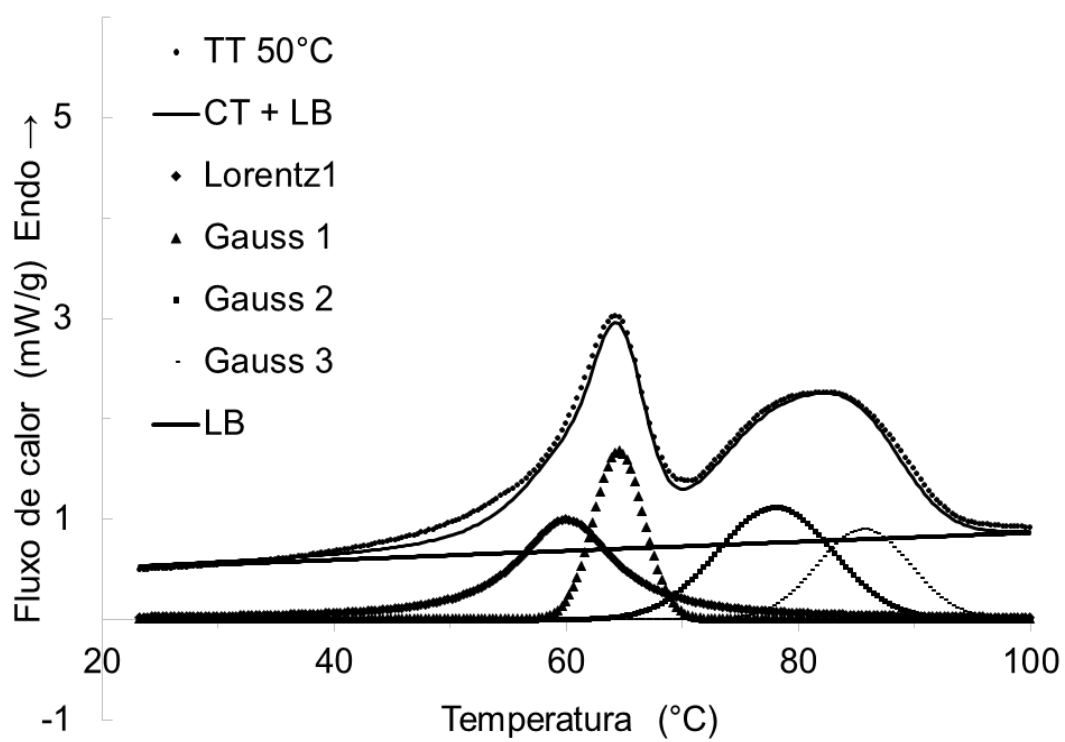
Recozimento a temperatura ambiente por duas semanas

	Lorentz1	Gauss1	Gauss2	Gauss3	Curva Total CT
$\Delta H(\text{J/g})$	10,0	7,5	19,5	10,0	47,0
W	8,0	3,5	13,0	9,0	
Tp(°C)	47,5	51,0	76,5	85,0	



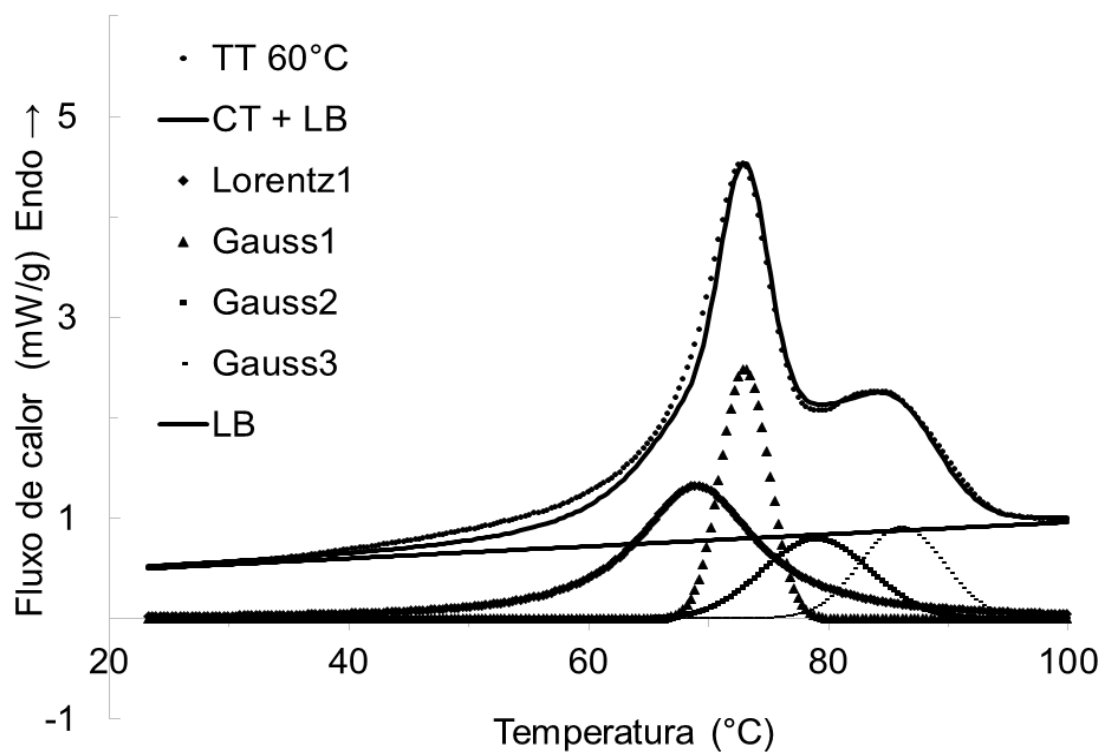
Recozimento seco a 50°C

	Lorentz1	Gauss1	Gauss2	Gauss3	Curva total CT
ΔH (J/g)	15,5	9,0	14,0	9,0	47,5
W	10,0	4,3	10,0	8,0	
Tp (°C)	60,0	64,5	78,0	85,5	



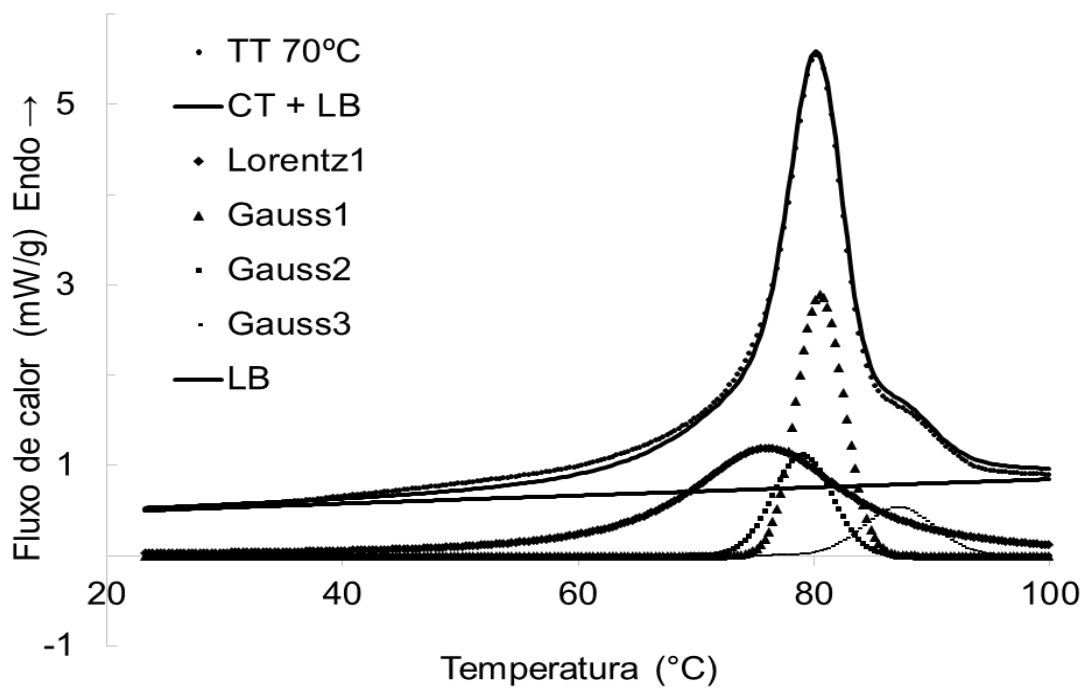
Recozimento seco a 60°C

	Lorentz1	Gauss1	Gauss2	Gauss3	Curva total CT
$\Delta H(\text{J/g})$	25,0	12,5	9,0	8,0	54,5
W	12,0	4,0	9,0	7,0	
Tp(°C)	69,0	73,0	79,0	86,0	



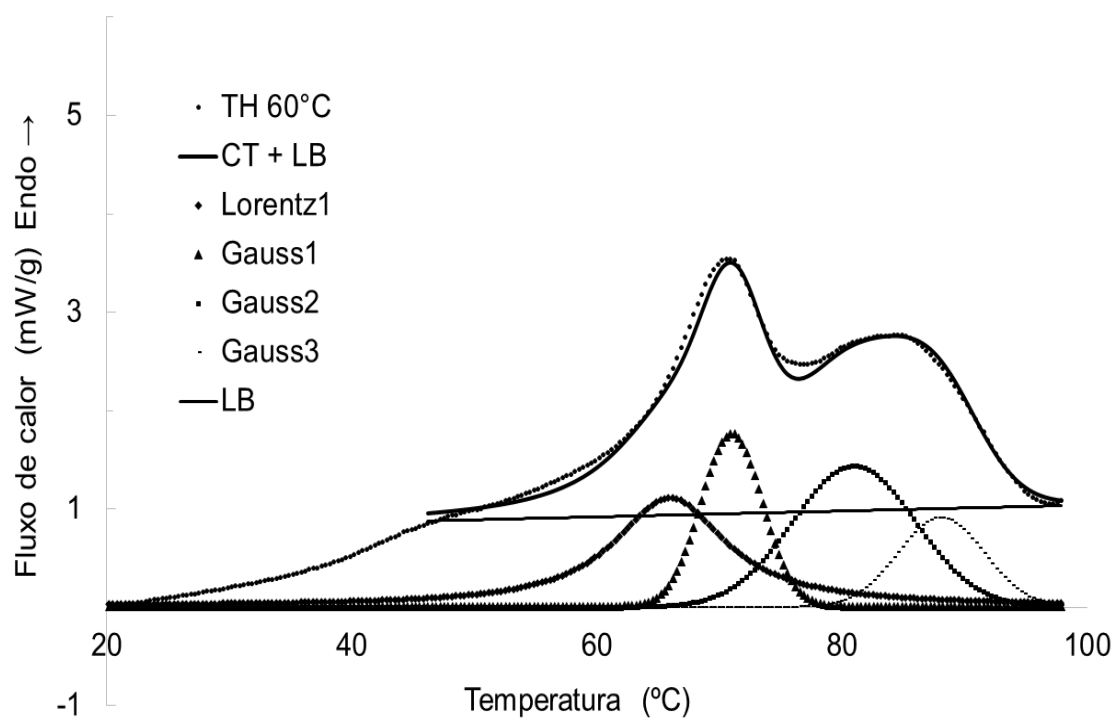
Recozimento seco a 70°C

	Lorentz1	Gauss1	Gauss2	Gauss3	Curva total CT
$\Delta H(\text{J/g})$	30,0	14,5	7,0	4,0	55,5
W	16,0	4,0	5,0	6,0	
Tp(°C)	76,0	80,5	79,0	87,0	



Tratamiento Hidrotérmico 60°C

	Lorentz1	Gauss1	Gauss2	Gauss3	Curva total CT
$\Delta H(\text{J/g})$	19,0	11,0	18,0	8,0	56,0
w	11,0	5,0	10,00	7,00	
$T_p(^{\circ}\text{C})$	66,0	71,0	81,0	88,0	



Tratamento Hidrotérmico 70°C

	Lorentz1	Gauss1	Gauss2	Gauss3	Curva total CT
$\Delta H(\text{J/g})$	20,0	11,0	16,00	7,00	54,00
W	16,0	4,5	9,00	7,00	
Tp(°C)	74,0	78,5	81,00	88,00	

